

Les pages suivantes sont extraites de l'étude

**ALTERNATIVES AUX HFC A FORT GWP  
DANS LES APPLICATIONS DE REFRIGERATION ET DE  
CLIMATISATION**

Etude financée par l'ADEME, l'AFCE et Uniclimate

**RAPPORT FINAL (26 mai 2014)**

Rédacteurs du rapport : Denis CLODIC et Xueqin PAN - EReIE ; Eric DEVIN, Thomas MICHINEAU - Cemafrroid ; Stéphanie BARRAULT - ARMINES CES

---

Premier extrait : éléments relatifs à certains fluides disponibles pour les usages de froid et leur historique

# LES FLUIDES FRIGORIGENES DES SYSTEMES A COMPRESSION DE VAPEUR

## 1 INTRODUCTION

La banque de fluides frigorigènes (CFC, HCFC, HFC, ammoniac, HC, CO<sub>2</sub>) est évaluée au niveau mondial à 3,5 millions de tonnes avec une émission moyenne annuelle de 17 %, soit de l'ordre de 600 000 tonnes ce qui donne une émission en équivalent CO<sub>2</sub> de 2,5 milliards de tonnes (données CEP ARMINES et EReIE).

Ceci correspond au fait que les équipements à compression de vapeur regroupe de l'ordre de 2,7 milliards d'équipements dont 1,5 milliards de réfrigérateurs domestiques.

Tableau 4-1 Estimation du parc mondial des équipements

Secteur	Durée de vie (ans)	Parc mondial estimé
Froid domestique	15	1 500 000 000
Froid commercial Unités de condensation	12	35 000 000
Froid commercial Machines autonomes	7	55 000 000
Froid commercial Systèmes centralisés	10	300 000
Systèmes industriels (IAA et autres) hors groupes refroidisseurs d'eau (GRE)	30	150 000
Transport réfrigérés routiers	10	2 000 000
Containers réfrigérés	10	1 200 000
Climatisation air / air	10	600 000 000
Pompe à chaleur (y compris chauffe-eau)	12	7 000 000
GRE centrifuges	30	170 000
GRE volumétriques	20	2 600 000
Climatisation automobile	10	500 000 000
<b>Total</b>		<b>2 700 000 000</b>

Selon les secteurs, les changements de fluides frigorigènes donnent lieu à des renouvellements d'équipements un peu accéléré du fait de l'arrêt de production d'une catégorie de molécules. Un équipement converti vers un nouveau fluide dont les propriétés thermodynamiques et d'usage (incluant la sécurité) sont très proches de l'ancien fluide permet de prolonger son fonctionnement sur sa durée de vie usuelle.

## 2 ORIGINE DU CHOIX DES CFC ET DES HCFC COMME FLUIDES FRIGORIGENES

Le CFC-12 a été inventé vers 1930, par Midgey pour remplacer le propane et le SO<sub>2</sub> dans les réfrigérateurs domestiques pour disposer d'un fluide frigorigène ni inflammable, ni toxique. Ce fluide a progressivement remplacé : le propane, le SO<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> dans différentes applications frigorifiques.

Le HCFC-22 a été inventé dans les années 50 pour disposer d'une molécule disposant d'une capacité volumétrique supérieure à celle du CFC-12 et, en fait, proche de celle de l'ammoniac. Enfin, différentes molécules, comme le CFC-11, ont été inventées pour d'autres usages que les applications frigorifiques comme solvants ou comme agents d'expansion des mousses d'isolation.

### 3 DES CHLOROFLUOROCARBONES (CFC) AUX HYDROFLUOROCARBONES (HFC)

#### **Le trou d'ozone**

Dès 1970, à la suite des études menées par la NOAA aux Etats-Unis pour analyser les éventuelles perturbations causées par l'avion supersonique Concorde dans la stratosphère, des teneurs en CFC-11 non négligeables ont été mises en évidence. A la fin des années 80, le trou d'ozone au-dessus de l'Antarctique a été découvert, dont l'analyse sur une dizaine d'années a montré le rôle de destruction catalytique de l'ozone (O<sub>3</sub>) par l'oxyde de chlore (ClO) qui provient de la destruction des CFC par les UV « durs » rencontrés à ces altitudes (entre 10 et 50 km). Le trou constaté à la fin de l'hiver austral est lié à l'absence de soleil pendant de longs mois, qui empêche la création d'ozone et engendre ainsi un manque très significatif et vérifiable d'ozone dans cette zone antarctique, qui est relativement isolée du reste de l'atmosphère terrestre, du fait du continent antarctique lui-même et ce, contrairement au pôle Nord où il n'y a pas de masse terrestre aussi significative.

#### **Le Protocole de Montréal**

Ces analyses menées progressivement ont donné lieu à quelques controverses, mais le consensus scientifique et politique s'est fait à la conférence de Vienne en 1985. Ensuite, le Protocole de Montréal (1987) a mis en place un calendrier mondial d'arrêt de production et de commercialisation des CFC pour le 1<sup>er</sup> janvier 1995 pour les pays développés et 10 ans plus tard pour les pays en développement (dit de l'Article 5 du Protocole de Montréal). Un calendrier d'arrêt de production et de commercialisation des HCFC s'est ensuite mis en place avec une date d'arrêt de décembre 2010 pour les pays développés, l'Europe ayant pris des mesures d'interdiction d'usage dès 2000. Ce calendrier d'arrêt des HCFC est en cours de mise en œuvre pour les pays de l'article 5, avec un calendrier d'arrêt complet (sauf maintenance 2,5 %) en 2030.

La décision XIX/6, des parties au protocole de septembre 2007, fixe le tableau de réduction suivant pour les pays de l'Article 5 pour le niveau de consommation de 2013.

Tableau 4.2 Calendrier de réduction de la production et de la commercialisation des HCFC pour les pays de l'Article 5

Réduction	Date
-10 %	31/12/2015
-35 %	31/12/2020
-67,5 %	31/12/2025
Recharge en maintenance	2,5 % pour 2030 à 2040

Pour les principaux CFC (chloro-fluoro-carbures), le tableau 4.3 donne les domaines d'application historiques de ces fluides.

Tableau 4.3 Domaines d'application des CFC

CFC commercialisé	Domaine d'application
CFC-12	Froid domestique, petit froid commercial, transports frigorifiques, climatisation automobile, chillers centrifuges
CFC-11	Chillers centrifuges
CFC-114	Pompes à chaleur industrielles, sous-marins
R-502 (HCFC-22/115 48,8/51,2)	Froid commercial

Le tableau 4.4 donne les domaines d'application pour les principaux HCFC (Hydro-chloro-fluoro-carbures). Pour les deux types de molécules, les applications de niche ne sont pas précisées.

Tableau 4.4 Domaines d'application des HCFC

HCFC commercialisé	Domaine d'application
HCFC-22	Climatisation à air, chillers volumétriques, froid commercial, froid industriel, transports frigorifiques
HCFC-142b	Pompes à chaleur industrielles

A partir de l'application du Protocole de Montréal, les HFC ont remplacé aussi bien les CFC que les HCFC tout en étant en concurrence avec les hydrocarbures, l'ammoniac et le CO<sub>2</sub>. Comme on le sait, les HFC sont devenus dominants de 1992 à maintenant et leur GWP est la cause des limitations, puis des interdictions d'usage à venir.

Le tableau 4.5 précise quels HFC se substituent aux molécules interdites de production. Là aussi, nous ne rentrons pas dans les détails des mélanges intermédiaires qui ont remplacé les CFC et qui contenaient des HCFC.

Tableau 4.5 Principaux HFC ayant remplacés les CFC et les HCFC

Molécules interdites par le Protocole de Montréal	HFC de remplacement
CFC-12	HFC-134a
R-502 (HCFC-22/115 48,8/51,2)	R-404A (R-125/143a/134a - 44/52/4) R-507A (R-125/143a - 50/50)
HCFC-22	R-404A (R-125/143a/134a - 44/52/4) R-410A (HFC-32/125 - 50/50) R-407C (HFC-32/125/134a - 23/25/52)

Nous sommes volontairement restés sur les fluides les plus utilisés qui représentent 90 % du marché, ce qui indique que la multiplicité des options proposées à un moment donné se simplifiera pour des raisons de standardisation associées à la production de masse de la plupart des équipements frigorifiques et de climatisation. Note : dans la suite de ce chapitre, les fluides frigorigènes sont présentés sous forme de fiches synthétiques inspirées des fiches du rapport TEAP 2013.

HCFC-22	
Caractéristiques principales	ODP : 0,05    GWP : 1790    T <sub>critique</sub> = 96 °C Point normal d'ébullition : -40,8 °C
Etendue de commercialisation	Le fluide le plus utilisé dans le monde aussi bien dans le froid commercial, les procédés industriels que surtout dans les systèmes de climatisation air/air. La banque de ce fluide peut être estimée à 1,6 millions de tonnes pour le monde.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	L'efficacité énergétique de ce fluide a servi de référence pour la validation de ses remplaçants : le R-404A en froid commercial et industriel et les R-407C et R-410A en climatisation. La puissance frigorifique volumétrique du R-407C est identique à celle du HCFC-22, celle du R-404A est 10 % supérieure, celle du R-410A, 20 %. Les COP de ses successeurs sont du même ordre de grandeur que celui du HCFC-22.
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Le prix de ce fluide varie selon le pays. En raison de son arrêt de production dans les pays développés, son prix en tant que fluide de maintenance peut être localement élevé (de 30 à 50 €/kg) dans les années qui viennent. En Europe, le HCFC-22 sera interdit en maintenance au 1 <sup>er</sup> janvier 2015.
Obstacles et restrictions	L'obstacle est tout simplement l'arrêt de production programmé.

HFC-134a	
Caractéristiques principales	GWP : 1370 $T_{critique} = 101\text{ °C}$ Point normal d'ébullition : $-26\text{ °C}$
Etendue de commercialisation	Ce fluide est le HFC le plus utilisé du fait de son utilisation massive en climatisation automobile. Sa banque en 2012 est évaluée à 1,2 millions de tonnes dans le monde.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	Le HFC-134a sert de référence pour ses remplaçants pour les différentes applications où il a été utilisé ou où il est encore utilisé essentiellement le froid domestique, les groupes refroidisseurs d'eau centrifuge et à vis, le petit froid commercial et la climatisation automobile.
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Le prix de ce fluide est de l'ordre de 12 à 15 €/kg. On peut d'ailleurs dire que dès sa production initiale, en 1994, il a déjà été en « surproduction » donc un prix de type commodité assez rapidement.
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique etc.)	Le premier obstacle est bien sûr le fait qu'il est interdit d'utilisation en climatisation automobile pour les plateformes neuves depuis le 1 <sup>er</sup> janvier 2011, même si l'application effective commence juste depuis le 2 <sup>ème</sup> semestre 2013. C'est un fluide encore largement utilisé dans le monde dans les applications présentées ci-dessus. Son avenir est compté sans que la date de fin de production soit énoncée.

R-407C (HFC-32/125/134a - 23/25/52)	
Caractéristiques principales	GWP : 1700 $T_{critique} = 86\text{ °C}$ Point normal d'ébullition : $-43,6\text{ °C}$ Le R-407C a été conçu pour remplacer strictement le HCFC-22 avec la même puissance volumétrique. En changeant le détendeur et en passant d'une huile Alkyl-benzène utilisée pour le HCFC-22 à une huile POE adaptée aux HFC, le retrofit du HCFC-22 vers le R-407C est possible. Son problème principal est son glissement de température lors de la condensation et l'évaporation ( $5\text{ °C}$ ) et son changement de formulation en cas de fuite.
Etendue de commercialisation	Le R-407C est utilisé en froid commercial de petite et moyenne puissances et dans les systèmes de climatisation de type roof-top ; ceci surtout dans la période intermédiaire où les compresseurs conçus pour le HCFC-22 étaient plus disponibles que ceux conçus pour le R-410A ou le R-404A. La banque, au niveau mondial, est estimée à 90 000 tonnes.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	L'efficacité énergétique est similaire à celle du HCFC-22, même si des adaptations sont à effectuer. Par contre, en froid négatif, le givre se forme plus vite du fait d'une température d'évaporation commençante inférieure.
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Le prix de ce fluide est de l'ordre de 18 à 20 €/kg. C'est un fluide de sécurité A1.
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique, etc.)	Ce fluide a un GWP qui ne l'élimine pas immédiatement, mais il n'est pas voué à un long usage et il est supplanté par le R-404A d'un côté et par le R-410A de l'autre.

<b>R-404A</b> (R-125/143a/134a - 44/52/4)		<b>R-404A</b> GWP : 3700, $T_{\text{critique}} = 72\text{ °C}$ Point normal d'ébullition : -46,2°C	
<b>R-507A</b> (R-125/143a- 50/50)		<b>R-507A</b> GWP : 3800, $T_{\text{critique}} = 70,6\text{ °C}$ Point normal d'ébullition : -46,7°C	
Caractéristiques principales	Ces deux fluides sont très proches et en fait le R-404A est la réponse de deux fabricants de fluides au brevet d'un troisième portant sur le R-507A. En fait, le R-507A est un mélange azéotrope et se comporte donc comme un corps pur ; il avait a priori un très gros avantage dans la compétition, mais c'est la force commerciale qui l'a emporté et le marché a été dominé par le R-404A. Ces deux fluides ont été conçus pour remplacer le R-502 et le HCFC-22 en froid commercial et industriel.		
Etendue de commercialisation	La banque de R-404A est évaluée, pour 2012 dans le monde, à 250 000 tonnes et à 33 000 t pour le R-507A.		
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	Ces deux fluides ont des efficacités énergétiques comparables au HCFC-22 mais inférieures à celle du R-502, auquel d'ailleurs plus personne ne se réfère.		
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Le prix de ces fluides (de 15 à 20 €/kg) a baissé ces dernières années, et ce, associé à leur interdiction prévisible par la future réglementation européenne.		
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique, etc.)	Les principaux obstacles sont à venir ; ils seront interdits de commercialisation dans la future réglementation européenne.		

<b>R-410A</b> (HFC-32 / 125 - 50/50)	
Caractéristiques principales	GWP : 2100, $T_{\text{critique}} : 71,4\text{ °C}$ Point normal d'ébullition : -51,4 °C Ce fluide massivement utilisé en climatisation à air pour les unités split et aussi pour les unités centralisées, typiques des USA, présente le grand avantage d'avoir une puissance volumétrique élevée, et de là peut être utilisé avec des compresseurs scroll compacts. On doit noter que sa température critique est seulement de 71 °C, ce qui n'est pas des plus favorables pour les climats chauds.
Etendue de commercialisation	Le R-410A a vu son marché grandir rapidement mais les USA ont maintenu l'usage du HCFC-22 jusqu'à la « dernière minute » (fin 2010) en climatisation à air. Il en résulte une banque de l'ordre de 80 000 tonnes dans le monde en 2012.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	L'efficacité énergétique en conditions climatiques, jusqu'à des températures de condensation de 40 °C, est légèrement supérieure à celles obtenues avec le HCFC-22. Au-delà, et surtout à partir de 55 °C de température de condensation, les performances énergétiques se dégradent.
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Le prix de ce fluides se situe entre 18 et 20 €/kg.
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique etc.)	Le R-410A n'a pas encore de remplaçant clairement identifié et son GWP sert de seuil pour les molécules interdites de commercialisation dans la nouvelle réglementation européenne.

