

# La sorption thermochimique : Une solution pour le transport sous température contrôlée

## The Thermochemical Sorption: A Solution for the Temperature-controlled Transport

Abbes KACIMI<sup>1</sup>, Aleix PUBILL<sup>1</sup>, David TADIOTTO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sofrigam, Rueil-Malmaison, France, abbes.kacimi@sofrigam.com

<sup>2</sup> Sofrigam, Pia, France, aleix.pubill@sofrigam.com

<sup>3</sup> Coldway Technologies, Sofrigam Group, France, david.tadiotto@coldway.com

**RÉSUMÉ.** Le stockage thermochimique basé sur un procédé à sorption chimique solide-gaz est utilisé dans les conteneurs isothermes de transport sous température contrôlée. Le principe repose sur le couplage, via une phase gazeuse, d'un changement d'état liquide/gaz d'un fluide naturel (l'ammoniac) et d'une réaction renversable entre ce dernier et un solide réactif. Il permet ainsi une production différée et régulée de froid offrant une autonomie au conteneur pendant le transport. Cet article présente le principe de la sorption solide/gaz et les résultats de tests de performances thermiques réalisés sur des conteneurs isothermes autonomes pour différentes plages de température. Cette solution permet de transporter les produits thermosensibles entre +2 °C et +8 °C ou entre 0 °C et +4 °C ou en dessous de -18 °C. En fonction du profil de température extérieure, de la température requise, des ouvertures de porte et de l'inertie thermique des produits, l'autonomie du conteneur varie de 8 à 48 heures.

**ABSTRACT.** The thermochemical storage based on the solid-gas sorption process is used in a temperature-controlled transport container. The principle is based on the coupling of a liquid-to-gas phase change of a natural fluid (ammonia) and a reversible reaction between this gas and a reactive solid. It allows producing a controlled refrigeration effect, offering a stand-alone solution (container) for transport maintaining the cold chain requirements. This article presents the principle of the liquid/gas sorption and the results of the thermal performance tests carried out on standalone isothermal containers for different temperature ranges. This solution allows to transport heat-sensitive products between +2 °C and +8 °C or between 0 °C and +4 °C or below -18 °C. Depending on the outdoor temperature profile, the required temperature, the door openings and the thermal inertia of the products, the autonomy of the container varies from 8 to 48 hours.

**MOTS-CLÉS.** Stockage thermochimique, sorption solide-gaz, ammoniac, conteneur isotherme, chaîne du froid, température contrôlée.

**KEYWORDS.** Thermochemical storage, solid-gas sorption, ammonia, stand-alone container, cold chain, temperature-controlled.

### 1. Introduction

L'énergie thermique est utilisée dans tous les secteurs de la vie économique et représente la plus grande part de la consommation finale d'énergie. Le stockage thermique permet de pallier au décalage temporel entre la demande énergétique et la disponibilité de la ressource, d'améliorer l'efficacité énergétique et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Il permet également d'offrir une autonomie pour le transport sous température contrôlée et de réduire les coûts de logistique requis pour le maintien de la chaîne du froid.

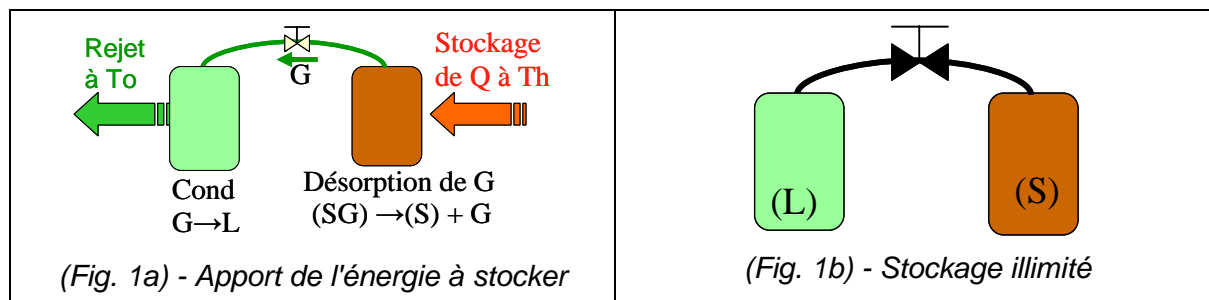
Le stockage thermique peut être envisagé en utilisant des matériaux à changement de phase (MCP) ou la chaleur de sorption d'un matériau thermochimique (MTC). Ce dernier concept est très prometteur dans ses potentialités : stockage de chaleur ou de froid à capacité élevée et de longues durées sans pertes.

## 2. Le stockage thermochimique

La sorption met en œuvre des processus physico-chimiques renversables d'absorption exothermique et de désorption endothermique d'un gaz ou d'une vapeur G sur un milieu sorbant S :  $(SG) + \text{chaleur} \leftrightarrow S+G$ . Selon la nature du milieu sorbant (liquide ou solide), on exploitera :

- La chaleur de dilution du gaz dans une solution liquide (binaire  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  ou saline  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- La chaleur de cristallisation / dissolution d'un sel dans une solution saturée (hydrates) ;
- La chaleur d'adsorption d'un gaz ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{MeOH}$ ) à la surface d'un matériau adsorbant microporeux, comme le charbon actif, la zéolithe ou le silica-gel ;
- La chaleur de réaction entre un gaz ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) et un réactif solide (hydrates, hydroxydes, ammoniacates, carbonates ou hydrures métalliques).

