

# LE COULIS DE GLACE

Par Osmann Sari<sup>(a,d)</sup>, Jin Hu<sup>(a,d)</sup>, Frédéric Brun<sup>(a)</sup>, Sara Eicher<sup>(a)</sup>, Paul Homsy<sup>(b)</sup> et Jean-Claude Logel<sup>(c)</sup>.

a) Institut de génie thermique de la heig-vd à Yverdon-les-Bains (Suisse).

b) Nestlé Ltd, Vevey (Suisse).

c) Axima Refrigeration (France).

d) Clean Cooling Solutions : Spin Off (organisation) de la heig-vd (Yverdon-les-Bains).

**L'Institut de génie thermique d'Yverdon-les-Bains, en partenariat avec Axima Réfrigération et Nestlé, a mis au point un nouveau fluide frigoporteur très prometteur, notamment pour la climatisation : le coulis de glace et d'hydrates de CO<sub>2</sub>. Explications**

**L**es dangers de l'impact des fluides frigorigènes synthétiques sur l'environnement ainsi que les importantes mesures de sécurité, poussent l'industrie du froid à rechercher et à s'engager dans de nouvelles voies permettant de supprimer certains gaz ou d'en diminuer les quantités dans les installations. Afin de s'affranchir des fluides frigorigènes synthétiques, les industriels recherchent sans cesse de nouvelles technologies préservant l'environnement et économies en énergies. Depuis une dizaine d'années, la réduction de la charge de fluides frigorigènes dans les installations frigorifiques et l'utilisation de fluide naturel, non inflammable et préservant l'environnement sont une priorité. Aujourd'hui, le R 744 (CO<sub>2</sub>) est utilisé comme fluide frigorigène dans des machines frigorifiques à détente directe selon deux variantes :

- ➔ Machines frigorifiques transcritiques (application COOP).
- ➔ Machines frigorifiques en cascade (application Nestlé). Dans les systèmes transcritiques, de hautes pressions de plus de 120 bar sont obtenues. En raison de ces pressions

élevées, divers éléments doivent être redimensionnés (compresseurs, échangeurs de chaleur, etc.).

Pour le cas de machines en cascade utilisant un fluide frigorigène (par exemple, l'ammoniac) pour la première cascade et le CO<sub>2</sub> pour la seconde, la sécurité de l'installation exige des machines frigorifiques additionnelles ayant pour but de refroidir le CO<sub>2</sub> évitant ainsi la montée en pression du système basse température.

Dans tous les cas, les systèmes doivent être sécurisés contre des surpressions et exempts d'eau (formation d'hydrates solides obstruant les conduites, vannes, etc.). La recherche des fuites et le comportement de l'huile de lubrification à haute température sont également rendus bien plus difficiles.

Une des solutions est l'utilisation de la technologie de refroidissement indirect. Pour des raisons réglementaires, la mise en oeuvre de solutions de substitutions aux HCFC (R 22) est rendue obligatoire d'ici à 2010 et les fluides caloporteurs à changement de phases sont des solutions qui pourraient, dans certains cas, permettre de réutiliser une partie des équipements existants en limitant le coût des travaux et surtout les coûts d'arrêt de production si les équipements dans les zones de productions pouvaient être conservés.

Aujourd'hui, deux types de production du coulis de glace existent :

- ➔ Système à germination hétérogène.
- ➔ Système à germination homogène ou spontanée.

Concernant le premier procédé, un système existe déjà et est commercialisé par l'entreprise Integral. Le prix de l'évaporateur à surface raclée pour une puissance frigorifique 10 kW est de l'ordre de 10 000 euros. Pour une puissance frigorifique de 90 kW, le prix moyen de l'évaporateur avec racleur est de 100 000 euros. Une autre particularité de cette technologie est que les générateurs à surface raclée actuellement disponibles sur le marché ont une petite puissance.