## 4 LE RENOUVEAU DES FLUIDES FRIGORIGENES HYDROCARBURES, AMMONIAC ET CO<sub>2</sub>

Cette section présente rapidement les éléments marquants pour chaque fluide et les fiches synthétiques sont introduites pour chaque fluide ou famille de fluides quand c'est plus pertinent.

### Les hydrocarbures (HC)

Dès l'introduction du HFC-134a est né, en Europe surtout, un mouvement de défiance envers les fluides HFC visant à remplacer les CFC et HCFC. L'organisation Green Peace, en particulier, a mis en avant le remplacement du R-12 par des hydrocarbures. Ce mouvement a amené, en très peu d'années, les leaders européens du froid domestique (Bosch Siemens, AEG, Electrolux) à passer progressivement leur production à l'isobutane (R-600a). La charge d'isobutane étant faible (entre 20 et 70 g) et le design de l'évaporateur ayant été repris, les conditions de sécurité ont été considérées (et le sont toujours) comme acceptables. Les seuls incidents notables qui ont été rapportés concernent des incidents à la charge en usine.

En petit froid commercial, le propane est essentiellement utilisé pour des puissances variables de 300 W frigorifique à 5 kW. On trouvera des systèmes dont la charge varie de 50 g à 1,5 kg. Plus la charge est faible, plus la commercialisation de ces systèmes est significative.

On trouve aussi des pompes à chaleur air/eau utilisant du propane et de petits systèmes de climatisation dits « portables ». A noter que les pompes à chaleur air/eau peuvent avoir leur système thermodynamique contenant le R-290 entièrement à l'extérieur de la maison individuelle et la chaleur est transférée à l'intérieur de la maison par un circuit à eau glycolée.

Hydrocarbures (HCs)		
HC 600a isobutane	HC-600a	GWP 4, T <sub>critique</sub> = 134,7 °C Point normal d'ébullition : -11,7 °C
HC-290 Propane	HC-290	GWP 5, T <sub>critique</sub> = 96,7 °C Point normal d'ébullition : -42,1 °C
HC-1270 Propylène	HC-1270	GWP 2, T <sub>critique</sub> = 91,1 °C Point normal d'ébullition : -47,6 °C
Caractéristiques principales	Les hydrocarbures (HCs) incluent trois principaux fluides frigorigènes purs, HC-290 (le propane), HC-1270 (le propylène) et HC-600a (l'isobutane) et quelques mélanges de fluides comme les R-433A, R-433B, R-433C, R-441A et R-443A, où certains peuvent contenir du HC-170 (l'éthane). Les fluides purs et les mélanges présentent une classification de sécurité A3 (toxicité basse, inflammabilité élevée), leur ODP est nul et leur GWP varie de 1,8 à 5,5 (WMO, 2010). Les HC ont des propriétés thermophysiques et de transport excellentes.	
Etendue de commercialisation	Les fluides purs (R-600a et R-290 principalement) ont été utilisés commercialement dès 1992 ; les mélanges, comme le R-436A et le R-436B, ont un développement commercial faible. La commercialisation à grande échelle des hydrocarbures est limitée du fait des restrictions d'usages définies par les normes de sécurité (EN378 ou ASHRAE 15) dans les espaces occupés.	
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	Généralement, l'efficacité est avérée bonne dans la plupart des conditions. En principe, ils présentent des propriétés thermophysiques qui conduisent à une efficacité énergétique au moins égale à celle des HFC et des températures de refoulement basses.	
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Le prix de ces fluides est faible, de 8 à 10 €/kg. En raison de la classification de sécurité, des coûts supplémentaires existent pour traiter les caractéristiques d'inflammabilité dans la conception de l'équipement. L'impact de l'inflammabilité sur le coût global peut varier considérablement selon le type d'équipement. Les valeurs de coût-efficacité sont incluses dans les rapports du TEAP (UNEP, 2011; UNEP, 2012)	



Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique etc.)	Les principaux obstacles de l'utilisation des HC résultent de leur inflammabilité. Concrètement, cela signifie que les systèmes utilisés à l'intérieur de locaux occupés auront une charge en fluide frigorigène limitée. De plus, quand il n'existe pas d'effet de série, des composants comme les compresseurs peuvent ne pas être disponibles commercialement avec garantie. Les techniciens doivent être bien formés et compétents dans la gestion des HC. Les codes de sécurité de certains bâtiments interdisent l'utilisation de fluides frigorigènes inflammables. Une évaluation complète des obstacles à l'utilisation des hydrocarbures et les autres fluides frigorigènes à faible GWP est accessible dans un rapport de l'UNEP (Colbourne, 2010).
---	--

### L'ammoniac

L'ammoniac est le premier fluide frigorigène utilisé commercialement en 1858 sur un bateau frigorifique. La machine à absorption eau –ammoniac a été conçue par Ferdinand Carré. En 1872, la première machine à compression de vapeur développée par Boyle utilise l'ammoniac. Ce fluide a accompagné tous les développements de la réfrigération. L'ammoniac est produit en masse comme composant de base pour les engrais, c'est une molécule qui est donc à coût acceptable. Il est modérément inflammable mais il est surtout toxique dès 50 ppm, ce qui limite de fait son usage à un environnement industriel. L'ammoniac est très utilisé dans les procédés agro-alimentaires, y compris aux Etats-Unis.

Ammoniac NH <sub>3</sub>	R-717
Caractéristiques principales	GWP : 0, T <sub>critique</sub> : 132,3 °C Point normal d'ébullition : -33 °C Le R-717 (ammoniac) est un fluide pur, sa classification de sécurité est B2 (toxique, peu inflammable) ODP = 0.
Commercialisation	Le R-717 est utilisé depuis le XIXème siècle dès le début de la réfrigération, il est toujours utilisé fortement en froid industriel agro-alimentaire et depuis 1990 son utilisation s'est élargie pour les groupes refroidisseurs d'eau de puissance moyenne (1 centaine en Europe) et dans de rares systèmes de froid commercial centralisé via des frigoporteurs (4 à 5)
Efficacité énergétique	Le R-717 présente des propriétés thermodynamiques favorables pour les températures d'évaporation supérieures à -33 °C et sinon requiert le passage à des systèmes bi-étagés. Sa puissance volumétrique est similaire à celle du HCFC-22. Cependant, ses températures de refoulement sont relativement plus élevées.
Coûts	Le coût de l'ammoniac lui-même est faible (5 €/kg). Cependant, l'impossibilité d'utiliser du cuivre entraîne un surcoût important et des surfaces d'échange plus grandes (toutes choses égales par ailleurs). Ces surcoûts pénalisent surtout les systèmes de petites et moyennes puissances, jusqu'à 200 kW frigorifique, typiquement
Barrières et restrictions d'usage	Les barrières portent sur la faible disponibilité des composants pour les faibles puissances. La nécessaire formation spécifique des techniciens pour maintenir, charger et récupérer ce fluide. La toxicité de l'ammoniac amène obligatoirement à l'usage de systèmes indirects en froid commercial avec une salle des machines spécifiquement conçue pour l'ammoniac. L'ammoniac en tant que substance est classé sous la rubrique Seveso en Europe (rubrique 1136 du code de l'environnement), ce qui entraîne l'obligation de déclaration (charges comprises entre 150 kg et 1,5 tonnes) et d'autorisation pour les charges > 1,5 t.

est utilisé lui aussi depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle dans les systèmes frigorifiques. Contrairement à l'ammoniac, son usage avait disparu dès les années 50 compte tenu du niveau de pression très élevé. Sa réutilisation s'est effectuée à partir des années 95 sous l'impulsion de Lorentzen, qui a proposé et breveté un échangeur de type « liquide vapeur » entre l'aspiration du compresseur et la sortie du refroidisseur de gaz, mais qui, du fait de l'état supercritique du CO<sub>2</sub> au-dessus de 31 °C, est en fait un échangeur vapeur / gaz dense. L'évènement majeur a été le développement, au Japon, du programme EcoCute où les caractéristiques du CO<sub>2</sub> permettent de réaliser une pompe à chaleur pour la production d'eau chaude sanitaire (ECS) avec des COP moyens annuels de l'ordre de 3,5 à 4. Son usage en froid commercial se répand en Europe, en particulier dans les supermarchés en mode transcritique et en hypermarchés en cascade CO<sub>2</sub> à la basse température et autre fluide (HFC-134a par exemple) à la moyenne température.

CO <sub>2</sub>	R-744 (dioxyde de carbone)
Caractéristiques principales	Classification de sécurité : A1 ODP : 0 ; GWP : 1. T <sub>critique</sub> : 31 °C ; P <sub>critique</sub> : 73,7 bar ; T <sub>pt triple</sub> : -56 °C
Commercialisation	Le R-744 a été utilisé dans les machines frigorifiques entre les années 1900 et 1930 avant d'être remplacé par les CFC. Son utilisation a été revisitée dès 1995 et il est maintenant utilisé en froid commercial, réfrigération agro-alimentaire, pompes à chaleur pour ECS et les transports frigorifiques.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	Le R-744 présente des propriétés thermophysiques conduisant à des COP raisonnables pour des températures de condensation < 25 °C. La pression de fonctionnement est considérablement supérieure à celles des réfrigérants usuels et la capacité volumétrique est aussi élevée. Son usage en cascade, où il est utilisée à la basse température (évaporation entre -30 et -40 °C) et condensation à -10 °C par un autre fluide frigorigène, donne d'excellentes performances énergétiques ; c'est une solution adoptée en froid commercial centralisé et en froid industriel.  En cycle transcritique (T condensation > 31 °C) il y a réduction de l'efficacité énergétique et ce d'autant que la température ambiante est élevée (T <sub>extérieure</sub> > 25 °C). Pour une température ambiante de 35 °C, l'efficacité d'un cycle de base est inférieure de 40 à 50 % à celle du R-404A. Une amélioration de 10 à 20 % par rapport à un cycle de base est possible en substituant le détenteur par un éjecteur (Hafner et al. 2012). D'autres dispositifs peuvent améliorer l'efficacité pour les conditions ambiantes élevées : système bi-étagé, sous-refroidissement additionnel. Les températures de refoulement élevées doivent être prises en compte à la conception.
Coûts, rentabilité (par rapport aux HFC)	Le coût du fluide de travail est bas, typiquement de 3 à 5 €/kg. Cependant, et vue la pression de fonctionnement élevée, le choix des matériaux et les épaisseurs impliquent des coûts supplémentaires surtout pour les compresseurs. Cependant, les dimensions des tubes sont plus petites comparées aux technologies actuelles, ce qui donne l'avantage de compacité de tubes et de matériaux d'isolation. Les dispositifs nécessaires pour améliorer l'efficacité à des températures ambiantes élevées entraînent une augmentation du coût de l'ordre de 15 à 20 %.

Obstacles et restrictions	Deux obstacles technologiques majeurs sont identifiés, la conception des composants et du système pour des conditions de pression élevées et la dégradation des performances pour de hautes températures ambiantes conduisent à des augmentations des coûts. En outre et en raison de ses caractéristiques inhabituelles, les techniciens auront besoin de formations et d'outillages dédiés.
---------------------------	--

---

## 5 LES HYDROFLUOROCARBURES INSATURES (DITS HFO)

Les HFO (hydro-fluoro-oléfines) sont des HFC insaturés car ils comportent tous une double liaison éthylénique, comme indiqué figure 4.1. La dénomination HFO est souvent utilisée pour disposer d'une dénomination différentiante vis-à-vis des HFC saturés dont le GWP est élevé. Scientifiquement il est plus approprié de les appeler HFC insaturés.

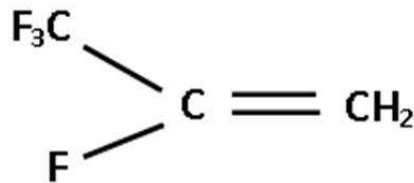


Figure 4.1 Structure du R-1234yf

Cette double liaison s'ouvre facilement en présence du radical oxhydryle très abondant dans l'atmosphère d'où la destruction extrêmement rapide de ce type de molécule dans l'atmosphère, avec des durées de vie de l'ordre de 10 à 15 jours et donc des GWP très faibles.

HFO-1234yf	
Caractéristiques principales	GWP : 4 T <sub>critique</sub> : 94,7 °C Point normal d'ébullition : -29,5 °C Le HFO-1234yf est un fluide pur qui peut remplacer le HFC-134a dans les mêmes systèmes car les caractéristiques pression-température sont quasi identiques. Il est classé A2L non toxique et très faiblement inflammable selon Ashrae 34,
Commercialisation	La production du R-1234yf a été limitée jusqu'en mi-2013 où sa production à l'échelle industrielle a commencé,
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	Ce fluide frigorigène présente des efficacités comparables au HFC-134a, même si le COP théorique est de quelques pourcents inférieurs à celui du HFC-134a.
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Etant une nouvelle molécule qui nécessite un procédé de production complexe, ce fluide frigorigène présente actuellement des prix nettement plus élevés que ceux du HFC-134a (de l'ordre de 30 à 50 €/kg).
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique etc.)	Les principaux obstacles sont liés à l'utilisation sûre d'un fluide frigorigène à faible inflammabilité (A2L selon ASHRAE 34). Les normes comme EN-378 et IEC-60335-2-40 sont mises jour pour tenir compte d'une faible inflammabilité, Concrètement, ceci signifie que les systèmes installés à l'intérieur des bâtiments avec des charges élevées avec ce fluide frigorigène sont souvent interdits. Les techniciens devront être bien formés et compétents dans la gestion des fluides frigorigènes, même faiblement inflammables. Des préoccupations ont été énoncées sur le produit associé à la décomposition de ce produit dans l'atmosphère, le TFA (Trifluoroacetic acid). Une étude japonaise (Kajiara 2010) montre que les quantités maximales imaginables de TFA n'auront pas d'impacts sur l'environnement aquatique.

HFO-1234ze(E)	
Caractéristiques principales	GWP : 6 T <sub>critique</sub> : 109,4 °C Point normal d'ébullition : -19 °C Le HFC-1234ze(E) est un fluide frigorigène pur qui peut remplacer le HFC-134a dans les nouveaux équipements où sa capacité volumétrique faible pourrait être considérée dans leur conception. Il est classé en A2L selon FDIS ISO 817 (faible toxicité, faible inflammabilité).
Commercialisation	Ce fluide frigorigène est déjà produit à une échelle commerciale, en tant qu'agent d'expansion des mousses d'isolation.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	Quand ce fluide frigorigène est utilisé dans les compresseurs scroll ou à pistons, il présente des rendements comparables au HFC-134a. La même huile POE peut être utilisée.
Coûts, rentabilité (par rapport à une référence)	Etant une nouvelle molécule, ce fluide frigorigène présente des coûts élevés comparés au HFC-134a. Ceci est principalement dû à son procédé de fabrication différent. De l'ordre de 30 à 40 €/kg
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique etc.)	Les principaux obstacles sont liés à l'utilisation sûre d'un fluide frigorigène à faible inflammabilité (A2L selon FDIS ISO 817). Les normes comme ISO-5149 et IEC-60335-2-40 sont mises à jour pour tenir compte des exigences moins strictes pour cette nouvelle classe. Concrètement, ceci signifie que les systèmes installés à l'intérieur des bâtiments avec des charges élevées en fluide frigorigène sont souvent interdits. De même, en raison de l'incertitude sur la future adoption de ce fluide frigorigène, il y aura des lacunes dans les différents composants, y compris le compresseur. En outre, les techniciens devront être bien formés et compétents dans la gestion des fluides frigorigènes inflammables où l'inflammabilité est un élément clé de la sécurité. Certaines normes de bâtiments pourront interdire l'utilisation de fluides frigorigènes inflammables. Les mêmes préoccupations sur la quantité de TFA produites lors de la décomposition de ce fluide frigorigène dans l'atmosphère ont été émises, la réponse donnée pour le R-1234yf vaut bien sûr pour ce fluide, à savoir que le niveau de TFA maximal imaginable est bien inférieur aux seuils entraînant des problèmes pour les écosystèmes marins.