La mise en œuvre d'un stockage thermochimique implique alors la gestion de deux processus physico-chimiques renversables couplés massivement via la phase gazeuse : le processus d'absorption/désorption du gaz par le milieu sorbant et une évaporation/condensation de ce gaz. Ces processus ont lieu dans deux réservoirs (un condenseur/évaporateur et un réacteur) munis chacun d'échangeurs de chaleur et connectés l'un à l'autre via une vanne. Lors de la phase de stockage, l'apport de chaleur à haute température permet la désorption endothermique du gaz du sorbant. Le gaz libéré est ensuite liquéfié dans un condenseur et stocké à la température ambiante (Fig. 1a). Lorsque le sorbant est suffisamment déchargé en gaz, la vanne est fermée, séparant les deux constituants (Fig. 1b). L'énergie thermique est alors stockée sous forme de potentiel chimique dans les constituants séparés, indéfiniment dans le temps et sans perte d'énergie.

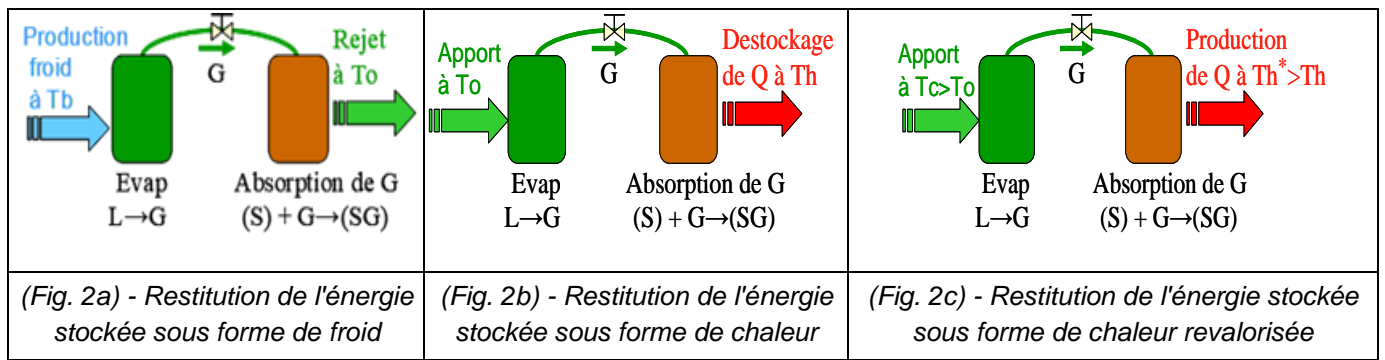


**Figure 1.** Phase de stockage thermochimique

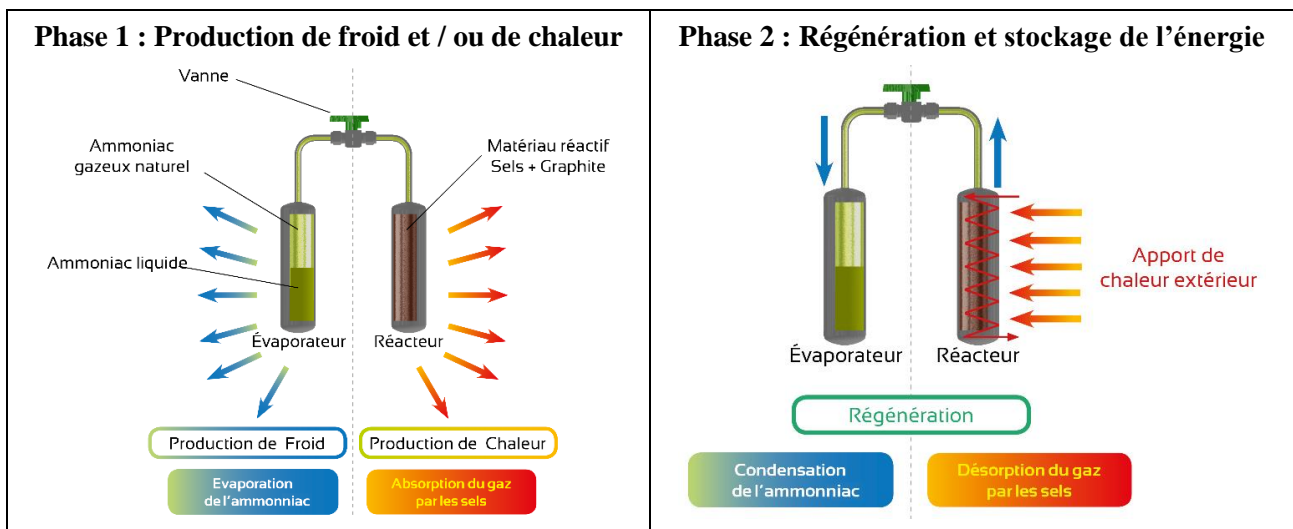
– La phase de déstockage consiste alors à faire réagir de nouveau les deux constituants séparés : un apport de chaleur à l'évaporateur (production de froid) permet par évaporation de produire du gaz qui est réabsorbé de manière exothermique par le sorbant. Selon les conditions opératoires (température d'évaporation, température ambiante), la nature du matériau sorbant (solide, liquide, variance du système) et du fluide de travail ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ...) mis en œuvre, trois applications sont envisageables lors de la phase de déstockage (Fig. 2) :

- Production de froid à l'évaporateur (Fig. 2a)
- Restitution de la chaleur précédemment stockée à  $T_h$  au réacteur également à  $T_h$  (Fig. 2b) ;
- Production au réacteur de chaleur à une température plus élevée que celle de la chaleur stockée grâce à un apport de chaleur à l'évaporateur (Fig. 2c).