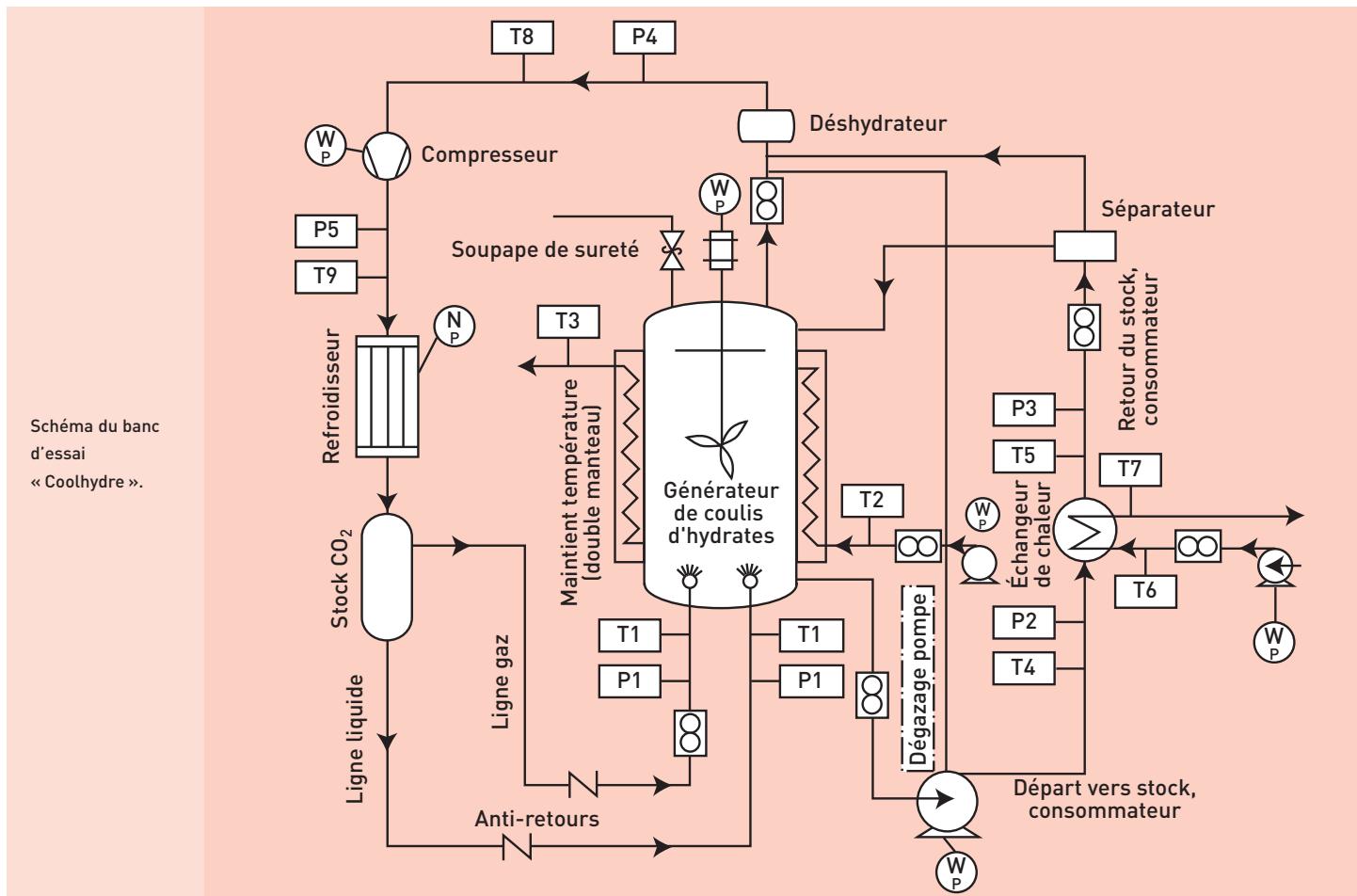
Le second procédé Coldeco consiste en l'injection directe du fluide frigorigène dans le liquide.

Par la mise en contact d'un fluide frigorigène avec une saumure (ou eau/alcool), l'évaporation du premier provoque le refroidissement du second jusqu'à la température de congélation. Il s'ensuit une formation de cristaux de glace finement dispersés dans le liquide.