A noter que du fait de cette courte durée de vie associée à la double liaison éthylénique, un HCFO contenant donc un atome chlore, le R-1233zd, est maintenant commercialisé comme agent d'expansion des mousses d'isolation et constitue un très bon fluide frigorigène de remplacement du HCFC-123 pour les groupes refroidisseurs d'eau centrifuges.

HCFO-1233zd(E)	
Caractéristiques principales	GWP : 6 $T_{\text{critique}} = 165,6 \text{ °C}$ Point normal d'ébullition : + 18,3 °C Le HCFO-1233zd(E) est un fluide frigorigène pur qui réduit considérablement l'impact environnemental direct. Ce fluide frigorigène est soumis à la classification ASHRAE 34 et est classé en A1 (faible toxicité, non inflammable) selon ISO 817.
Etendue de commercialisation	Ce fluide frigorigène est déjà produit à une échelle commerciale comme solvant et agent d'expansion. Il est prévu que ce fluide frigorigène sera disponible à la demande du marché.
Efficacité énergétique (avec prise en compte des conditions ambiantes)	En l'utilisant dans les compresseurs centrifuges, ce fluide frigorigène présente des rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le HCFC-123, ce qui permet la conception de systèmes plus efficace énergétiquement.
Coûts, rentabilité (par rapport à un étalon)	Etant une nouvelle molécule, ce fluide frigorigène présente des coûts supérieurs à ceux du HCFC-123. Ce coût sera modéré et aura un temps de retour raisonnable en raison de l'efficacité énergétique élevée qui diminuera les dépenses de l'utilisateur final. De l'ordre de 30 à 40 €/kg
Obstacles et restrictions (sécurité, efficacité énergétique etc.)	Etant un fluide non inflammable, ce fluide frigorigène est sur voie rapide d'adoption. Son appellation de type R-nombre est attendue en 2013. Les mêmes préoccupations sur la quantité de TFA produites lors de la décomposition de ce fluide frigorigène dans l'atmosphère ont été émises, la réponse donnée pour le R-1234yf vaut bien sûr pour ce fluide, à savoir que le niveau de TFA maximal imaginable est bien inférieur aux seuils entraînant des problèmes pour les écosystèmes marins.

Deuxième extrait : étude des alternatives par secteurs clés de la réfrigération et de la climatisation

## ETUDE DES ALTERNATIVES PAR SECTEURS CLES DE LA REFRIGERATION ET DE LA CLIMATISATION

La section 5 donne dans sa première section l'analyse quantitative de la répartition des fluides frigorigènes par application selon la décomposition choisie par le rapport des options techniques de l'UNEP. Une fois cette analyse quantitative établie, chaque secteur d'application est rapidement décrit pour faciliter la compréhension des fiches synthétiques par application dont le format a été explicité dans la section 2-4 et qui, pour des raisons de lisibilité, sont reportées en une annexe séparée car elles sont de format A3. Ces fiches sont de préférence lues en parallèle à chaque section.

### BANQUES DE FLUIDES FRIGORIGENES DANS LES DIFFERENTS SECTEURS D'APPLICATION

Les études d'inventaires de fluides frigorigènes permettent de connaître les quantités de fluides frigorigènes qui constituent les banques<sup>4</sup> par application. Ici sont extraites les banques des seuls HFC en France en mettant en évidence les applications fortement utilisatrices de HFC à fort GWP.

Les résultats présentés dans cette section sont basés sur le dernier rapport d'inventaires [BAR 12] publié, correspondant à l'année 2011 publié en 2012. Ils ne tiennent pas compte des corrections ou mises à jour réalisées dans le cadre des inventaires 2012 à paraître fin décembre 2013.

La banque de HFC est évaluée à 43 400 tonnes à fin 2011 en France [BAR12] dominée par le secteur de la climatisation automobile. Les secteurs de la climatisation à air (SAC), des chillers, de l'industrie et du froid commercial sont ensuite les secteurs les plus représentatifs de la banque de HFC (12 à 14 %).

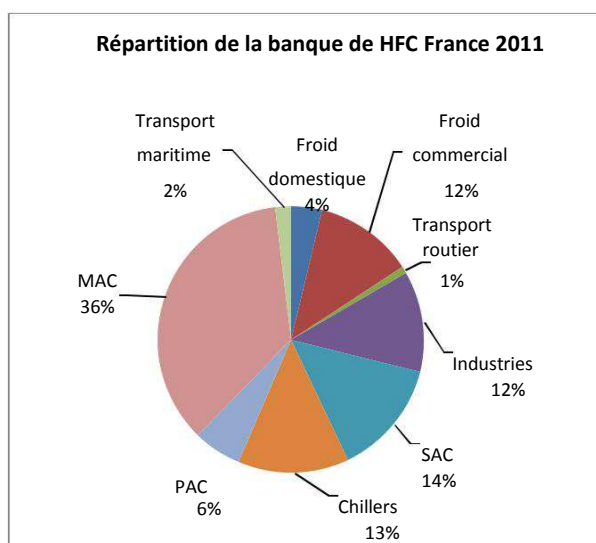


Figure 5.1 Répartition sectorielle de la banque de HFC France 2011

<sup>4</sup> La banque correspond aux quantités totales de fluides frigorigènes contenues dans l'ensemble des équipements installés sur le sol français (parc). On peut également parler de "stock" de fluides contenus dans les équipements.



Tableau 5.1 Banques de HFC par secteur et par fluide - France 2011 (en tonnes de fluides)

Banque 2011	R-134a	R-404A	R-407C	R-410A	R-507	R-417A	R-422A	R-422D	R-427A
<b>TOTALE</b>	<b>22 805</b>	<b>7 171</b>	<b>5 213</b>	<b>6 769</b>	<b>422</b>	<b>172</b>	<b>70</b>	<b>604</b>	<b>204</b>
Froid domestique	1 675	-	-	-	-	-	-	-	-
Froid commercial	701	3 925	6	22	406	7	24	87	22
Transport routier	38	324	-	1	-	-	-	-	-
Industries	1 768	2 913	236	107	16	48	46	134	30
SAC	188	-	1 844	4 048	-	14	-	5	-
Chillers	2 018	-	2 493	816	-	-	-	378	153
PAC	141	-	554	1 776	-	101	-	-	-
MAC	15 483	-	80	-	-	0	-	-	-
Transport maritime	793	9	-	-	-	-	-	-	-

Hormis le HFC-134a, fortement utilisé en climatisation automobile, les secteurs concernés par de fortes banques de HFC sont :

- les domaines du froid commercial et de l'industrie pour le R-404A
- le froid commercial également pour le R-507
- les domaines des chillers et de la climatisation fixe pour le R-407C et le R-410A
- les domaines du froid commercial, de l'industrie et des chillers pour les fluides dits "de remplacement" (R-422D, R-422A, R-427A, R-417A).

Par ailleurs, l'estimation des taux d'émissions par secteur et la connaissance du parc permettent d'évaluer, par fluide, les quantités de HFC nécessaires à la maintenance des équipements. La demande de HFC nécessaire pour la maintenance des équipements formant le parc français est estimée à 3 900 tonnes en 2011. Le froid commercial est le secteur dominant à près de 30 %, suivi du froid industriel (23 %).

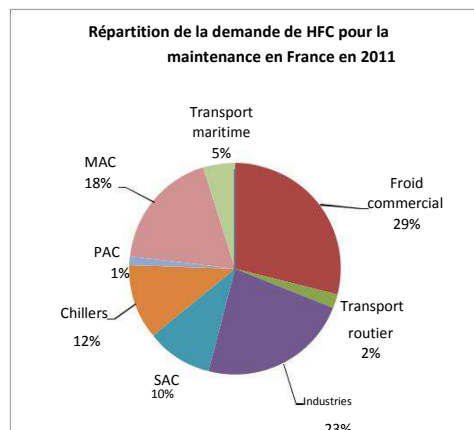


Figure 5.2 Répartition sectorielle de la demande de HFC nécessaire à la maintenance des équipements formant le parc français en 2011

Tableau 5.2 Demandes de HFC pour la maintenance des équipements par secteur et par fluide - France 2011 (en tonnes de fluides)

Maintenance 2011	R-134a	R-404A	R-407C	R-410A	R-507	R-417A	R-422A	R-422D	R-427A
<b>TOTALE</b>	<b>1 474</b>	<b>1 467</b>	<b>461</b>	<b>332</b>	<b>108</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>31</b>	<b>7</b>
Froid domestique	0	-	-	-	-	-	-	-	-
Froid commercial	65	933	2	6	107	2	3	10	3
Transport routier	12	70	-	0	-	-	-	-	-
Industries	336	462	40	18	1	7	6	21	5
SAC	14	-	161	216	-	-	-	-	-
Chillers	149	-	228	70	-	-	-	0	0
PAC	4	-	26	22	-	2	-	-	-
MAC	707	-	3	-	-	-	-	-	-
Transport maritime	187	2	-	-	-	-	-	-	-

Le tableau 5.2 fait clairement apparaître le niveau élevé de la demande en R-404A pour la maintenance (équivalent à 20 % de la banque de R-404A) comparativement au niveau des banques du précédent tableau.

- **Le froid commercial et le froid industriel sont donc les deux secteurs en situation la plus critique vis-à-vis des HFC à fort GWP : leurs banques de R-404A sont importantes mais surtout, les quantités annuelles nécessaires à la maintenance du parc des installations sont élevées.**

Il convient de souligner que, dans le cadre de la mise à jour des études d'inventaires pour l'année 2012, une correction a été faite sur les niveaux historiques des installations centralisées de froid commercial et de froid agroalimentaire. Les résultats d'estimation de la demande pour la maintenance des installations au R-404A, présentés ci-dessus, sont sous-estimés d'environ 20 %.

L'annexe 9 détaille l'analyse de la répartition des banques et du besoin pour la maintenance des installations par fluide et par sous-secteur dans le cas du R-404A, du R-410A, du R-407C et du HFC-134a. Elle montre notamment que les hypermarchés, supermarchés, entrepôts et équipements de type "groupe de condensation" pour les petits commerces sont les applications dont les banques de R-404A sont les plus importantes. Le besoin en R-404A pour la maintenance des installations est cependant fortement dominé par les installations centralisées à détente directe des hypermarchés et supermarchés.

Dans le cadre de cette étude, il a été établi l'évolution du besoin en HFC **pour la maintenance du parc d'équipements présents sur le sol français fin 2012**. Le calcul a été établi sur la connaissance du parc et de l'âge des équipements en France à fin 2012, en supposant les taux d'émissions annuels constants. La demande, présentée figure 5.3, correspond aux quantités de HFC nécessaires à l'entretien des équipements déjà installés sur le parc français en 2012, en tenant compte de leur fin de vie "naturelle", en fonction des durées de vie moyennes par application. Elle correspond donc à un besoin minimum, puisqu'elle ne prend pas en compte la demande engendrée par les nouveaux équipements utilisant des HFC qui seront mis sur le marché après 2012. Cette estimation tient compte d'un facteur correctif pour prendre en compte la mise à jour liée aux inventaires 2012 (écart sur le marché de R-404A notamment).

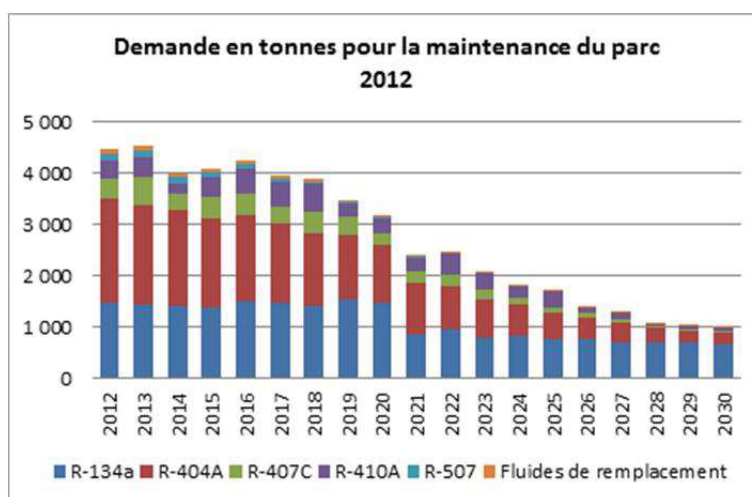


Figure 5.3 Quantités de HFC (t) nécessaires à la maintenance des équipements présents sur le sol français en 2012

On observe qu'étant donnés les durées de vie de certaines installations et le renouvellement récent des secteurs anciennement utilisateurs de HCFC-22, la demande en HFC pour la maintenance des installations du parc français 2012 persiste jusqu'en 2030, de l'ordre de 1 000 t par an.

La figure 5.4 présente cette même demande traduite en équivalent CO<sub>2</sub>. Les GWP donnés par le 4<sup>ème</sup> rapport d'évaluation du GIEC ont été pris en compte pour ce calcul car ils sont la référence utilisée dans les propositions de révision du règlement CE 842/2006. Ce besoin, de l'ordre de 12 millions de tonnes équivalentes CO<sub>2</sub>, se réduit progressivement, du fait des fins de vie des installations, mais

reste de l'ordre de 2 millions de tonnes équivalents CO<sub>2</sub> en 2030. Excepté si des conversions d'installations aux HFC sont mises en œuvre, les quantités nécessaires à la maintenance des installations actuelles resteront élevées et à prendre en compte dans les quantités autorisées à être mises sur le marché dans le cadre du "phase down".

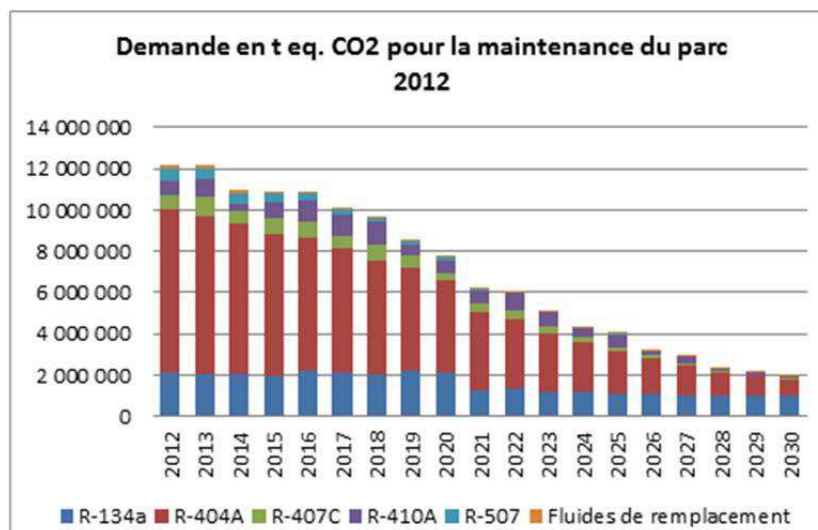


Figure 5.4 Quantités de HFC (t de CO<sub>2</sub> équivalentes) nécessaires à la maintenance des équipements présents sur le sol français en 2012

Le dernier rapport de l'OFF (Observatoire des Fluides Frigorigènes) de l'ADEME mentionne les quantités de HFC déclarées mises sur le marché de 2009 à 2012 en tonnes équivalentes CO<sub>2</sub>. Le niveau moyen de 2009 à 2012 est de 25,7 millions de tonnes de CO<sub>2</sub>, hors équipements pré-chargés (ce qui correspond bien au volume de référence donné dans la révision du règlement). Les seuils des quantités autorisées à être mises sur le marché concerneront l'Europe et le phase down n'est pas applicable par pays. Cependant, si l'on appliquait les niveaux proposés pour l'Europe au niveau français, l'ordre de grandeur serait de 25,7 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> autorisées à être mises sur le marché français en 2015 pour atteindre 16,2 millions en 2018 et 4,1 millions en 2030 (niveau le plus bas donné par le Parlement). Ces niveaux tendent à montrer qu'une part importante des quantités autorisées à être mises sur le marché devrait être consacrée à l'entretien du parc actuel, si une conversion des installations utilisant des HFC à fort GWP n'est pas programmée d'ici 2020.