C'est en ce sens que ces procédés de stockage thermiques sont qualifiés de pompes à chaleur. Le principe de fonctionnement est illustré sur la figure 3.

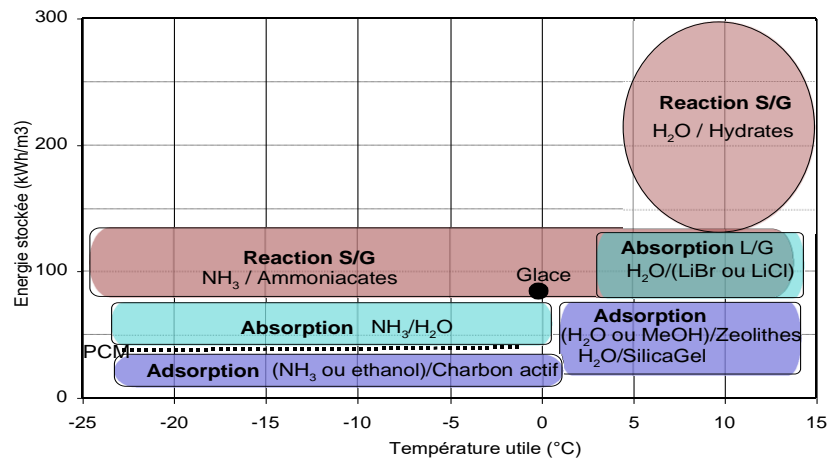


**Figure 2.** Phase de déstockage thermochimique



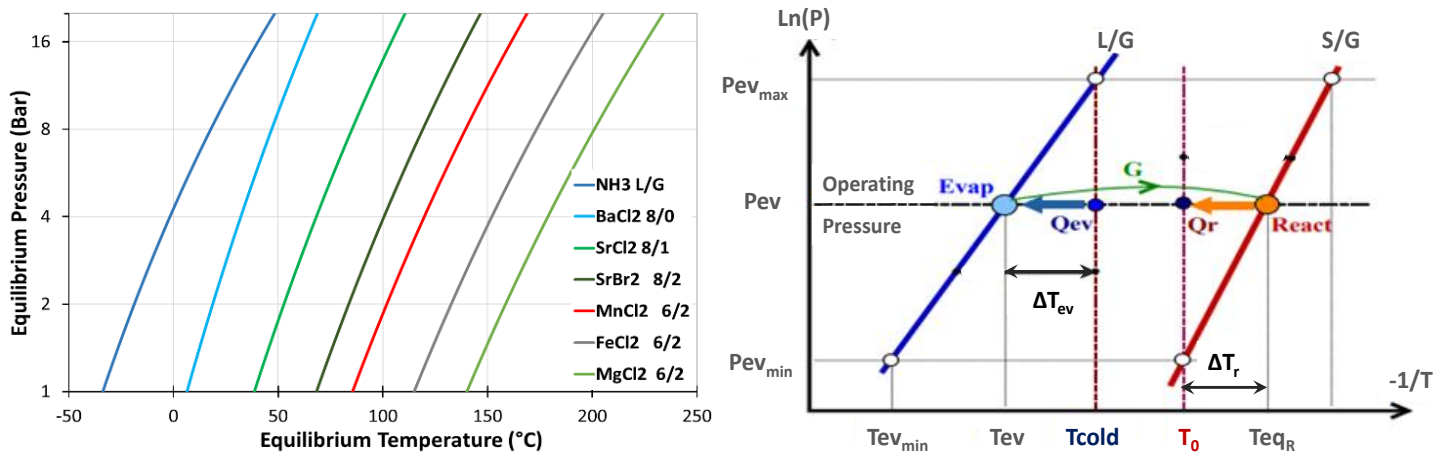
**Figure 3.** Principe de fonctionnement du système thermochimique

Le stockage thermochimique présente des capacités très importantes en regard des accumulateurs thermiques classiques. Ces capacités de stockage dépendent en grande partie de la nature des liaisons physiques ou chimiques entre le sorbant et le gaz. Par ailleurs, l'existence d'une grande variété de couple de travail sorbant/fluide permet de couvrir une très large gamme de température (de  $-50\text{ °C}$  à  $1300\text{ °C}$ ). En mode de stockage de froid (Fig. 4), les procédés thermochimiques à sorption permettent une production frigorifique différée à partir de chaleur disponible entre  $60\text{ °C}$  et  $200\text{ °C}$  avec un coefficient de performance variant de 0,25 à 0,50. Le coefficient de performance COP de tels systèmes est défini comme le rapport entre le froid produit dans l'évaporateur pendant la phase de déstockage et la chaleur consommée fournie au réacteur à  $T_h$  pendant la phase de stockage. Le COP théorique est de l'ordre de 0,50 car l'enthalpie de réaction est environ 2 fois supérieure à l'enthalpie d'évaporation de l'ammoniac. Le COP réel varie généralement entre 0,25 et 0,50 selon le sel utilisé, qui doit être adapté à l'application, selon les conditions et contraintes opératoires. L'emploi de l'ammoniac ou d'alcools permet l'obtention de froid négatif jusqu'à  $-30\text{ °C}$  avec des capacités de stockage de  $70\text{ à }150\text{ kWh.m}^{-3}$ . L'utilisation de l'eau comme fluide de travail permet d'atteindre des capacités de stockage beaucoup plus importantes de  $50\text{ à }300\text{ kWh.m}^{-3}$  mais à des températures positives adaptées aux applications de rafraîchissement solaire.