## L'ESSENTIEL À RETENIR

- ➔ **En raison de contraintes écologiques, depuis une dizaine d'années, la réduction de la charge de fluide frigorigène dans les installations frigorifiques et l'utilisation de fluide naturel, non inflammable et préservant l'environnement sont une priorité.**
- ➔ **Une des solutions est l'utilisation du « coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> » et/ou du « coulis de glace et d'hydrates de CO<sub>2</sub> » comme fluides frigoporteurs (technologie du refroidissement indirect).**
- ➔ **Le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> est un frigoporteur multiphasique à grande densité énergétique pour des températures de fusion ajustables, naturel sans produits chimiques de synthèse, non polluant, non toxique et peu coûteux.**
- ➔ **La capacité énergétique des hydrates est nettement supérieure au fluide à changement de phase classique comme le coulis de glace (plus de 500 kJ/kg pour des hydrates de CO<sub>2</sub> purs contre 333 kJ/kg pour la glace).**

# ET D'HYDRATES DE CO<sub>2</sub>

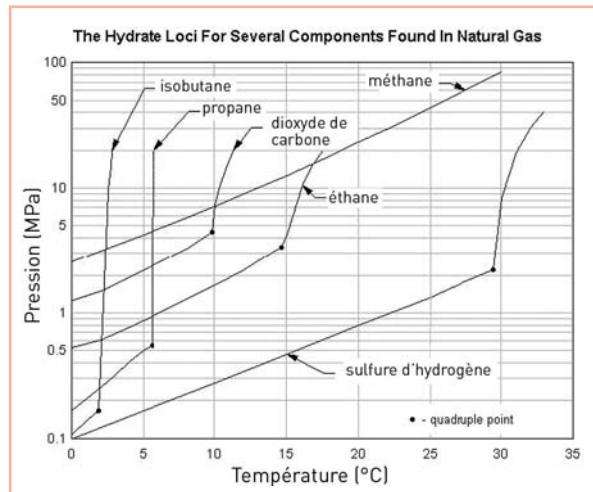


		ODP (ozone)	GWP
CO <sub>2</sub>	R744	0	1
HFC	R410a	0	1 900
	R407	0	1 600
HCFC	R22	0.055	1 500

Tableau 1 : Valeurs ODP et GWP des fluides frigorigènes  
R 744, R 410a, R 407 et R 22.

Le fluide frigorigène non miscible (phase dispersée) qui est injecté dans le liquide de saumure (la phase continue), pourrait être une alternative intéressante au niveau énergétique et efficacité.

La technologie de germination homogène ou spontanée se voit limitée par le choix du fluide frigorigène à injecter. Une des solutions est l'utilisation de R 744 (CO<sub>2</sub>). Le procédé proposé est non polluant, basé sur le CO<sub>2</sub>, un gaz inoffensif (Potentiel de la destruction de la couche d'ozone : ODP = 0 et effet de serre : GWP (100 a) = 1, voir Tableau 1).



## Caractéristiques du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>

La combinaison entre de l'eau et du CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse et sous certaines conditions de température (pression donnée dans la figure 1) permet d'obtenir des hydrates.

Figure 1 : Courbe des hydrates de différents gaz naturels.

Selon la littérature, l'enthalpie de dissociation d'un coulis constitué d'hydrates de CO<sub>2</sub> et de cristaux de glace est bien élevée à celle de la fusion de la glace seule (500 kJ/kg contre 333 kJ/kg).

La température de changement de phase du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> est ajustable et peut être appliquée pour des températures positives (2 à 6 °C), comme, par exemple, dans le domaine de la climatisation où il n'existe pas de fluide à changement de phase commercialisé. Le potentiel de ce marché est énorme, le coulis remplacerait les frigoporteurs actuels (MPG, etc.) avec tous les avantages d'un frigoporteur à changement de phase. Il serait également en compétition avec les coulis de glace pour lesquels les générateurs restent des machines complexes et coûteuses utilisant des racleurs ou des tambours.