## 2 REFRIGERATEURS ET CONGELATEURS DOMESTIQUES

C'est un marché mûr (tableau 5.3) avec une production nulle en France et une montée régulière de la pénétration du R-600a depuis 1995, qui s'est progressivement substitué au HFC-134a.

Tableau 5.3 Ventes des réfrigérateurs et congélateurs [GIF11]

Marchés équipements neufs	2009	2010	2011	2012
Réfrigérateurs	2 300 000	2 550 000	2 572 000	2 535 000
Congélateurs	720 000	735 000	724 000	690 000

Depuis 2010, 95 % des réfrigérateurs et congélateurs sont chargés avec du R-600a. Les 5 % restants sont chargés avec du HFC-134a.

Dans ce domaine, le seul HFC utilisé est le HFC-134a. Qu'il s'agisse des réfrigérateurs, combinés (fiche FD1) ou congélateurs (fiche FD2), l'alternative est disponible depuis plusieurs années : c'est le R-600a. Son principal inconvénient est sa classe d'inflammabilité (Classe 3, hydrocarbure), mais compensée par une charge très faible et un système hermétique.

### 3 FROID COMMERCIAL - MEUBLES FRIGORIFIQUES DE VENTE ET CHAMBRES FROIDES POUR GMS (GRANDE ET MOYENNE SURFACES)

#### 3.1 Présentation du secteur

Le secteur du froid commercial est composé de quatre sous-secteurs dotés d'équipements de taille et de structure d'installations différentes :

- les hypermarchés,
- les supermarchés,
- les groupes de condensation équipant les petits commerces,
- les groupes hermétiques équipant les petits commerces et les distributeurs automatiques.

**Les hypermarchés et les supermarchés disposent d'installations centralisées**, avec une salle de machines où deux séries de centrales frigorifiques fonctionnent, l'une entre -10 et -15 °C pour la conservation des produits frais et l'autre aux environs de -35 à -38 °C pour les produits surgelés. Il est à noter que 80 % de la puissance frigorifique et 75 % des charges de fluides se trouvent dans les centrales dites de froid positif (-10 à -15 °C).

Les « petits commerces » sont **équipés de groupes de condensation** ou de **groupes intégrés (dits stand-alone)**. Ces équipements sont utilisés dans les commerces alimentaires de détail, du spécialiste alimentaire à la supérette, les bars, hôtels et restaurants, les stations-services ainsi que les stations d'autoroute. Les distributeurs automatiques de boissons réfrigérées sont uniquement équipés de petits groupes hermétiques.

Les études effectuées par ARMINES sur le terrain, pour les inventaires, ont montré qu'il était possible d'établir des ratios de charge en fluide frigorigène par m<sup>2</sup> pour les supermarchés et hypermarchés et que les surfaces de vente sont des données accessibles statistiquement en France et dans la plupart des pays européens.

Tableau 5.4 Nouvelles surfaces de ventes en hypermarchés en France de 2009 à 2012

PARC HYPERMARCHES	2009	2010	2011	2012
Nombre de magasins	1 526	1 748	1 827	1 968
Surface moyenne par magasin (m <sup>2</sup> )	5 561	5 527	5 416	5 400
Nouvelles surfaces de vente (m <sup>2</sup> )	<b>355 079</b>	<b>1 158 066</b>	<b>220 935</b>	<b>369 000</b>

Comme le fait voir le tableau 5.5, le R-404A est le fluide largement dominant du fait de sa polyvalence pour le froid « positif » et le froid à basse température où on va trouver des centrales dites positives (-12 °C) et négatives (-38 °C) fonctionnant avec ce fluide. Le système de référence, dominant le marché neuf depuis plusieurs années, est, dans ce secteur, le **système centralisé à détente directe utilisant le R-404A froid négatif et froid positif**. En 2011, la banque de R-404A du froid commercial représentait environ 5 800 t, dont 1 700 t dans les hypermarchés.

Tableau 5.5 Fluides sur le marché neuf en hypermarchés

Nouvelles installations hypermarchés	R-404A/ R-507	HFC- 134a	R-410A	R-407C	CO <sub>2</sub>
<b>2011</b>	<b>82 %</b>	<b>10 %</b>	<b>2 %</b>	<b>0 %</b>	<b>5 %</b>

Il faut insister sur le fait que le concept d'hypermarchés ne se déploie que dans les pays où les heures d'ouverture quotidiennes sont de 12 heures, de 9h à 21h, et que ces magasins sont donc absents de toute l'Europe du nord à l'exception de la Grande-Bretagne. Les puissances frigorifiques sont 4 fois supérieures en moyenne aux puissances frigorifiques des centrales de supermarchés. De là des options techniques différentes.

Le parc des supermarchés est lui aussi bien répertorié (tableau 5.6).

Tableau 5.6 Evolution du nombre de supermarchés en France de 2009 à 2012 (source INSEE)

PARC SUPERMARCHES	2009	2010	2011	2012
Nombre de magasins	5 437	5 381	5 507	5 702
Surface moyenne par magasin (m <sup>2</sup> )	1 284	1 288	1 304	1 320
Estimation des nouvelles surfaces de vente (m <sup>2</sup> )	18 570	0	250 400	122 357

La répartition des fluides en supermarché est un peu plus orientée vers le HFC-134a du fait de la taille plus petite des installations, mais le R-404A est toujours le fluide dominant (tableau 5.7).

Tableau 5.7 Fluides sur le marché neuf en supermarchés

Nouvelles installations supermarchés	R-404A	HFC-134a	R-410A	CO <sub>2</sub>
2010	87 %	12 %	1 %	0 %
2011	78 %	20 %	1 %	1 %

La banque de R-404A en supermarchés est évaluée à 1 250 t en 2011 [BAR12] et estimée à 1 350 t en 2012.

Le parc des installations des petits commerces est moins précisément connu. Une estimation peut être faite à partir du nombre de petits commerces. Les fluides utilisés sont le HFC-134a, majoritaire dans les groupes hermétiques, et le R-404A, majoritaire dans les groupes de condensation. La banque de fluides frigorigènes dans les installations des petits commerces est ainsi estimée à :

- 500 t de fluides frigorigènes dans les meubles utilisant des groupes hermétiques en 2011, dont 4/5 de HFC-134a et 1/5 de R-404A
- 1 300 t de fluides frigorigènes dans les meubles avec groupes de condensation dont 850 t de R-404A et près de 200 t de HFC-134a

### 3.2 Alternatives aux systèmes à détente directe utilisant le R-404A en froid positif seul ou froid négatif et positif (fiche FC1)

Plusieurs alternatives à l'utilisation du R-404A en systèmes à détente directe sont disponibles sur le marché européen et mises en œuvre depuis plusieurs années (Fiche FC1).

Pour les hypermarchés où la puissance frigorifique à -12 °C est de l'ordre de 800 kW et de 125 à 200 kW pour la basse température (-38 °C) avec plusieurs centrales frigorifiques implantées dans une salle des machines, le concept le plus avancé est de fonctionner en détente directe, en CO<sub>2</sub> à la basse température avec une condensation autour de -10 °C sur un circuit d'eau glycolée, qui constitue le système indirect à la moyenne température, avec des centrales fonctionnant au HFC-134a. Les installations de ce type sont déjà dénombrées à plus de 400 en France en hyper et supermarchés [PER13]. Pour le futur, le R-1234yf pourra aisément remplacer le HFC-134a.

Une autre alternative est la solution CO<sub>2</sub> transcritique mais, même si elle utilise un fluide de GWP = 1, elle présente plusieurs inconvénients : pression de fonctionnement élevée pouvant causer des problèmes de sécurité et de fiabilité ; elle n'est pas adaptée au climat chaud, le coût d'investissement est élevé, une formation est nécessaire pour la maintenance [BIT09].

Pour les supermarchés, Il faut noter plusieurs tendances clés qui se sont mises en place au niveau des pays Nord européens et dans une bien moindre mesure en France, à savoir l'implantation de centrales frigorifiques entièrement au CO<sub>2</sub> aussi bien pour la basse que la moyenne température. On retrouvera une architecture en « cascade ». Le CO<sub>2</sub> pour la production frigorifique à -12 °C va fonctionner avec un cycle à changement de phase classique jusqu'à des températures d'air extérieur de 18 à 20 °C et des pressions de condensation supérieures à 50 bar. Au-delà, le cycle sera

transcritique avec une haute pression de 90 à 100 bar, ce qui requiert bien sûr des échangeurs spécialement conçus à cet effet. Sur l'ensemble de l'Europe, on dénombre plus de 1 300 magasins équipés de ces systèmes (y compris les systèmes en cascade CO<sub>2</sub>/HFC-134a) sur un nombre total de supermarchés européens de 20 000 et de mini-markets de 4 millions.

Il n'existe actuellement pas de fluide disponible pour le rétrofit du R-404A en froid commercial centralisé permettant une conversion d'une installation de froid positif et négatif. En revanche, le R-407F et le R-407A sont proposés comme fluides de remplacement « drop-in » du R-404A pour les installations en moyenne température et, testé en supermarché, ils montrent une efficacité énergétique proche de celle du R-404A [DAN13].

### ***Alternatives en cours de développement***

Les principaux fluides de remplacement du R-404A en cours de développement ont été présentés section 4 (Tableau 4.7) et ont des GWP entre 200 et 300 car la concentration en HFC-32 reste égale ou inférieure à 40 % et sont indiqués dans les fiches applications présentées en annexe 9. Ces premiers fluides, proposés et testés dans le cadre du programme AHRI, mais pour d'autres applications, sont de bons candidats au remplacement du R-404A en froid commercial ; toutefois, ils présentent l'inconvénient d'être légèrement inflammables.

### **3.3 Alternatives aux groupes hermétiques utilisant du HFC-134a**

Dans les équipements des petits commerces, la tendance observée ces dernières années est l'introduction de meubles frigorifiques « stand-alone » qui fonctionnent au propane (R-290) avec des charges d'au moins 500 g ; l'isobutane se retrouve aussi dans les congélateurs pour crèmes glacées. Ces alternatives disponibles présentent donc un inconvénient majeur : le niveau d'inflammabilité (classe 3) qui est certes associé à une charge réduite, mais le nombre d'équipements peut être élevé dans un même magasin et le propriétaire n'est pas toujours conscient de ses obligations ATEX (charge totale élevée rapportée à la surface de vente). A noter que pour ces derniers équipements, comme pour les distributeurs automatiques de boissons, les équipements appartiennent aux marques des produits qui les louent aux enseignes de commerce.

Les distributeurs de boissons (vending machines) fonctionnent pour certains d'entre eux au CO<sub>2</sub> et non pas au propane, compte tenu de la charge qui peut dépasser 1 kg. Cette alternative non inflammable est intéressante mais le niveau de technicité est tellement élevé qu'une seule entreprise commercialise actuellement ce type d'équipement (problème de coût et de concurrence).

### ***Alternatives en cours de développement***

Parmi les mélanges HFC/HFO en cours de développement, des fluides de GWP autour de 600 sont actuellement testés : le XP-10 ou le N-13 (fiche FC1). Le R-1234yf et le R-1234ze sont également en cours de test et devraient pouvoir facilement remplacer le HFC-134a.

### **3.4 Alternatives aux groupes autonomes utilisant du R-404A**

Pour les équipements neufs, une alternative existant sur le marché depuis plusieurs années est le groupe autonome au HFC-134a utilisant des compresseurs plus gros et un peu plus cher. Il n'existe actuellement pas d'autre alternative et aucun fluide de rétrofit n'est adapté (étant donné le coût de ce type d'équipement, le rétrofit est de toutes façons une opération peu courante).

### ***Alternatives en cours de développement***

Plusieurs fluides en développement adaptés aux groupes de condensation devraient être mis sur le marché rapidement, d'ici 2 ou 3 ans, notamment les mélanges de GWP entre 200 et 300 légèrement inflammables (fiche FC2).

---

### 3.5 Conclusions

En résumé, pour les installations de fortes puissances des hypermarchés, le concept futur limitera drastiquement la charge à la température de réfrigération « positive » (-12 °C) par recours à un circuit frigoporteur indirect et en utilisant soit du HFC-134a à court terme ou du CO<sub>2</sub> ou du R-1234yf à moyen terme, la basse température fonctionnant au CO<sub>2</sub> en détente directe. Ce même concept peut se décliner à l'identique en supermarchés où, selon la latitude et le nombre d'heures à température d'air extérieur supérieure à 20 °C, le système peut être entièrement au CO<sub>2</sub>.

Pour les groupes de condensation qui sont des produits génériques il est vraisemblable que les mélanges à GWP autour de 300 se substitueront au R-404A, car les précautions ATEX pour des mélanges très faiblement inflammables sont fortement différentes de celles qui sont nécessaires pour les hydrocarbures. Enfin, les groupes stand-alone auront le choix entre les mêmes mélanges, le propane, le CO<sub>2</sub> et le R-1234yf.

## 4 ENGINES DE TRANSPORT FRIGORIFIQUE

En Europe, on peut estimer que le tonnage transporté sous température dirigée sur les routes représente quelques 400 millions de tonnes de denrées alimentaires par an et la consommation des aliments surgelés continue d'augmenter. Afin de respecter la chaîne du froid et les températures réglementaires imposées par le paquet hygiène, le parc des engins de transport est constitué de camionnettes et de petits véhicules (charge utile < 3,5 tonnes), de camions et porteurs (>3,5 tonnes), de remorques et de semi-remorques (20 à 24 tonnes).

Les domaines de température à respecter sont de -18 °C pour les denrées congelées et de températures allant de 2 °C à 8 °C pour les produits réfrigérés. Les données les plus récentes sur la flotte d'engins sous transport dirigés sont établies par le Cemafruid.

Tableau 5.8 Nombre d'engins frigorifiques en 2012

Type d'engins	Nombre d'engins en service en 2012
Camions	27 087
Camionnettes	62 881
Conteneurs	1 537
Remorques	470
Semi-remorques	28 908
Total général	120 883

Actuellement, pour les puissances inférieures à 3 500 W, le HFC-134a est le fluide utilisé. Pour les camions, remorques et semi-remorques, le R404A est le fluide choisi. A noter enfin, le R-404A est aussi utilisé dans les petits systèmes de type poulie-moteur pour des raisons de simplicité de maintenance.

Les données techniques typiques des différents types de groupes frigorifiques sont présentées tableau 5.9.