**Figure 4.** Capacité de stockage de froid pour différents types de procédés à sorption de gaz

La figure 5 montre les courbes d'équilibre monovariantes de certains sels intéressants réagissant avec l'ammoniac, pour des applications de stockage à froid. Pour une température de fonctionnement donnée appliquée à l'évaporateur, correspondant à la température cible de la chambre froide  $T_{cold}$ , et appliquée au réacteur, qui est souvent refroidi par convection avec de l'air à température ambiante  $T_0$ , les puissances thermiques résultantes mises en jeu à l'évaporateur  $Q_{ev}$  (puissance frigorifique) et au réacteur  $Q_r$  qui doit être rejetée à l'air ambiant, sont fonction de la qualité des échanges thermiques ( $K_{SEV}$  et  $K_{SR}$ ) et des écarts de température par rapport à chaque équilibre ( $\Delta T_{EV}$  et  $\Delta T_R$ ). Ces différences sont fortement corrélées aux pressions de fonctionnement du système.



**Figure 5.** Courbes d'équilibre de quelques sels ammoniacaux intéressants et conditions opératoires en phase de production de froid du système thermochimique

### 3. Application dans le transport sous température contrôlée

Le procédé thermochimique à sorption solide-gaz peut être exploité de manière pertinente pour produire du froid différé, offrant ainsi une autonomie intéressante pour le transport sous température dirigée. Comme un système thermochimique fonctionne intrinsèquement dans une phase de charge et une phase de production de chaud/froid, une fois installé sur un conteneur isotherme on obtient un conteneur auto-réfrigéré autonome. L'utilisation de  $MnCl_2/NH_3$  comme paire de travail permet une recharge du système qui peut fonctionner à moins de 200 °C du côté du réacteur, puis réfrigérer dans une gamme raisonnablement large de températures de fonctionnement. Le système peut être installé sur une caisse isotherme libre ou sur un caisson intégré dans un triporteur ou un véhicule. Offrant un froid autonome et silencieux, il est adapté aux livraisons urbaines avec des véhicules électriques.

Quelques exemples d'applications existantes utilisant la sorption d'ammoniac sont donnés sur la figure 6. Elles sont développées pour sécuriser la chaîne du froid des produits thermosensibles.



**Figure 6.** Exemples d'applications pour les conteneurs thermochimiques autonomes Coldway

## 4. Essais de qualification de performances thermiques

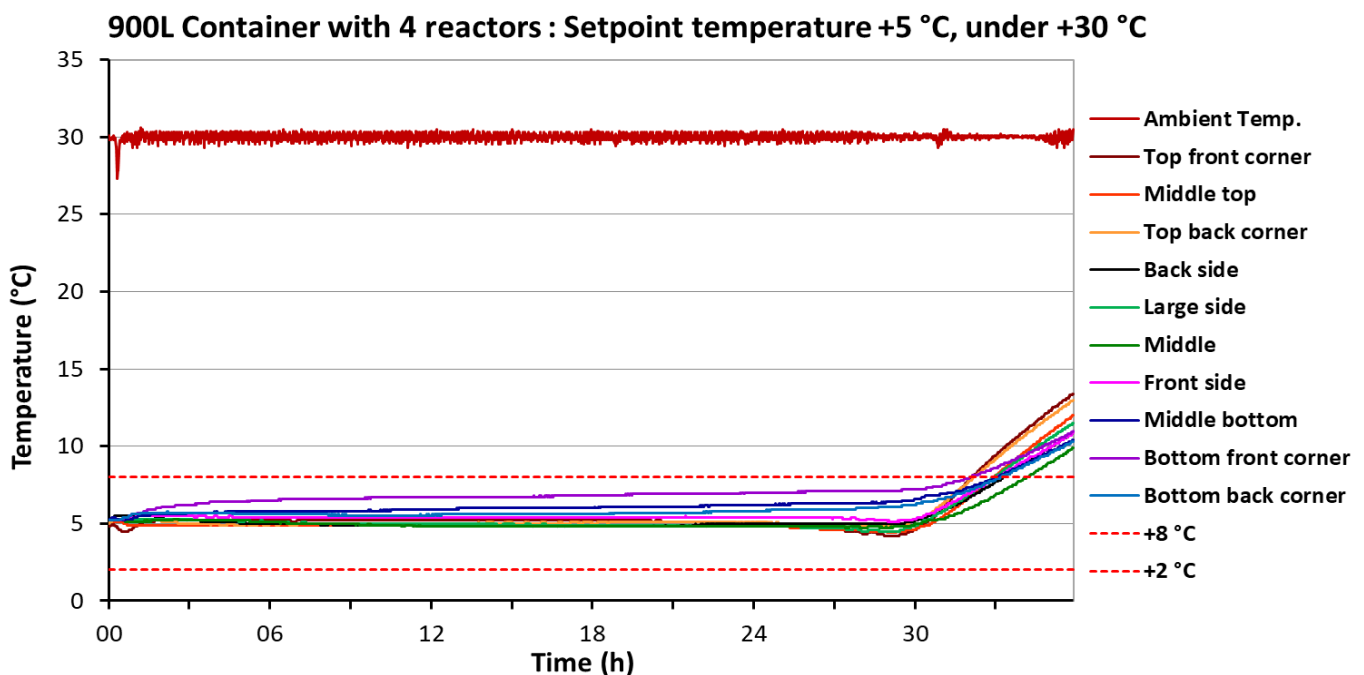
### 4.1. Essais sans ouverture de portes