Les hydrates de CO<sub>2</sub> sont des fluides naturels sans produits chimiques de synthèse, non polluants, non toxiques et peu coûteux.

Le procédé peut permettre de stocker de l'énergie produite en heure creuse réduisant ainsi les capacités de stockage.

#### Banc d'essais : « Coolhydre »

Dans le cadre de trois projets supportés par l'OFEN et la CTI, la heig-vd avec Axima Réfrigération comme partenaire industriel principal et Nestec Ltd comme utilisateur final, a mené trois études pour la production, le stockage et la distribution de coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>.

Un nouveau banc d'essais a été conçu et réalisé pour une pression de service de 40 bar.

L'installation est constituée d'un cristalliseur de 2 000 mm

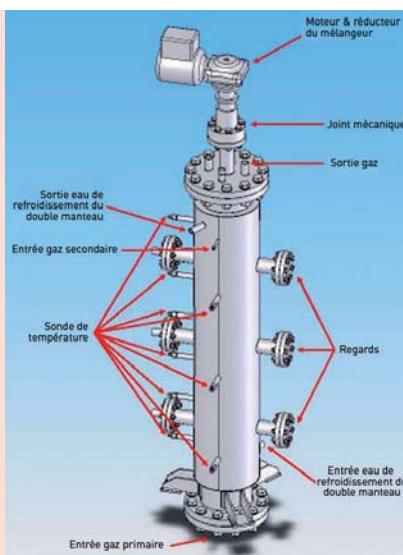


Schéma du cristalliseur.

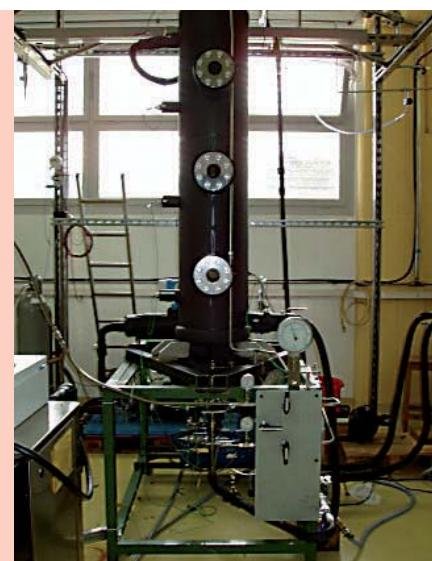
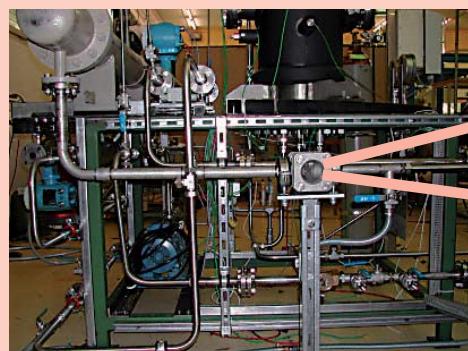
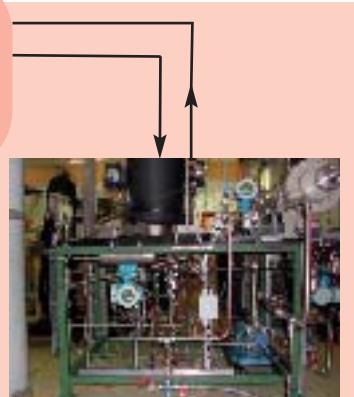


Photo du cristalliseur.



Réseau de distribution du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>.



Banc d'essais « Coolhydre » de l'IGT de la heig-vd.

Circuit complet de l'installation « Coolhydre » de l'IGT de la heig-vd.

de hauteur et de 250 mm de diamètre, d'un circuit de coulis d'hydrates, lui-même équipé d'un échangeur de chaleur et d'un circuit gaz.

Le cristallisant est un des organes de production des hydrates. C'est un réservoir de stockage qui est muni d'un mélangeur. Il est constitué d'un double manteau pour le contrôle de la température du procédé.

Les mesures de la densité online s'effectuent au moyen du système Endress Hauser type Promas 63ASo2.