Tableau 5.9 Caractéristiques des groupes frigorifiques

Technologie	Puissance frigorifique (W)	Charges moyennes (kg)
Poulie-moteur	500 à 3 000	1,6
Splits	2 500 à 5 500	4
Groupes autonomes	6 000 à 10 000	7

Les groupes frigorifiques de type « poulie-moteur » sont de petits équipements montés sur des camionnettes et autres petits véhicules. Leur compresseur est entraîné par le moteur principal du

véhicule. Les groupes de type « split » sont des systèmes autonomes, directement montés sous châssis ou sur la caisse isotherme. Les « groupes frigorifiques » sont des systèmes autonomes, presque intégrés en face avant d'une remorque. Ils sont en général de forte puissance et sont plutôt destinés au transport à longue distance.

Les conditions d'usage assez difficiles de ces équipements impliquent un taux de fuite de fluide frigorigène assez élevé.

Tableau 5.10 Evaluation de la quantité de frigorigènes utilisée en transport frigorifique en France

Fluide frigorigène	Nombre d'engins	Quantité de fluide (kg)
HFC-134a	17 169	16 022
R-404A	99 793	336 687
Autres	3 471	14 847
Total général	120 883	367 557

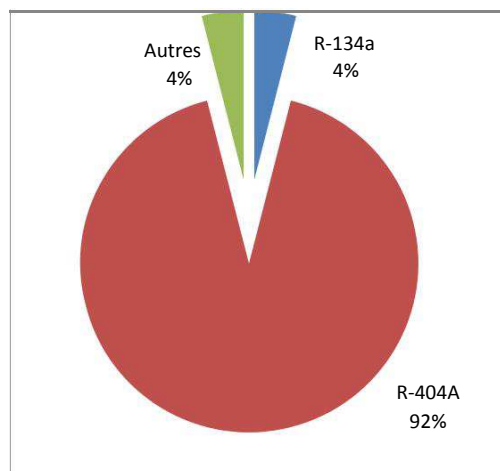


Figure 5.5 Répartitions des fluides frigorigènes dans les systèmes des transports frigorifiques routiers en 2012  
Technologies alternatives

Il existe différentes technologies de production de froid ne faisant pas appel aux groupes à compression de HFC à fort GWP. Elles sont brièvement présentées ci-dessous.

- L'usage d'engins réfrigérant disposant d'un stockage de froid : ces engins sont usuellement affectés au transport de produits congelés comme les glaces et sont en général munis de portillon. Ils sont souvent peu adaptés au transport longue distance et leur usage est dédié au milieu urbain. Les principales difficultés propres à cette technologie sont la charge utile affectée par le poids du stockage de froid (eutectique) ainsi que les moyens complémentaires nécessaires pour congeler les eutectiques (souvent un dispositif disposant lui-même d'un groupe à compression).
- L'usage de la cryogénie en détente directe ou indirecte : apparus il y a quelques années, ces dispositifs offrent l'avantage de véhicule silencieux bien adaptés aux livraisons urbaines. Leur usage pour le transport longue distance est moins adapté en raison de l'absence d'un réseau d'approvisionnement en azote. Les systèmes à détente directe où l'azote est rejeté dans la caisse posent des problèmes de sécurité, gérés pas des automatismes intégrés aux véhicules. Ces systèmes ne peuvent pas être utilisés pour transporter certains produits : crustacés vivants par exemple.
- Les engins dotés de groupe à compression de CO<sub>2</sub> : cette technologie n'est pas encore disponible mais a fait ses preuves pour les conteneurs maritimes. C'est sans doute l'alternative la plus crédible pour les engins frigorifiques car les restrictions d'usage sont faibles, voire inexistantes. La technologie doit être cependant adaptée pour des climats européens très variables.



## 5 FROID DANS LES INDUSTRIES AGRO-ALIMENTAIRES (IAA)

En agroalimentaire, il existe quatre grandes catégories de besoin en froid :

- le froid d'entreposage (froid positif ou négatif)
- le refroidissement des procédés (froid positif)
- la surgélation dans les procédés (froid négatif)
- le conditionnement d'ambiance (froid positif ou négatif).

Pour satisfaire ces besoins, les installations peuvent présenter plusieurs structures :

- des systèmes à détente directe adaptés aux différentes gammes de puissance, allant des installations centralisées avec une salle des machines indépendante et une circulation à détente directe du fluide frigorigène.
- des systèmes indirects utilisant de l'eau glycolée ou du CO<sub>2</sub> comme frigoporteurs, et le système thermodynamique contenant le fluide frigorigène refroidit ce frigoporteur,
- des systèmes en cascade qui comportent deux fluides distincts, l'un adapté à la haute température par exemple le HFC-134a, l'autre à la basse température par exemple le CO<sub>2</sub>, le fluide « haute température » condense le fluide basse température en s'évaporant dans un évapo-condenseur
- des systèmes bi-étagés (booster) qui utilisent le même fluide aux deux étages de température
- des systèmes à recirculation par pompe alimentant des évaporateurs de grande puissance et fonctionnant essentiellement à basse température ; ces systèmes requièrent des fluides purs ou des quasi-azéotropes
- des systèmes à évaporateurs noyés comme les tanks à lait
- des groupes refroidisseurs d'eau (chillers)

Le choix de l'installation dépend:

- du niveau de température de fonctionnement,
- de la puissance frigorifique nécessaire (elle-même fonction de la production),
- du moyen de refroidissement du condenseur (à l'air, à l'eau, avec tour de refroidissement, etc.)
- de l'efficacité énergétique recherchée,
- du budget.

En France, en termes d'installations, l'industrie agroalimentaire représente:

- environ 720 entrepôts frigorifiques, soit 15 millions de m<sup>2</sup> [DEV12]
- 13 500 entreprises agroalimentaires dont 2 500 dans l'industrie de la viande, 1 250 dans celle du lait, 300 dans celle du poisson, 1 350 dans celle de la fabrication de produits de boulangerie et pâtisserie et 2 600 dans la production de boissons [PAN12]
- il y a 170 000 tanks à lait installés dans les fermes laitières.

### FLUIDES ET BANQUES

La production actuelle de froid industriel en agroalimentaire utilise principalement le HCFC-22, le R-404A, le HFC-134a et l'ammoniac (R-717) comme fluide frigorigène. Le CO<sub>2</sub> (R-744) commence également à être utilisé en froid négatif, en cascade avec de l'ammoniac ou du HFC-134a. Les systèmes indirects avec frigoporteurs ont toujours existé et sont associés à différents frigorigènes.

Selon les résultats d'inventaires 2011 [BAR11], la banque de fluides frigorigènes du secteur agroalimentaire est estimée à 8 100 t dont 30 % de R-404A, 19 % de HCFC-22 et 45 % de R-717.

---

Tableau 5.11 Banques de fluides frigorigènes dans l'industrie agro-alimentaire en France

Banque IAA (t)	R-404A	R-717 (NH <sub>3</sub> )	HCFC-22	HFC- 134a	R-744 (CO <sub>2</sub> )	Fluides de remplacement
2011	2 420	3 680	1 550	210	15	250
Estimation 2012	2 600	3 730	1 320	250	35	270

Dans ce domaine, les systèmes de référence identifiés comme utilisant des HFC à fort GWP, soit ici le R-404A, sont:

- les systèmes centralisés à détente directe ou fonctionnant aussi en système indirect pour les installations de froid positif (fiche IIA1),
- les systèmes centralisés à détente directe ou en système indirect pour les installations de froid positif et négatif ou négatif seul (fiche IIA2),
- les systèmes à évaporateur noyé pour les installations de froid positif (fiche IIA3),
- les systèmes à évaporateur noyé pour les installations de froid négatif (fiche IIA4),

Les systèmes à détente directe utilisés dans les tanks à lait sont inclus dans les systèmes à évaporateur noyé (fiche IIA3). Ils ne peuvent donc pas fonctionner avec des mélanges à fort glissement de température.

Les chillers utilisés dans les procédés agroalimentaires seront traités dans la section consacrée aux chillers.

## ALTERNATIVES AUX SYSTEMES UTILISANT DES HFC A FORT GWP

### Alternatives aux systèmes à détente directe ou indirecte de froid positif utilisant du R-404A

#### *Installations neuves*

Parmi les installations récemment mises sur le marché, du fait de l'assouplissement de la réglementation ammoniac, les systèmes utilisant le R-717 sont de plus en plus présents sur le marché neuf. Ils constituent la première alternative existante aux systèmes à détente directe ou aux systèmes indirects utilisant le R-404A (fiches IAA1 et IAA2).

- Le principal inconvénient de ce type d'installation est le coût : l'investissement est nettement supérieur à celui d'une installation au R-404A et les contraintes particulières liées à la gestion de la toxicité et de l'inflammabilité du R-717 sont également coûteuses (installations d'équipements de contrôle des concentrations, salles des machines ventilées avec alarme, etc.).
- Les retours d'enquêtes montrent que le choix de l'ammoniac est fortement lié à la stratégie et à l'expérience d'entreprise : lorsque l'entreprise est expérimentée dans la gestion de la sécurité, elle peut faire le choix de l'investissement en contrepartie d'une assurance vis-à-vis des éventuelles évolutions réglementaires concernant l'utilisation des HFC.

Le HFC-134a fait également partie des alternatives disponibles au R-404A. Il peut être utilisé en système direct mais peut être configuré en installation indirecte afin de limiter la charge installée et l'impact environnemental de l'installation.

- Les inconvénients de ce type d'installation sont liés à l'utilisation du HFC-134a qui a une moins bonne capacité volumétrique que le R-404A.
- Le principal intérêt est la forte réduction de l'impact environnemental de l'installation, d'autant plus qu'il est possible de dimensionner les nouvelles installations afin d'envisager une conversion ultérieure du HFC-134a vers le R-1234yf.

#### *Rétrofit*

Le R-407A (GWP = 2100) et le R-407F (GWP= 2060) sont aujourd'hui disponibles comme première solution de remplacement du R-404A dans les systèmes à détente directe. Dans les retours d'enquêtes, la conversion des installations du R-404A vers le R-407A (ou R-407F) n'a pas nécessité de remplacement des composants des groupes frigorigènes. Les fluides développés pour le

remplacement du HCFC-22 peuvent être aussi utilisés pour le remplacement du R-404A (GWP = 3700), le R-407A (GWP = 2100) et le R-407F (GWP = 2060) disposant de GWP inférieurs.

### **Alternatives aux systèmes à de froid négatif (ou positif & négatif) utilisant du R-404A**

Les alternatives existantes pour les systèmes à détente directe de froid positif au R-404A citées ci-dessus peuvent être utilisées dans le cas des systèmes de froid négatif ou positif et négatif. Cependant des solutions plus performantes d'un point de vue énergétique et environnemental existent.

Les systèmes de type "cascade" utilisent du CO<sub>2</sub> en basse température avec du HFC-134a ou du R-717 à la moyenne température en détente directe ou en système indirect. Ces systèmes sont des alternatives aux systèmes utilisant le R-404A. Une variante est constitué par un système bi-étagé à l'ammoniac aux deux étages par exemple de type "Booster"

- Les systèmes de type "cascade" sont très performants d'un point de vue énergétique, d'autant plus s'ils sont associés à l'ammoniac, ce qui permet de compenser en grande partie le coût d'investissement
- Quand il s'agit d'un système HFC-134a/CO<sub>2</sub>, le HFC-134a peut être utilisé en système indirect sur la boucle de froid positif afin de limiter la charge installée
- L'impact environnemental des fluides utilisés est faible : CO<sub>2</sub>, ammoniac. Les retours d'enquête ont montré qu'en 2013, certains opérateurs proposaient un dimensionnement des installations de façon à anticiper une conversion du HFC-134a vers le R-1234yf sur les installations neuves de type cascade HFC-134a/CO<sub>2</sub>.

### **Rétrofit**

En termes de rétrofit, le R-407F (GWP = 2060) est disponible comme solution de remplacement du R-404A dans les systèmes à détente directe de froid négatif, il a de meilleures performances que le R-407A à basse température. Ce rétrofit s'accompagne cependant le plus souvent d'une baisse de performances [ZOU13].

### **Alternatives aux systèmes à évaporateurs noyés de froid positif**

#### **Installations neuves**

Seuls des fluides purs peuvent être utilisés dans les évaporateurs noyés. Si l'ammoniac ne peut pas être utilisé, le CO<sub>2</sub> ou des solutions de MPG ou de formiate de potassium peuvent être utilisés comme frigoporteurs.

### **Rétrofit**

Comme pour le remplacement du HCFC-22, les rétrofits du R-404A ne sont pas possibles actuellement pour ce type d'installations. Leur configuration nécessite l'utilisation d'un fluide quasi azéotrope et rend impossible l'usage d'un fluide possédant un glissement de température supérieur à 1 °C.

### **Alternatives aux systèmes à évaporateur noyé de froid négatif**

#### **Installations neuves**

En froid négatif, la situation est identique mais les systèmes de type cascade CO<sub>2</sub>/ammoniac sont également envisageables. Ces systèmes ont également l'inconvénient d'un coût élevé mais présentent une excellente efficacité énergétique.

### **Alternatives en cours de développement : mélanges HFC/HFO à GWP autour de 250**

De nouveaux mélanges de fluide à base de HFC/HFO sont également en cours d'évaluation. Ces mélanges sont conçus pour un remplacement direct du R-404A. Parmi ces mélanges, trois sont étudiés par Thermo King dans le cadre de l'initiative AREP/AHRI [MAR13] :

- ARM-30a : composition massique HFC-32/R-1234yf (29/71)
  - DR-7 : composition massique HFC-32/R-1234yf (36/64)
  - L-40 : composition massique HFC-32/R-152a/R-1234yf/R-1234ze(E) (40/10/20/30)
-

## CONCLUSIONS INDUSTRIES AGRO ALIMENTAIRES (IAA)

Il existe des alternatives disponibles et intéressantes aux systèmes centralisés directs de froid positif ou positif/négatif utilisant le R-404A, notamment :

- 1) les systèmes "cascade" CO<sub>2</sub>/ammoniac, quand l'ammoniac peut être utilisé d'un point de vue réglementaire, qui ont une excellente efficacité énergétique et un impact environnemental quasi nul, mais présentent les inconvénients liés à la toxicité et l'inflammabilité de l'ammoniac
  - 2) les systèmes cascade CO<sub>2</sub>/HFC-134a utilisant du HFC-134a en système indirect, qui peuvent être dimensionnés pour être convertibles au R-1234yf ; en cas de besoin en froid positif, seuls les systèmes indirects au HFC-134a, convertibles au R-1234yf, sont également intéressants d'un point de vue impact environnemental. Les systèmes cascade sont particulièrement intéressants car ils compensent l'efficacité énergétique moindre du HFC-134a et le CO<sub>2</sub> compense la moins bonne capacité volumétrique du HFC-134a comparée au R-404A. Si les conditions de sécurité le permettent, l'ammoniac peut également être utilisé à la place du HFC-134a
  - 3) des possibilités de rétrofit existent avec des fluides ayant des performances assez proches de celles du R-404A comme le R-407A (R-32/12/134a 0,2/0,4/0,4) ou le R-407F (R-32/12/134a 0,3/0,3/0,4) qui peuvent être intéressantes en période transitoire pour amener l'installation à sa fin de vie, à un coût raisonnable, à noter que ces deux fluides de remplacement se distinguent l'un de l'autre par une température de refoulement inférieure du R-407A comparativement au R-407F compte-tenu de la concentration inférieure en R-32 d'une part et supérieure en R-125 d'autre part
  - 4) la plupart des fluides de remplacement, disponibles ou en cours de développement, sont adaptables au HCFC-22 qui concerne encore environ 15 % de la banque du domaine agroalimentaire en France.
-

## 6 CLIMATISATION A AIR

Les équipements de climatisation à air peuvent se classer en deux sous-secteurs, distincts par leurs niveaux de puissance : celui de la climatisation individuelle (< 17,5 kW) et celui de la climatisation autonome. Dans les fiches on retrouvera cette classification et celles des fluides utilisés (R-410A et R-407C) et leurs fluides de remplacement. Le tableau 5.12 présente les données des marchés 2010 et 2011.