Les conteneurs sont testés avec des produits pharmaceutiques standards (flacons de vaccins) et avec des blocs de tylose représentant des aliments, sous une température extérieure de  $+30\text{ °C}$ . 10 sondes sont placées sur les produits qui sont stabilisés pendant 48 h, à  $5\text{ °C}$  pour la plage  $2/8\text{ °C}$ , à  $2\text{ °C}$  pour  $0/4\text{ °C}$  et à  $-21\text{ °C}$  pour  $-18\text{ °C}$ . Avant le chargement, le conteneur est stabilisé à  $+25\text{ °C}$ . Une sonde est placée dans la chambre de test pour enregistrer la température extérieure. Le module thermochimique est démarré pendant un temps défini avant le chargement afin de refroidir le conteneur à la température du produit et l'ammoniac à sa température d'évaporation. L'énergie nécessaire à ce refroidissement représente environ  $1/3$  à  $1/2$  de l'énergie totale. Le chargement est effectué à température ambiante de  $+22\text{ °C}$ , en plaçant les produits instrumentés dans les coins et au milieu des côtés du conteneur.

#### 4.1.1. Tests effectués avec des flacons de vaccin entre $+2\text{ °C}$ et $+8\text{ °C}$ sous $+30\text{ °C}$

Des flacons vides simulant les vaccins sont utilisés pour réaliser le test, conformément à la norme NF S 99-700. La charge test totale est composée de 9216 flacons avec une masse volumique de  $130\text{ kg.m}^{-3}$ .

La consigne est fixée à  $+5\text{ °C}$  pour maintenir les produits pharmaceutiques entre  $+2\text{ °C}$  et  $+8\text{ °C}$ . Le système est démarré 30 min avant le chargement afin de refroidir le conteneur à  $+5\text{ °C}$ . La figure 7 montre le résultat du test d'un conteneur de 900 litres. Les températures internes relevées par toutes les sondes placées sur les flacons sont restées entre  $+2\text{ °C}$  et  $+8\text{ °C}$  pendant au moins 32 h.



**Figure 7.** Conteneur 900L, au moins 32 h entre  $+2\text{ °C}$  et  $+8\text{ °C}$  sous  $+30\text{ °C}$

#### 4.1.2. Tests effectués avec de la tylose entre 0 °C et +4 °C sous +30 °C

400 blocs de tylose simulant les denrées alimentaires sont utilisés pour réaliser le test, conformément à la norme ISO15502. La masse d'un bloc de tylose est de 500 g, soit une masse totale de 200 kg.

La consigne est fixée à +2 °C pour maintenir les produits entre 0 °C et +4 °C. Le système est démarré 45 min avant le chargement afin de refroidir le conteneur à +2 °C. La figure 8 montre que les températures enregistrées par les sondes intérieures restent entre 0 °C et +4 °C pendant au moins 28 h.