La mesure de la chaleur spécifique online s'effectue au moyen d'un µDSCVII différentiel microcalorimètre de Setaram.

Les mesures de températures sont réalisées au moyen de thermocouples de type K et de PT100 de 2 mm de diamètre.

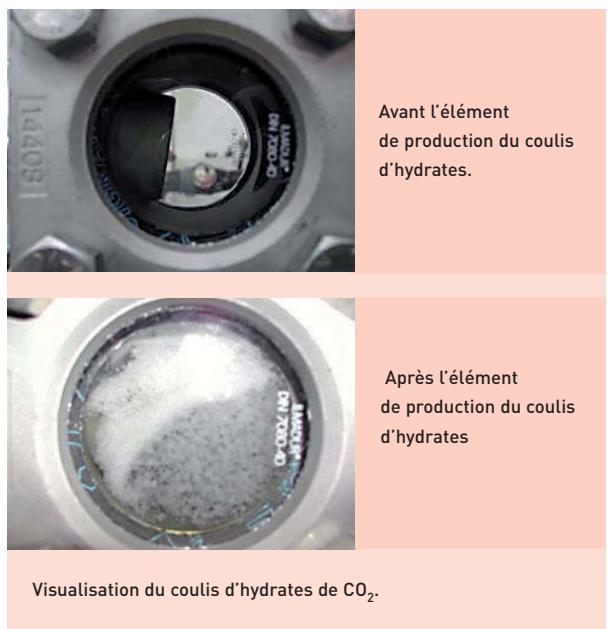
La mesure online de la corrosion est étudiée à partir du système US Corr Instruments Company.

Le générateur du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> est connecté à un convecteur d'une puissance de 5 KW installé dans une chambre isotherme de 4 x 4 x 3 mètres de dimensions, afin de consommer la production du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>.

## Résultats expérimentaux et discussions

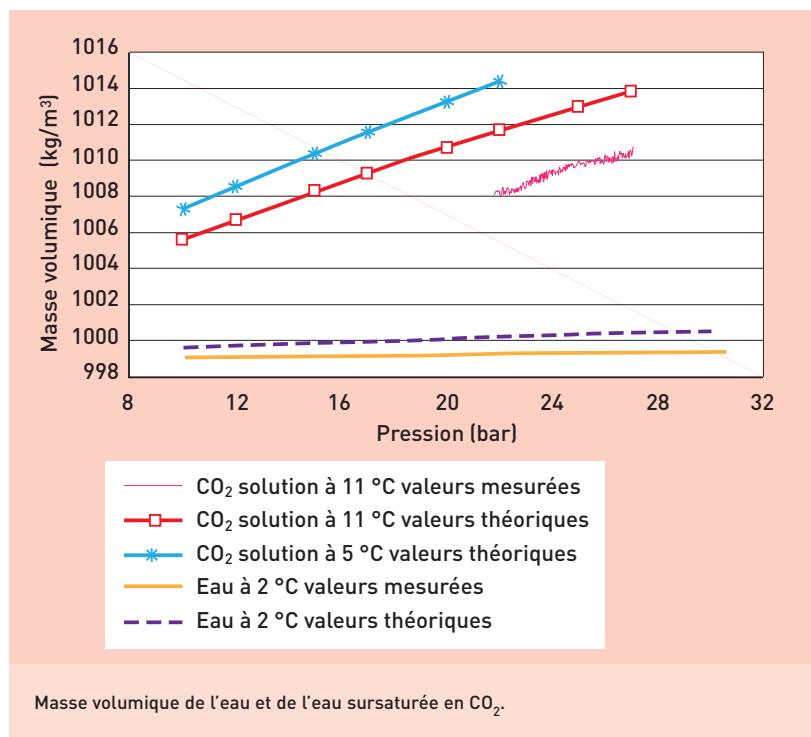
La production en continu de coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> avec une concentration massique de 10 % est validée.

Deux types de pompes fournies par Axima Réfrigération ont été testés. Le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> peut être pompé et distribué dans un réseau au moyen de l'une d'elles (dégazage partiellement résolu).