Tableau 5.12 Marchés des équipements de climatisation à air

Marchés	Climatisation individuelle				Climatisation autonome			
	Mobile*	Clim. fenêtre	Split system	Multi split system	Armoires verticales	DRV	Split et multi split	Roof top
2010	70 000	3 722	278 589	100 130	521	13 923	4 020	1320
2011	70 000	3 648	267 215	93 614	565	15 500	4 185	2500

\* données marchés ayant une incertitude élevée. Valeurs 2009-2010 corrigées.

Tableau 5.13 Fluides sur le marché neuf de la climatisation à air en 2011

Fluides	2010	2011
Climatiseurs mobiles	100 % R-410A	<b>100 % R-410A</b>
Climatisation de fenêtre	100 % R-410A	<b>100 % R-410A</b>
Mono split	2 % R-407C, 98 % R-410A	1 % R-407C, <b>99 % R-410A</b>
Multi split	14 % R-407C, 86 % R-410A	2 % R-407C, <b>98 % R-410A</b>
Armoires verticales	26 % R-407C, 55 % R-410A, 19 % HFC-134a	20 % R-407C, <b>62 % R-410A</b> , 18 % HFC-134a
DRV	25 % R-407C, 57 % R-410A, 18 % HFC-134a	20 % R-407C, <b>62 % R-410A</b> , 18 % HFC-134a
Split et Multi split	3 % R-407C, 97 % R-410A	0,5 % R-407C, 0,5 % HFC-134a <b>99 % R-410A</b>
Roof top	27 % R-407C, 73 % R-410A	20 % R-407C, <b>80 % R-410A</b>

Le tableau 5.13 montre la domination du R-410A dans tous les sous-secteurs de la climatisation à air, comme explicité dans la section 4 (tableau 4-6) et dans les fiches Application. Les candidats au remplacement du R-410A sont donc le HFC-32 avec une puissance volumétrique supérieure de 12 % et un GWP de 716 ; de là les fabricants de fluides proposent des mélanges qui contiennent tous du HFC-32aux alentours de 70 % et donc avec un GWP autour de 500, les autres constituants étant essentiellement du R-1234yf ou du R-1234ze.

## 7 POMPES A CHALEUR (PAC) RESIDENTIELLES

Les pompes à chaleur (PAC) peuvent être regroupées en trois familles :

- les PAC **géothermales** qui puisent la chaleur dans le sol ou l'eau d'une nappe par l'intermédiaire d'un réseau de capteurs ou de forages
- les PAC **aérothermiques** qui la puisent directement dans l'air ambiant
- Les chauffe-eau thermodynamiques (PAC ECS dans tableau 5.4) dont le développement récent est dû à la mise en place de la réglementation thermique 2012 (RT 2012) et qui représentent déjà plusieurs dizaines de milliers d'unités

Les PAC air/air et air/eau forment les modèles aérothermiques. Les PAC sol/sol, sol/eau, eau/eau et eau glycolée/eau constituent les PAC géothermales (dans les appellations, le premier terme désigne l'origine du prélèvement, le second le mode de distribution de la chaleur). Dans le cas de la PAC eau glycolée / eau, la chaleur est puisée dans le sol au moyen de capteurs enterrés où circule de l'eau glycolée.

Du point de vue technologique, il faut distinguer les PAC air/air qui sont très semblables aux splits-systèmes de climatisation et les PAC délivrant la chaleur sur circuit d'eau ; dans un cas, le fluide frigorigène est obligatoirement contenu dans la pièce et les règles de sécurité (EN-378) vont définir des quantités maximales qui vont limiter les charges des fluides inflammables ou modérément inflammables alors que les PAC délivrant la chaleur sur circuit d'eau peuvent disposer le système thermodynamique à l'extérieur et seul un circuit d'eau glycolée transfère la chaleur à l'intérieur de l'habitat.

Tableau 5.14 Marché des PAC résidentielles

PAC	2010	2011
Air/ eau	53 854	55 299
Eau/eau	6 658	5 926
Sol/sol	1 548	1 312
Sol/eau	751	553
ECS	-	25 000

Le marché s'est stabilisé autour de 60 000 unités par an après avoir connu jusqu'à 150 000 unités par an lorsque les pompe à chaleur étaient éligibles au crédit d'impôt.

Tableau 5.15 Fluides utilisés sur le marché neuf des PAC résidentielles en 2010 et 2011

Fluides utilisés	R-410A	R-407C	HFC-134a	R-417A
2010	85 %	8 %	5 %	2 %
2011	90 %	5 %	5 %	-

Là aussi comme pour la climatisation à air la domination du R-410A est évidente et les options techniques pour les fluides sont identiques : HFC-32 et mélanges HFC/HFO à base de HFC-32 cf. tableau 4-6. Ceci s'applique aussi aux chauffe-eau thermodynamiques.

**Pour les pompes à chaleur industrielles**, suivant le niveau de températures, les fluides candidats pour le futur sont le R-1234ze et le R-1233zd. Les températures critiques de ces deux fluides sont respectivement de 109,4 °C et 165,6 °C, ce qui permet aux industriels spécialisés de proposer des pompes à chaleur à plus haut niveau de température, à condition que les problèmes de lubrification soient correctement traités.

## 8 GROUPE REFROIDISSEURS D'EAU (CHILLERS)

Le Tableau 5.16 présente la consolidation des marchés de chillers pour les trois gammes de puissances considérées dans les inventaires [BAR12]

Tableau 5.16 Evolution des marchés GRE de 2000 à 2010 et données 2011

Marchés (nombre unités)	2000	2005	2010	2011
GRE P < 50 kW	3 440	9 710	3 220	2 890
GRE 50 < P < 350 kW	4 910	2 950	3 350	3 390
GRE P > 350 kW	1 480	850	820	1 000
<i>Dont Groupes centrifuges</i>	49	53	56	56

Comme le fait voir le tableau 5-17, le choix des fluides est plus diversifié pour les groupes refroidisseurs d'eau volumétriques qui couvrent toutes les puissances.

Tableau 5.17 Fluides utilisés sur le marché neuf des GRE 2010-2011

Fluides utilisés	2010	2011
GRE P < 50 kW	R-407C (31 %) R-410A (69%)	R-407C (27 %) R-410A (73 %)
GRE 50 < P < 350 kW	R-407C (45 %) R-410A (53 %) R-717 (2 %)	R-407C (53 %) R-410A (45 %) R-717 (2 %)
GRE P > 350 kW	R-407C (22,5 %) R-410A (25,5 %) HFC-134a (50 %) R-717 (2 %)	R-407C (22 %) R-410A (26 %) HFC-134a (50 %) R-717 (2 %)
Compresseurs centrifuges	HFC-134a (100 %)	HFC-134a (100 %)

On trouve une part non négligeable de ces **groupes de petite et moyenne puissances fonctionnant au R-407C** (HFC-32/125/134a 23/25/52). Les fluides de remplacement sont les mêmes que ceux qui sont indiqués pour le HCFC-22 (cf. tableau 4.8) à savoir des fluides à base de HFC-32 avec des concentrations inférieures où, en fait, le R-125 et le HFC-134a sont remplacés par le R-1234yf et/ou le R-1234ze avec **des GWP de l'ordre de 300** car la concentration de HFC-32 reste égale ou inférieure à 40 %.

**Pour les groupes fonctionnant au R-410A**, on trouvera les mêmes mélanges candidats avec des teneurs en HFC-32 autour de 70 % et donc des GWP autour de 500.

A noter que comme les groupes refroidisseurs d'eau peuvent être compacts et placés en dehors des espaces occupés, il est possible **d'utiliser de l'ammoniac** à partir d'une puissance typiquement supérieure à 250 kW froid pour compenser les surcoûts dus aux échangeurs. Il est aussi possible **d'utiliser du propane R-290**, ce qui est proposé par certaines firmes européennes.

Pour les puissances > 350 kW, **les groupes centrifuges** et certains groupes à vis fonctionnent au HFC-134a. Pour les groupes centrifuges, les essais sont assez avancés et le R-1234ze semble bien être le fluide de référence pour le futur.

## 9 CLIMATISATION EMBARQUEE

Le secteur de la climatisation embarquée se divise en trois sous-secteurs, déterminés par les technologies utilisées.

- La climatisation automobile comprend les circuits de climatisation des véhicules particuliers et utilitaires légers (VUL), jusqu'à 5 t.
- Les véhicules industriels (VI) regroupent les camions et tracteurs agricoles. Ce sous-secteur est proche de celui de la climatisation automobile. Seule la cabine du conducteur est rafraîchie, par des systèmes de technologie identique. Les cars et bus présentent des systèmes de climatisation différents, plus puissants, où tout le véhicule est rafraîchi.
- Dans le cas des trains, des tramways, des métros et des RER, les technologies sont reprises des technologies de climatisation fixe et les fluides sont soit du HFC-134a, soit du R-407C.

Tableau 5.18 Nouvelles immatriculations de véhicules

MARCHES	Véhicules particuliers et VUL jusqu'à 5 t	Véhicules Industriels	Cars et bus
2010	2 669 281	41 773	5 382
2011	2 633 483	47 363	6 206

- En climatisation automobile et pour les bus ainsi que les cabines de camions ou de tracteurs, seul le HFC-134a est utilisé.
- Les équipements de climatisation des trains utilisent le HFC-134a ou le R-407C, selon qu'ils équipent les TGV ou les TER et postes de conduite [PAS12].

Tableau 5.19 Charges moyennes

Charges (kg)	Climatisation automobile	Véhicules Industriels	Cars et bus	Trains
2010	0,54	0,77	12,1	10,9
2011	0,52	0,76	11,5	10,6

Le R-1234yf a été choisi comme fluide de remplacement du HFC-134a, après de très longues études comparatives menées sur banc d'essais et des essais sur flottes de véhicules, pour tous les composants. Des groupes de travail internationaux se sont réunis sous l'égide de SAE et ont étudié de manière approfondie les risques associés à l'inflammabilité très modérée de ce fluide. La compétition entre le R-1234yf et le CO<sub>2</sub> s'est déroulée de manière âpre de 2006 à 2010. Le CO<sub>2</sub> n'est pas apparu comme une option mondiale avec de plus un coût du système supérieur d'au moins un facteur 2 à 2,5 comparativement aux systèmes fonctionnant au R-1234yf, et ce du fait de la haute pression du CO<sub>2</sub>. La controverse de 2013 en Europe, sur l'inflammabilité du R-1234yf vise à prolonger l'usage du HFC-134a.

Pour le R-407C, comme dit précédemment (tableau 4-8), les remplaçants sont des mélanges contenant du HFC-32 jusqu'à 40 % et dont le GWP se situe autour de 300.



Troisième extrait : les technologies alternatives à la production de froid par systèmes à compression

# DONNEES RELATIVES AUX TECHNOLOGIES ALTERNATIVES AUX SYSTEMES A COMPRESSION CONTENANT DES HFC A FORT GWP

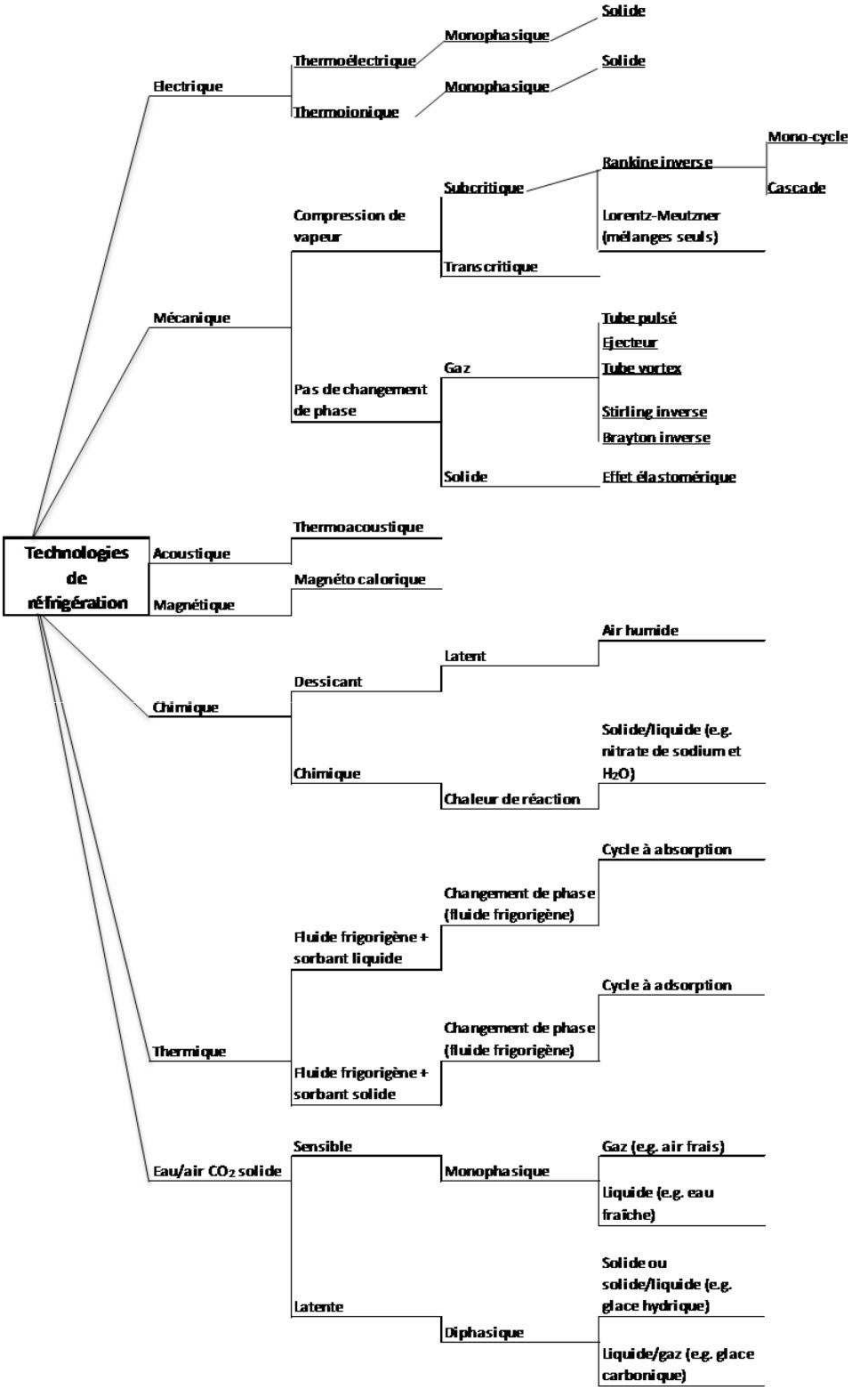


Figure 6.1 Structuration par principe physique des systèmes de réfrigération (Brown 2011)

Comme le fait voir la figure 6.1, la production de froid peut se faire par des procédés de conversion électriques, mécaniques, acoustiques, magnétiques, chimiques et thermiques. Cette variété a amené à des développements de niche pour certaines technologies, mais une technologie couvre massivement presque toutes applications : la compression de vapeur de fluides à changement de phase. On retrouvera aussi le changement de phase dans les procédés à absorption adsorption et par stockage et déstockage solide-liquide ou solide-vapeur. Les technologies qui ont déjà des applications ou qui font l’objet de recherche significatives sont décrites dans les sections suivantes.