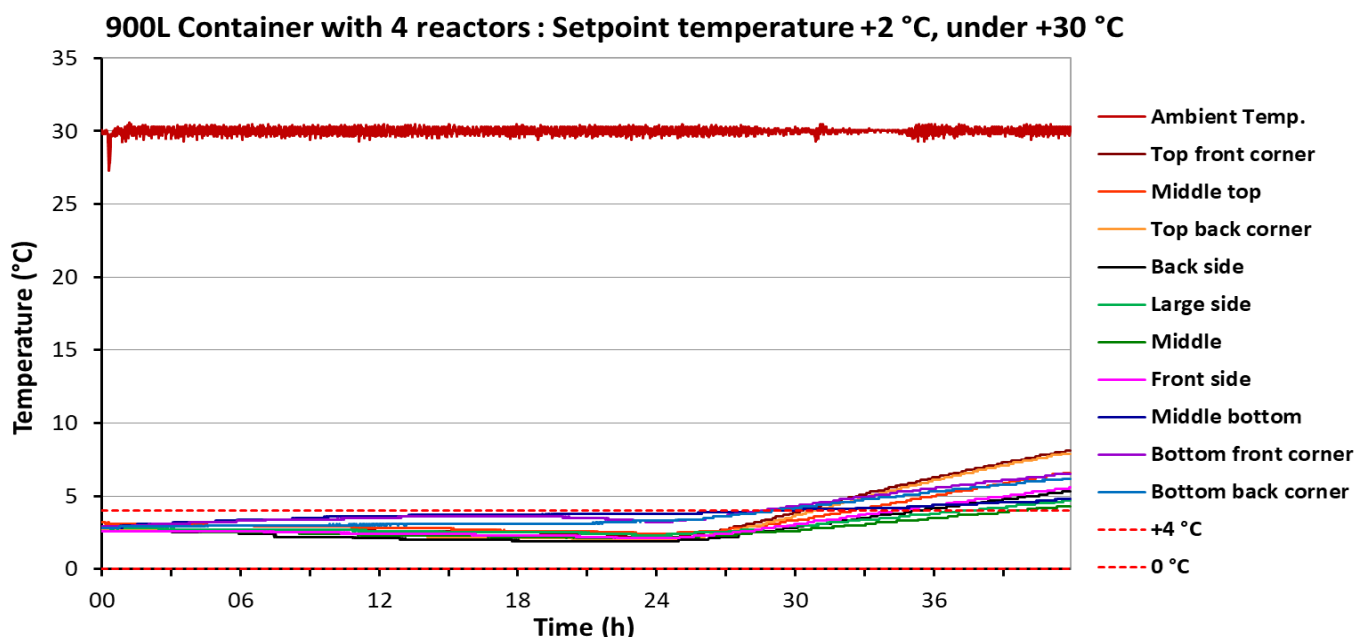


Figure 8. Conteneur 900L, au moins 28 h entre 0 °C et +4 °C sous +30 °C

#### 4.1.3. Tests effectués avec des flacons de vaccin en dessous de -18 °C sous +30 °C

Le test est réalisé avec 9216 flacons vides simulant des vaccins. La consigne est fixée à -21 °C pour maintenir les flacons de vaccins en dessous de -18 °C. Le module thermochimique est démarré 2 h 30 avant le chargement afin de refroidir le conteneur à -21 °C. La figure 9 montre que les températures enregistrées par les sondes intérieures restent inférieures à la limite de -18 °C pendant 8 h.

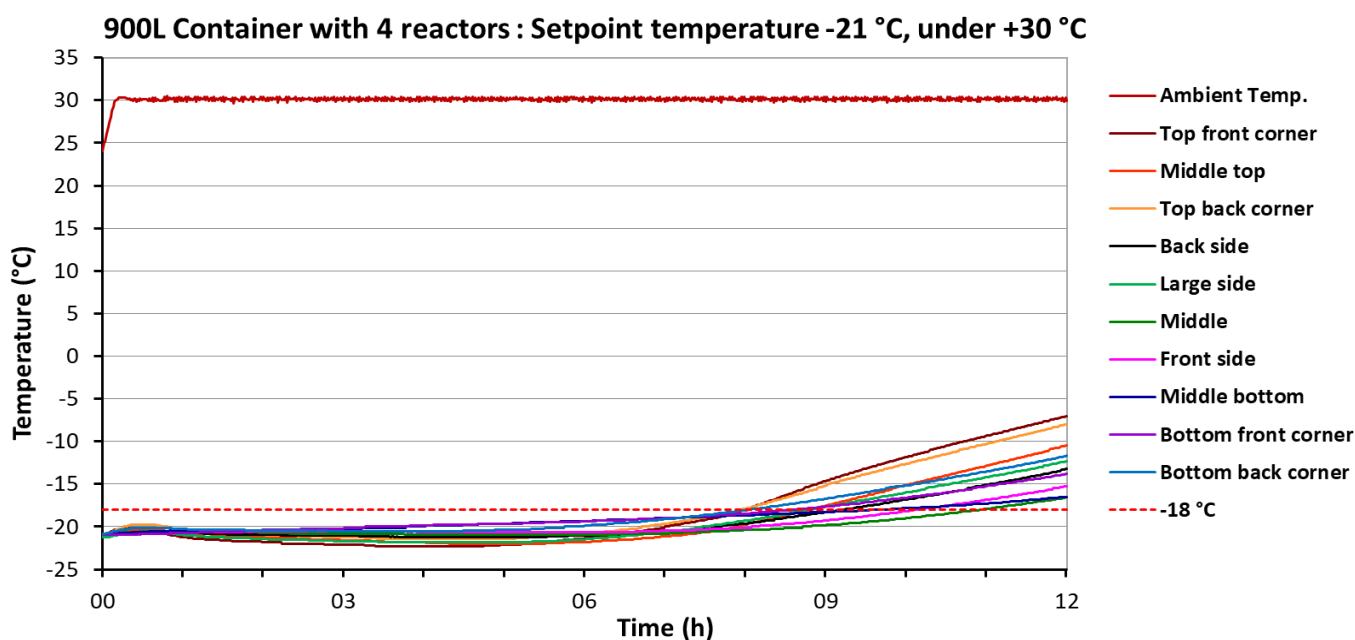


Figure 9. Conteneur 900L, 8 h en dessous de -18 °C pendant 8 h, sous +30 °C

Les performances des conteneurs équipés d'un système de sorption thermochimique dépendent du coefficient global de transfert de chaleur, de la quantité de sorbant/ $\text{NH}_3$ , de la température requise et de la température ambiante. Les performances des différents conteneurs sont données dans le tableau 1.

Conteneur	Isolant	Nombre de réacteurs	Performances pour chaque plage de température		
			+2/+8 °C	0/+4 °C	< -18 °C
96 L	PU 80 mm	2	28 h	28 h	5 h
120 L	PU 60 mm	2	24 h	24 h	5 h
370 L	PU 80 mm	4	40 h	41 h	12 h
680 L	PU 60 mm	4	19 h	20 h	X
900 L	PU 90 mm	4	32 h	29 h	8 h