## Masse volumique

La masse volumique de l'eau, de l'eau sursaturée en CO<sub>2</sub> et du coulis d'hydrates ainsi que leur viscosité respective sont évaluées au moyen de deux débitmètres massiques Endress pour des conditions de température entre 0 et 18°C et une pression de 20 à 30 bar. La densité de l'eau sursaturée en CO<sub>2</sub> est de 1 010 kg/m<sup>3</sup> à une pression de 26 bar et pour une température de 11 °C. Le modèle numérique donne la valeur de 1 013 kg/m<sup>3</sup> aux mêmes conditions de pression et de température.



Les valeurs théoriques de la masse volumique de l'eau sont évaluées selon la référence [6] et celles de l'eau sursaturée selon la référence [7]. Les premiers résultats expérimentaux du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> à une concentration massique de 10 % donnent une densité de 1 034 kg/m<sup>3</sup> à des conditions de pression de 30 bar et à une température de 2 °C.

## Acidité et taux de corrosion

Plusieurs mesures de pH ont été réalisées et certaines valeurs ont été obtenues. La valeur du pH de l'eau saturée en CO<sub>2</sub> et celle du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> se situent entre 5.5 et 6.

Le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> étant une solution aqueuse acide, nous avons étudié plusieurs conduites, à base de cuivre, en acier au carbone et en acier inoxydable.

Les taux de corrosion maximale observés pour les trois métaux sont les suivants :

- ➔ Acier inoxydable 304 L : 0.076 à 0.5 µm/an.
- ➔ Cuivre 110 : 8 à 30.5 µm/an;
- ➔ Acier au carbone type 1018 : 258 à 1 154 µm/an.

Les résultats ont montré que l'acier inoxydable 304 L a une très bonne résistance à la corrosion suite à l'utilisation du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>. Le cuivre 110 montre aussi une bonne résistance tandis que l'acier au carbone type 1018 présente une très faible résistance à la corrosion.

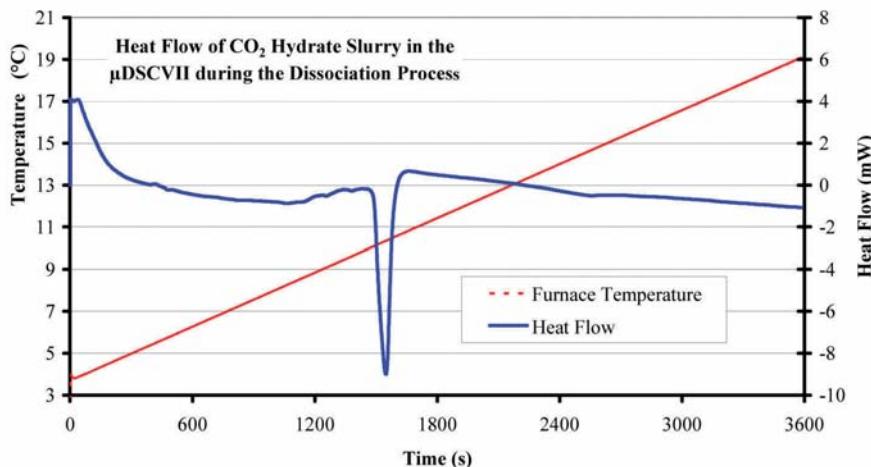
## Mesure de la densité de l'enthalpie

La mesure au moyen du système µDSCVII différentiel microcalorimètre de Setaram de l'enthalpie d'hydrate de CO<sub>2</sub> pur est de 500 kJ/kg, ces valeurs sont en accord avec la littérature [2].

La figure 7 montre l'énergie chaleur lors de la dissociation du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>.

Après 25 minutes de stabilisation, l'échantillon est chauffé à 25 °C afin de créer la dissociation. Le pic dans le thermogramme de la figure 8 est directement relié à l'énergie cha-

Figure 7 : Heat Flow of CO<sub>2</sub> hydrate slurry in the DSCVII during the Dissociation Pro



leur générée ou absorbée par l'échantillon de mesure. L'intégrale de la surface du « pic » donne la valeur de la densité de l'enthalpie. Il en ressort que pour une concentration de 10,8 % de particules solides d'hydrates, la densité énergétique du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> est de 54 kJ/kg.