Ref. J.S. Brown, P.A. Domanski. *Alternative cooling technology options. ICR 2011, August 21-26, Prague, Czech Republic.*

## 1.1 Machine frigorifique à absorption

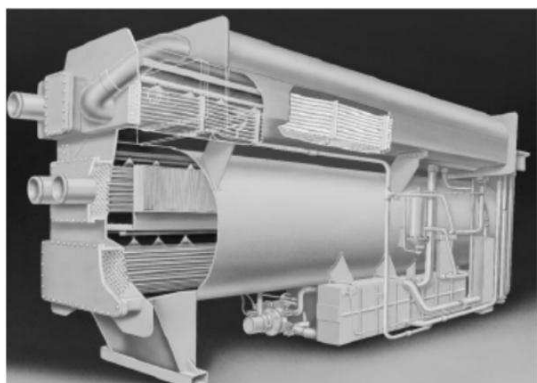


Figure 6.2 Machine à Absorption LiBr (Trane)

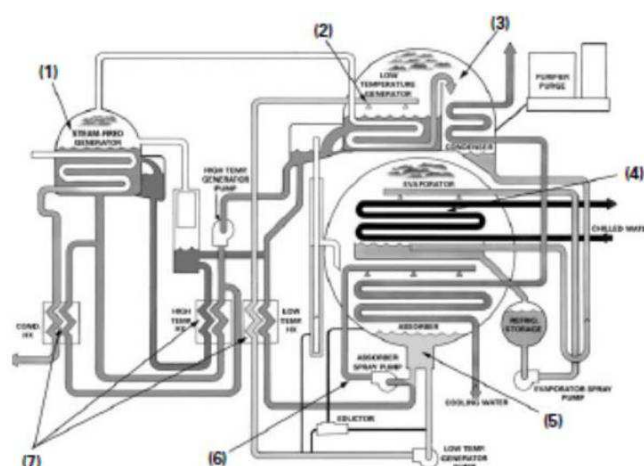


Figure 6.3 Schéma de principe d'une machine à double effet (Trane)

Les machines à absorption existent depuis l'invention des machines frigorifiques (autour de 1850)., L'absorption a précédé les systèmes à compression. Les deux couples, frigorigène et absorbant, qui ont dominé le marché des machines à absorption et qui dominent encore sont :

- l'eau comme frigorigène et la solution eau-bromure de lithium comme absorbant
- l'ammoniac comme frigorigène et la solution eau-ammoniac comme absorbant.

### **Eau –Bromure de Lithium**

Les groupes refroidisseurs d'eau (GRE) à absorption eau-bromure de lithium sont en général des machines de puissances supérieure à 350 kW froid et jusqu'à plusieurs mégawatts (cf. figure 6.2). Les seules exceptions sont les machines produites par le groupe YASAKI dont les machines commencent autour de 50 kW froid. Les machines eau-bromure de lithium évaporent de l'eau à 2 °C et fonctionnent donc sous vide partiel (7 millibar), ce qui implique des volumes très importants car la masse volumique de la vapeur d'eau à 2 °C est de 5 g/m<sup>3</sup>.

Comme l'indique les documents de TRANE qui fabrique aussi bien des GRE à absorption qu'à compression, l'absorption représente de l'ordre de 0,5 % du marché mondial des GRE de grande puissance.

Tableau 6.1 Vente des machines à Absorption eau – Bromure de lithium en Chine (Chen 07)

Year	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Direct-fired type	1230	1341	1529	1352	2091	2385	3052	2785	4200	5600
Total	3249	3575	2780	2600	3289	3845	4320	3838	5500	6917

Comme le fait voir le tableau 6.1 des ventes annuelles de GRE eau-bromure de lithium, la Chine à l'instar du Japon et de la Corée produit et utilise un parc de plusieurs dizaines de milliers de ces GRE ; la moitié sont des machines utilisant un brûleur gaz (tableau 6.1 – « direct-fired »), les autres fonctionnent avec de la vapeur d'eau comme source de chaleur. A noter que l'efficacité énergétique de tels groupes pour une température d'évaporation de 2 °C et une condensation à 35 °C varie entre 1 et 1,2. Pour ces trois pays, les machines à absorption permettent de climatiser en utilisant directement le réseau gaz ou les utilités industrielles et non pas le réseau électrique aux heures de pointe. Le Japon dans les années 80 a fait un énorme travail d'amélioration de l'efficacité de ces machines avec les systèmes double effet faisant passer l'efficacité énergétique de COP 0,7 à 1,1. Il faut pour cela 11 échangeurs et le bouilleur fonctionne aux alentours de 170 °C. Avec ces performances énergétiques l'asymptote est quasiment atteinte avec l'eau-bromure de lithium car les

machines triple effet requièrent 17 échangeurs et la température maximale est de l'ordre de 225 °C et le COP autour de 1.4.

### **Ammoniac - Eau**

On doit noter que pour l'eau-ammoniac, une mise en œuvre particulière existe dite à absorption-diffusion – eau + ammoniac + une pressurisation à l'hydrogène pour les réfrigérateurs domestiques utilisés en hôtellerie (pour limiter le bruit), en camping (fonctionnement 12 ou 24 V) et fonctionnement éventuel sur brûleur gaz. Le marché reste à peu près constant, autour de 1 million d'unités par an, et Electrolux reste une marque de référence sur cette niche qu'il faut comparer aux 110 millions de réfrigérateurs à compression vendus dans le monde en 2012. Ces réfrigérateurs ne peuvent pas rentrer en compétition sur le marché généraliste du froid domestique compte tenu de leur très faible efficacité énergétique.



Figure 6.4 Réfrigérateur à absorption diffusion eau-ammoniac de 31 l

A partir de la technologie SERVEL des années 70, Robur a développé des machines de climatisation à absorption ammoniac-eau qui peuvent aussi fonctionner en pompe à chaleur, le marché est de l'ordre de cinquante à cent machines/an. A noter que le coefficient de performance frigorifique est de l'ordre de 0,7. A noter aussi que l'engineering allemand Borsig, qui était spécialisé dans les machines ammoniac-eau de grandes puissances (plusieurs MW froid) pour faire du froid, y compris à -40 °C, ne met plus ces machines au catalogue.

Il faut souligner que du point de vue énergétique deux créneaux existent :

- la récupération / transformation de chaleur fatale
- le froid solaire.

Ce dernier créneau se relance lentement et voit la création de start-ups en Europe qui visent à ces développements. On trouvera majoritairement des machines à absorption (70 %) ; le marché mondial est estimé à 700 machines / an (BOU13).

**Les fabricants de machines Eau –Bromure de lithium :** Une vingtaine d'entreprises chinoises, TRANE, CARRIER, YORK, EBARA, HITACHI, KAWASAKI, HUNDAI...

**Les fabricants de machines Eau –Ammoniac :** Electrolux et quelques compétiteurs pour les petits réfrigérateurs mini-bar et camping. Robur pour la climatisation / pompe à chaleur

**Les coûts des machines sont plus élevés d'où le positionnement sur des niches**

### **Références**

Guangming Chen, Yijian HE. 2007. The latest progress of absorption refrigeration in China. International Congress of Refrigeration, Beijing, China. Paper ICR07-b2-174.

Trane Horizon Absorption Series. 2001. Two-stage steam-fired or hot water absorption water chillers. Documentation commercial ABS-PRC004-EN.

B. Thonon. European project EIE/06/072 / S12.444283. Promotion of efficient heat pumps for heatings (ProHeatPump). Report on renewables and heat pumps. WP 5, Deliverable n° 19.

## 1.2 Machine frigorifique à adsorption

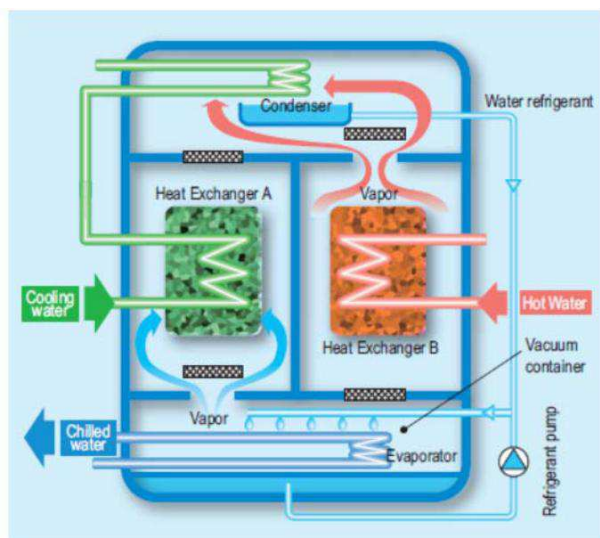


Figure 6.5 Principe d'un système à adsorption



Figure 6.6 Machine à adsorption MYCOM

Les machines à adsorption ont partie liée avec le solaire ou la récupération d'énergie thermique fatale car l'efficacité énergétique (rapport de la puissance frigorifique à la puissance thermique fournie) est faible, de l'ordre de 0,6, mais l'intérêt est qu'elle valorise de la chaleur à faible niveau de température de 70 à 80 °C. Comme le fait voir la figure 6.5, le système comporte une matrice solide qui peut être soit de l'aérogel de silice, soit une zéolithe. Cette matrice solide adsorbe de la vapeur d'eau quand elle est refroidie et désorbe la vapeur d'eau piégée dans la matrice solide lorsqu'elle est chauffée. On comprend par cette simple description qu'il y a une perte énergétique majeure lorsqu'il faut refroidir la matrice qui vient juste d'être chauffée. D'où un des perfectionnements possibles en faisant fonctionner le système à adsorption avec au moins 4 échangeurs et non pas 2 pour récupérer une partie des énergies de chauffage et refroidissement. La figure 6.6 montre le côté massif de ces installations qui fonctionnent bien sûr sous vide puisqu'elles évaporent de l'eau.

La marque Mayekawau (Mycom) présente à la fois la variation des performances (cf. figure 6.7) mais aussi les caractéristiques des machines : une machine produisant 100 kW de froid à 15 °C soit à 17 millibar, utilise de la chaleur à 68 °C mais a besoin de 50m<sup>3</sup>/h d'eau au condenseur pour évacuer la chaleur à 27 °C et pèse 6,6 tonnes !

A 200 kW : 10 tonnes et à 430 kW : 25 tonnes.

Il faut donc disposer de beaucoup de chaleur perdue à 70 °C pour valoriser un tel investissement.

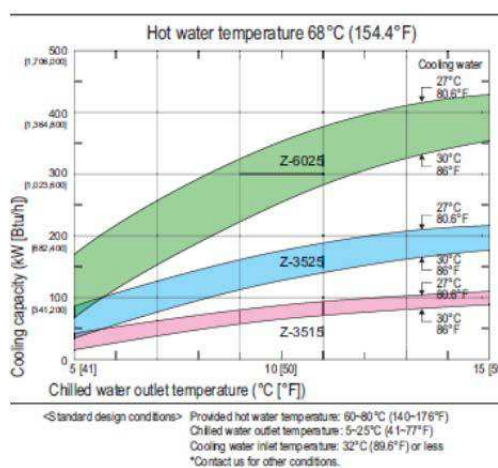


Figure 6.7 Variation de la puissance frigorifique en fonction de la température

Les fabricants de telles machines sont : MAYEKAWA, Weatherite, et des start-up comme SORTECH

**Les usages sont :**

- le froid solaire
- la récupération de chaleur perdue à basse température

**Les coûts des composants sont élevés car :**

- le fonctionnement en dépression implique des épaisseurs significatives car il faut de grands volumes
- la masse significative d'aérogel de silice ou de zéolithe car l'ordre de grandeur pour les fonctionnements mono-étagés est de 1 kg de zéolithe pour adsorber 50 g de vapeur d'eau ; ce chiffre peut passer à 100 g de vapeur d'eau /kg d'adsorbant pour des systèmes bi-étagés.

**Marché mondial actuel de l'ordre de 60 à 80 machines /an****Références**

F. Boudéhenn. 2014. Etat des lieux de la climatisation solaire. Rassemblement CQP – Juin 2014.

S. Jribi, I.I. El-Sharkawy, S. Koyama, B.B. Saha. 2010. Study on activated carbon-CO<sub>2</sub> pair : adsorption characteristics and cycle performance. International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Tehchnology, 17-19 February 2010, Tokyo, Japan.

MAS Uyun, T. Miyazaki, Y. Ueda and A. Akisawa. 2010. Numerical Analysis of Double Effect Adsorption Refrigeration Cycle Using Silica-Gel/Water Working Pair. International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Tehchnology, 17-19 February 2010, Tokyo, Japan.

E.E. Vasilescu, R. Boussehain, M. Feidt, A. Dobrovicescu. 2008. Analyse exergetique comparative des systèmes frigorifiques à adsorption à un ou deux étages à simple ou double effet. Termotehnica 2/2008.

AdRef-Noa. Adsorption chiller with zeolite. Commercial documentation Mycom.

---

### 1.3 Machine frigorifique à cycle de Brayton

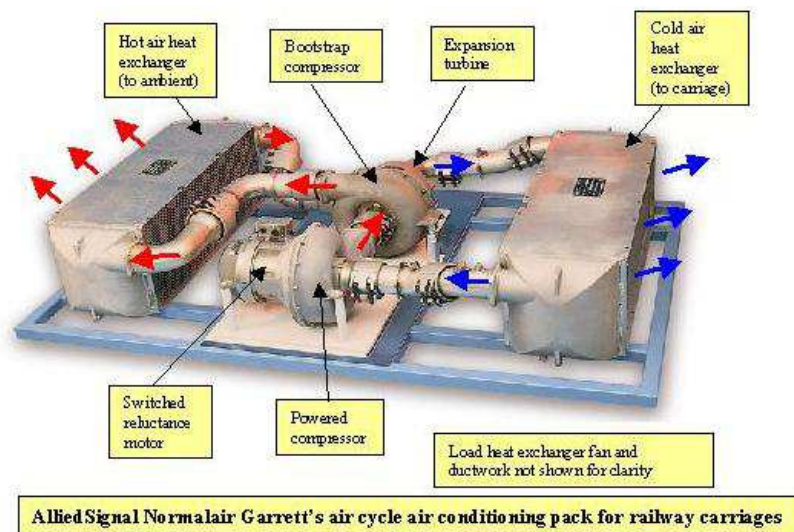


Figure 6.8 Système Brayton pour la climatisation ferroviaire (Garrett)

Les systèmes de climatisation basés sur le cycle de Brayton-Joule à air ont des systèmes développés pour toute l'aviation civile depuis les années 50. Ces systèmes sont intégrés dans le système de gestion de la pressurisation, de la température et de l'hygrométrie de la cabine. Les points essentiels étant la légèreté du système de turbo-compression et non pas la performance énergétique. A noter qu'il existe des systèmes Brayton pour les cycles cryogéniques à la fois pour la liquéfaction du méthane pour de faibles débits ( $< 2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de méthane) et pour des applications spatiales à  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Des constructeurs de ces machines pour l'aviation, comme Garrett ou Liebherr, ont développé dès la fin des années 90 de tels systèmes pour la climatisation des trains ICE avec des commandes de l'ordre de 100 unités.