Tableau 1. Performances de différents conteneurs thermochimiques

#### 4.2. Essais avec ouverture de portes

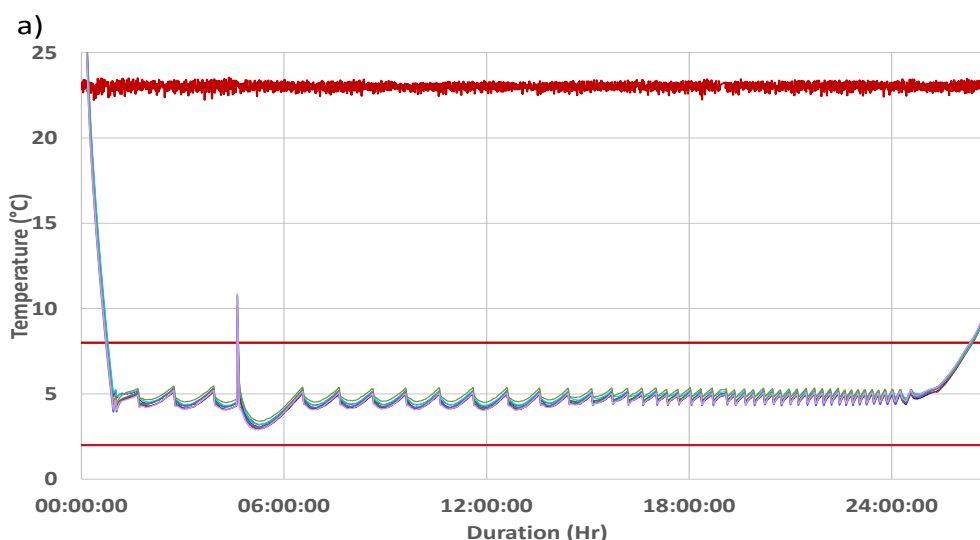
Des essais sont réalisés sur un conteneur de 600 L (C 600) avec des ouvertures de porte, sous différentes températures. Le conteneur est composé de 4 réacteurs conçus pour absorber 4,8 kg d'ammoniac pour une production de froid de 1,7 kWh. La figure 10 montre les résultats de tests réalisés pour maintenir la température intérieure du conteneur entre +2 °C et +8 °C, sous une température extérieure simulant une journée douce à +23 °C (graphique a), chaude à +32 °C (graphique b) et extrêmement chaude à 43 °C (graphique c).

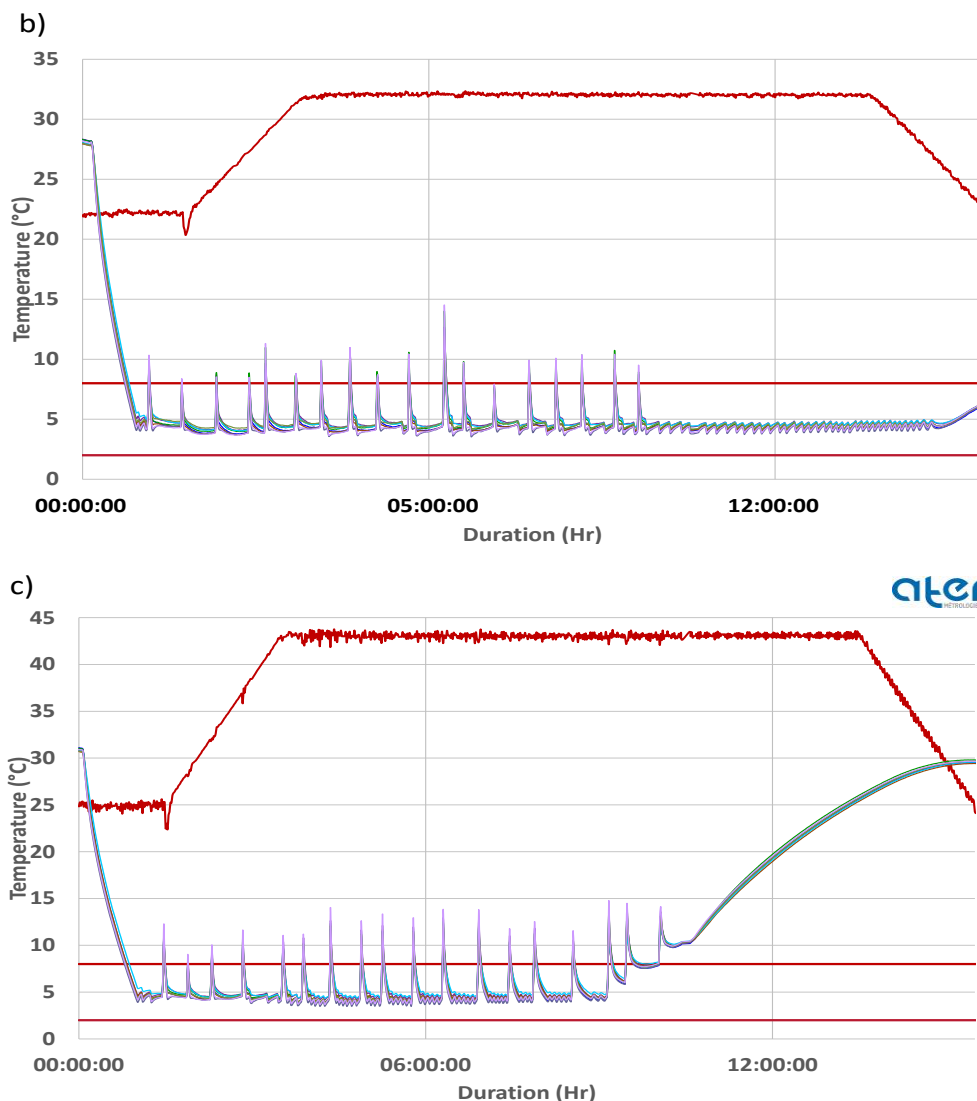
–Le premier test (graphique a) a été effectué sous +23 °C et la porte a été ouverte une seule fois pour simuler une introduction de charge unique ;

–Le deuxième test a été effectué sous une température extérieure stabilisée à +32 °C après un premier segment à +25 °C, avec 18 ouvertures de porte ;

–Le troisième test a été effectué sous une température extérieure stabilisée à +43 °C après un premier segment à +25 °C, avec 18 ouvertures de porte.