### Un avenir prometteur

Les études de faisabilité ont permis de valider la production en grande quantité et en continu de coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> à 10 % de concentration de particules solides à une pression de 30 bar et pour des températures se situant entre 2 et 4 °C.

Le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> peut être pompé et distribué dans un réseau de conduite.

Le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> est une substance aqueuse acide. L'emploi de l'acier inoxydable permet l'exploitation d'installations au coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>.

La mesure au moyen du système µDSCVII différentiel microcalorimètre de Setaram de l'enthalpie d'hydrates de CO<sub>2</sub> pursued est de 500 kJ/kg, données conformes avec la littérature.

Pour une concentration massique de 10,8 % de particules solides, la densité d'enthalpie est de l'ordre de 54 kJ/kg.

Le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> a tous les avantages des fluides à changement de phase déjà connus mais avec une capacité calorifique bien supérieure. Ce procédé pourrait contribuer à remplacer des fluides polluants qui vont être interdits dès 2014.

Enfin l'avantage principal devrait surtout résider dans la réduction de la consommation énergétique car les solutions à fluide frigoporteur demandent d'utiliser une production de froid à température plus basse, en raison du fait qu'il faille refroidir un fluide intermédiaire qui, lui, nécessite un écart de température plus important entre le générateur et le caloporeur ainsi qu'entre l'utilisateur et le frigoporteur. Travailler sur la fusion et la chaleur latente du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> permet de réduire au minimum cet écart. Le coulis est un fluide naturel non polluant et non toxique avec des performances thermiques excellentes qui permettent d'avoir des coefficients de performances bien supérieurs aux caloporeurs classiques.

Son inconvénient est qu'il faut travailler à des pressions plus élevées (30 bar) mais qui restent dans le domaine industriel classique avec du matériel standard.

Les travaux futurs consistent en la validation des résultats obtenus lors des études de faisabilité avec la conception et la réalisation d'un démonstrateur technologique d'une puissance frigorifique de 10 kW permettant de valider cette technologie.

**Note** Les auteurs remercient l'Office fédéral de l'énergie (OFEN), la Commission pour la promotion de la technologie et l'innovation (CTI), et la heig-vd pour leur support scientifique et financier.

### Bibliographie

- [1] Graydon K. Anderson, « Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation », *J. Chem. Thermodynamics*, 35 [2003] 1171-1183.
- [2] Laurence Fournaison, Anthony Delahaye and Imen Chatti, Jean-Pierre Petitet, « CO<sub>2</sub> hydrates in Refrigeration Processes », *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 6521-6526.
- [3] Sandrine Marinhas, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, Didier Dalmazzone, Walter Fürst, Jean-Pierre Petitet, « Modelling of the available latent heat of a CO<sub>2</sub> hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration », *Chemical Engineering and Processing* 45 [2006] 184-192.
- [4] Osmann Sari, Jin Hu, Frédéric Brun, Nicolas Erbeau, Paul Homsy, Jean-Claude Logel, « In-situ Study of the Thermal Properties of Hydrate Slurry by High Pressure DSC », *IIR conference*, Pékin 2007.
- [5] Osmann Sari, Jin Hu, Frédéric Brun, Nicolas Erbeau, Paul Homsy, Jean-Claude Logel, « Online and Real-time Monitoring of Corrosion Rates of Stainless Steel, Low Carbon Steel and Copper in CO<sub>2</sub> Hydrate Slurry with Coupled Multielectrode Array Sensors » - en préparation.
- [6] Hu JW, Duan Zh, Zhu C and Chou, « Im PVTx properties of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models », *Chemical Geology*, 238 [3-4], 249-267, 2007.
- [7] Duan Zh, Sun R., Zhu C and Chou I. M., « An improved model for the calculation of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solution containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sub>2+</sub>, Mg<sub>2+</sub>, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> », *Marine Chem.* 98 [2-4], 131-139, 2006.