Chaque pic de température intérieure correspond à une ouverture de porte de 30 secondes environ.





**Figure 10.** Profil de température d'un C600 avec ouvertures de portes, sous 23 °C, 32 °C et 43 °C

Les résultats montrent qu'après chaque ouverture de porte d'une durée de 30 secondes à 1 minute, le système est capable de refroidir rapidement la température intérieure jusqu'à la plage autorisée.

Après 18 ouvertures de porte, le système peut maintenir la température cible dans les limites acceptées (entre +2 °C et +8 °C) :

- Pendant une journée chaude (au moins 24 h) sous une température ambiante de +35 °C.
- Pendant 9 h sous une température extérieure extrême (+43 °C).

Évidemment, la conception du système (nombre de réacteurs, quantité d'ammoniac liquide...), les températures initiale, extérieure et requise à l'intérieur du conteneur affecteront l'autonomie. Un système bien conçu permet de maintenir la température requise sous des températures externes allant de +23 °C à +43 °C.

Des conteneurs thermochimiques autonomes ont été qualifiés dans les conditions ATP (ATP, 2018) et de nouveaux tests de qualification seront réalisés afin de simplifier les critères de conformité à la réglementation (Suquet et al., 2020).

L'utilisation du chlorure de manganèse et ammoniac et une conception appropriée de système permettent un contrôle précis de la température pour répondre aux exigences des utilisateurs et des réglementations. Des températures de fonctionnement entre -20 °C et 15 °C peuvent être obtenues dans un conteneur réfrigéré tout en produisant de la chaleur utile à une température allant de 65 °C à 115 °C.



## 5. Conclusion

Le procédé thermochimique basé sur la sorption solide-gaz permet de stocker l'énergie thermique et de produire du froid de manière différée afin d'être exploitée selon le besoin.

Les conteneurs isothermes équipés de système permettent de sécuriser la chaîne du froid. Selon la taille des réacteurs, l'isolation et la température extérieure, cette solution permet de maintenir les produits thermosensibles à différentes plages de température. Ces conteneurs autonomes à température contrôlée combinent les avantages des solutions statiques équipées de plaques eutectiques ou matériaux à changement de phase (MCP) et ceux des solutions dynamiques équipées de groupes frigorifiques. Ils peuvent être facilement transportables ou intégrés dans des véhicules standards. L'utilisation de l'ammoniac comme fluide de travail offre l'avantage d'utiliser un réfrigérant naturel bien connu et permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre et l'impact sur l'environnement.

Après des décennies de travaux de recherche, cette technologie peut maintenant être intégrée dans le secteur de la logistique de la chaîne du froid, dans l'industrie, dans les secteurs du spatial et de l'automobile.

## Nomenclature

MCP : matériaux à changement de phase

MTC : matériau thermochimique

Th : Température haute (K)

Tb : Température basse (K)

To : Température ambiante (K)

Tcold : Température froide produite (K)

Qev : puissance frigorifique à l'évaporateur (W)

Qr : puissance thermique au réacteur (W)

KSEV : qualité de l'échange global de chaleur au niveau de l'évaporateur, définie par le produit du coefficient d'échange thermique et la surface d'échange ( $W.K^{-1}$ )

KSR : qualité de l'échange global de chaleur au niveau du réacteur ( $W.K^{-1}$ ), définie par le produit du coefficient d'échange thermique et la surface d'échange ( $W.K^{-1}$ )

$\Delta TEV$  : écart de température entre la température d'équilibre dans l'évaporateur et la température froide produite dans le caisson (K)

$\Delta TR$  : écart de température entre la température d'équilibre dans le réacteur et l'ambiante (K)

## Bibliographie

[KAC 19] KACIMI A., KINDBEITER F., STITOU, D., 2019. La sorption thermochimique : une solution pour le transport sous température contrôlée. *Revue générale du froid et du conditionnement d'air*. Vol. Mai/Juin 2019, 22-28.

[KAC 20] KACIMI A., KINDBEITER F., STITOU, D., 2020. The thermochemical sorption in the temperature-controlled containers. *Proceedings of the 6th IIR Conference on Sustainability and the Cold Chain*, 2020. Nantes, France, IIF/IIR, 433-439.

[PUB 22] PUBILL A., CARDINALE L., 2022. Study of the cyclability of a thermochemical refrigeration system using ammonia as refrigerant and manganese chloride as sorbent. *Proceedings of the 7th IIR Conference on Sustainability and the Cold Chain*, 2022. Newcastle, United-Kingdom, IIF/IIR.

[STI 01] STITOU D., 2013. *Habilitation à Diriger des Recherches, Transformation / Conversion / Stockage / Transport de l'énergie thermique par procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques*. Université de Perpignan Via Domitia. 333.

[OLI 01] OLIVES, R., MAURAN, S., 2001. A Highly Conductive Porous Medium for Solid-Gas Reactions: Effect of the Dispersed Phase on the Thermal Tortuosity. *Transport in Porous Media* (43), 377-394.

[REG UE 14] REGLEMENT (UE) No 517/2014 du parlement européen et du conseil du 16 avril 2014 relatif aux gaz à effet de serre fluorés et abrogeant le règlement (CE) no 842/2006.