Le cycle Brayton à air est très facilement calculable et ses performances dépendent des températures de source et de puits comme tout système thermodynamique et des efficacités des compresseurs et des turbines.

Comme on le voit figure 6.9, qui indique la performance énergétique pour des rendements de turbine et de compresseur de 0,9, pour un écart de température, de seulement  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ , soit un taux de compression de 2, le COP est de 1,5 et surtout ce COP baisse significativement avec l'augmentation du taux de compression, ce qui est directement lié à l'accroissement de l'écart de températures source / puits.

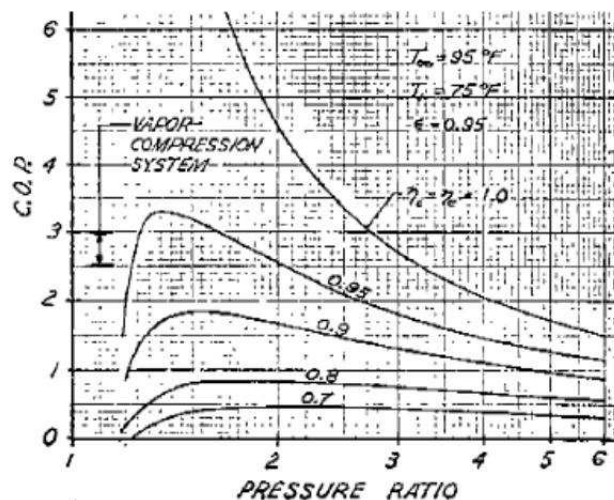


Figure 6.9 Variation de la puissance frigorifique en fonction de la température (Scott 76)

**Les fabricants de telles machines sont** : Garrett, Liebherr pour l'aviation et les trains ICE et pour les basses températures Air Liquide et ses concurrents.

**Les usages habituels sont** :

- Climatisation des avions
- Applications cryogéniques de quelques dizaines de W

**Les coûts des composants sont** a priori du même ordre de grandeur pour les systèmes de climatisation ferroviaire.

**Marchés potentiels** : la généralisation de la technologie pour la climatisation des trains n'est pas vérifiée.

## Références

Liebherr-Aerospace & Transportation SAS. 2011. Air Cycle Air Conditioning Technology On Board the ICE 3. Documentation.

S. Engelking, H. Kruse. 1996. Development of Air Cycle Technology for Transport refrigeration. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue. Paper 348.

A. Gigiel, T. Brown, D. Holder, and P. Fitt. 1995. Cycles à air pour les systèmes frigorifiques et les pompes à chaleur. IIF/IIR Bulletin 95-4.

T.C. Scott, G.L. Davis. 1976. Thermodynamics of Air/Water-Cycle Air-Conditioning Systems. International Compressor Engineering Conference at Purdue University. Paper 229.

---



## 1.4 Machine frigorifique Stirling



Figure 6.10 Glacière à système Stirling Coleman



Figure 6.11 Module Stirling de Twinbird

Une des premières machines frigorifiques développée l'a été par Philips en 1950. Par la suite, les applications se sont dirigées vers les basses températures, les systèmes Stirling étant particulièrement bien adaptés pour les grands écarts de températures entre la source et le puits. La société Stirling Cryogenics a commercialisé plus de 3 000 de ces systèmes basse température (de -80 à -200 °C) pour des puissances allant de quelques dizaines de kW à quelques milliers.

Pour les applications en réfrigération, la machine à piston libre développée par Sunpower dans les années 70, avec des puissances variant de 35 W à 7,5 kW. Depuis 2002 l'entreprise japonaise Twinbird commercialise différents modules (cf. figure 6.11). Ces modules peuvent être intégrés par exemple dans des glacières portables (cf. figure 6.10). Les modules Stirling ont été développés préférentiellement pour des puissances de quelques centaines de watts, une des limitations étant les surfaces réduites des « bouts » chaud et froid des machines Stirling. Ces tailles réduites sont intrinsèques au procédé.

**Les puissances frigorifiques obtenues** varient de quelques **dizaines de W** à **presque 10 kW** pour les applications frigorifiques « classiques ». Pour les refroidisseurs cryogéniques de -80 à -200 °C, les puissances vont jusqu'à plusieurs mégawatts froid.

Pour un écart de températures entre la source froide et le puits chaud de 100 °C avec une production frigorifique de -80 °C, **le COP est de l'ordre de 0,3** et pour **une température de -20 °C, le COP est de l'ordre de 0,6**, ce qui est de fait inférieur aux cycles à compression de vapeur.

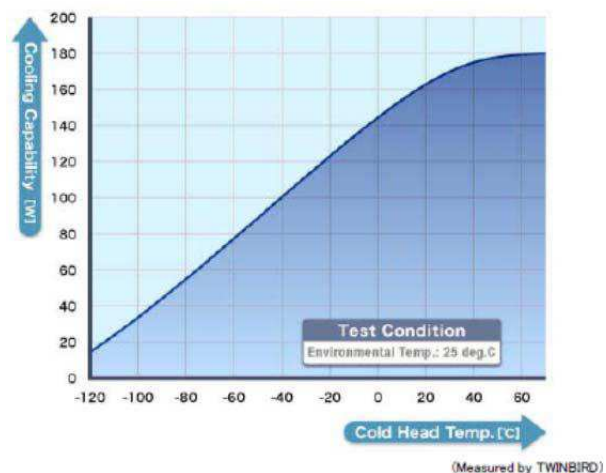


Figure 6.12 Variation de la puissance frigorifique en fonction de la température

**Les fabricants de telles machines sont :** Twinbird, Sunpower, Stirling Cryogenics

**Les usages habituels sont :**

- applications cryogéniques médicales industrielles, biologie, ...
- applications frigorifiques : glacières portables

**Les coûts des composants sont** plutôt élevés car fonctionnement à haute pression avec des matériaux nobles.

**Marchés potentiels :** le petit froid commercial

## Références

D.M. Berchowitz. 1992. Free-Piston Stirling Coolers. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue University. Paper 171.

M.J. Fabien. 1991. Evaluation of the free-piston Stirling cycle for domestic cooling applications. XVIIIe Congrès international du froid, Montréal, Québec, Canada. 10-17 Août 1991.

FPSC. SC-UE15 150W Type FPSC Module. [http://fpsc.twinbird.jp/legacy/en/sc\\_ue15\\_mod\\_e.html](http://fpsc.twinbird.jp/legacy/en/sc_ue15_mod_e.html). 2013/08/09.

Coleman Stirling Power Cooler. <http://coleman.com/product> 2013/08/09.

---

## 1.5 Machine frigorifique à tube pulsé



Figure 6.13 Tube pulsé (Sumitomo)

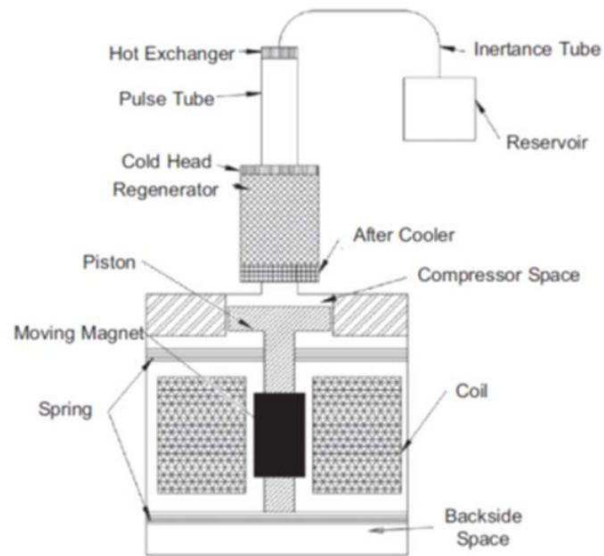


Figure 6.14 Coupe d'un tube pulsé de type « Stirling » (X. Wang)

Les tubes pulsés cryogéniques constituent une technologie mature depuis le début des années 90 où les performances énergétiques ont rejoint celles des systèmes cryogéniques Stirling. On peut considérer que les tubes pulsés constituent au moins 50 % du marché actuel des cryostats ou réfrigérateurs cryogéniques dont les températures se situent autour de  $-200\text{ °C}$  et jusqu'à  $-270\text{ °C}$ .

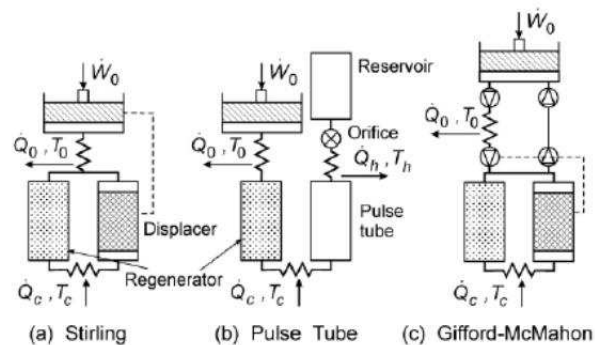


Figure 6.15 Analyse comparative des 3 systèmes cryogéniques qui se partagent le marché des cryostats (extrait de R. Radebaugh 00)

Le principe du tube pulsé à orifice s'explique assez simplement par comparaison aux systèmes Stirling et Gifford-McMahon, le simple volume du tube pulsé remplace le déplacement des autres systèmes. Le débit gazeux oscillant passant à travers l'orifice situé en aval du tube et en amont d'un réservoir. Cet ensemble volume du tube pulsé, orifice et réservoir a le même effet que le déplacement des 2 autres systèmes, à savoir séparer le bout chaud et le bout froid. Le cycle est le suivant :

- 1 Compression de l'hélium dans le tube pulsé
- 2 Ecoulement du gaz comprimé à travers l'orifice et rejet de la chaleur au bout chaud situé en amont de l'orifice
- 3 Aspiration de l'hélium et détente de l'hélium dans le tube pulsé

4 Transfert du gaz froid vers le bout froid (en aval du régénérateur) via la surpression provenant du réservoir

**Les puissances frigorifiques varient de 1 à 100 kW à des températures de l'ordre de -200**

**°C Les COP référés à Carnot sont de l'ordre de 5 à 10 %**

**Les écarts de températures accessibles varient de 220 à 280 K**

**Les fabricants de telles machines sont :** Cold Edge, Sumitomo, Cryomech, Air Liquide, Linde, Thales Aerospace

**Les marchés sont :**

- les cryostats pour les cryo-pompes nécessaires à la fabrication de semi-conducteurs, soit un marché de 20 000 cryostats /an encore dominé par les Cryostat Gifford - McMahon
- les applications d'observations satellitaires, 500 à 1000 cryostats par an, puissance 1 à 2 W
- les applications médicales
- la liquéfaction du gaz naturel (démonstration en préparation)

**Les coûts des machines se situent entre 30 k€ et 80 k€ selon les puissances**

## **Références**

X. Wang, W. Dai, J. Hu, E. Luo, and L. Zhou. 2011. Performance of a Stirling-type pulse tube cooler for high efficiency operation at 100 Hz. . International Cryocooler Conference Inc. Boulder CO. USA.

D.R. Brown, J.A. Dirks, N. Fernandez, T.B. Stout. 2010. The Prospects of Alternatives to Vapor Compression Technology for Space Cooling and Food Refrigeration Applications. Report prepared for the US DOE. Ref. PNNL-19259.

J.S. Brown and P.A. Domanski. 2011. Alternative cooling technology options. ICR 2011, August 21-26, Prague, Czech Republic. ID: 214.

P. Duthil. 2007. Un réfrigérateur sonore. IPN Science n° 11, p. 26-30. Novembre 2007.

W.E. Gifford and R.C. Longworth. Pulse Tube Refrigeration Progress. Adv. in Cryogenic Engineering, Vol. 10, Plenum Publishing Corp., New York (1965), pp. 69-79.

I. Paek, J.E. Braun, and L. Mongeau. 2006. Evaluation of Thermoacoustic Cycles for Cooling Applications. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 17-20, 2006. R130.

R. Radebaugh. 2000. Development of the Pulse Tube Refrigerator as an Efficient and Reliable Cryocooler. NIST.

S. Rotundo, G. Hughel, A. Rebarchak, Y. Lin, B. Farouk. 2007. Cryocoolers 14, edited by S.D. Miller and R.G. Ross, Jr. International Cryocooler Conference Inc. Boulder CO. USA.

---

## 1.6 Machine frigorifique thermo-acoustique

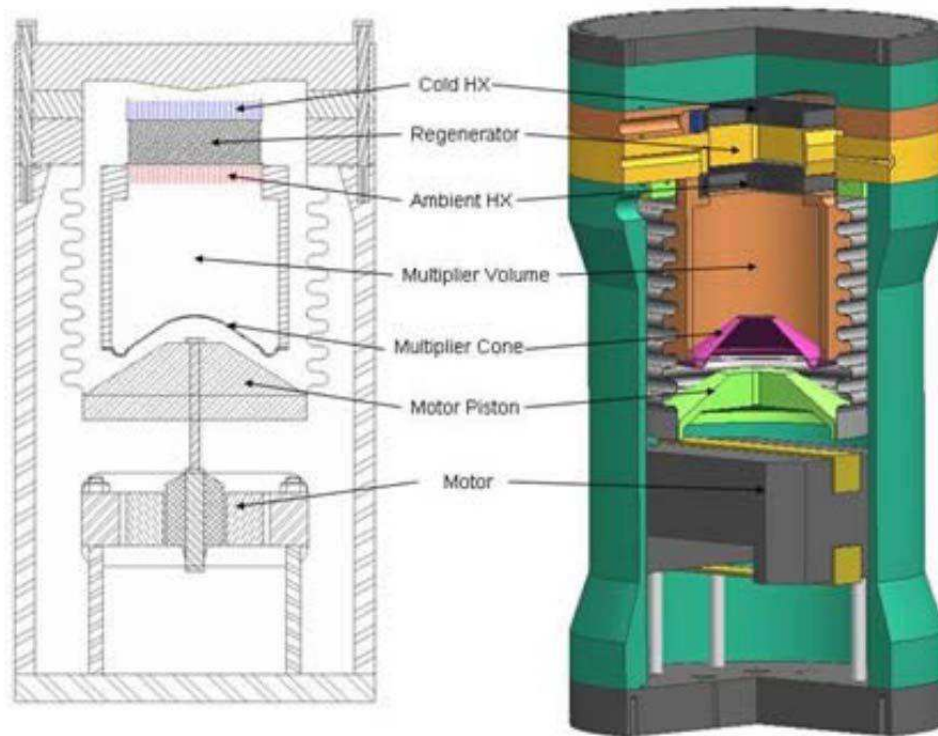


Figure 6.16 Congélateur thermoacoustique Ben & Jerry's (Pen State university)

Le froid thermo acoustique consiste à organiser le transfert de chaleur d'un fluide en résonance acoustique (échauffement à la compression du gaz par l'onde acoustique, refroidissement lors de la détente) vers une structure solide isolante (figure 6.16 : Regenerator et figure 6.17 paroi). Ce transfert va créer un gradient thermique qui va permettre de générer un « bout » chaud (figure 1 : ambient Hx) et un « bout » froid (Cold Hx)

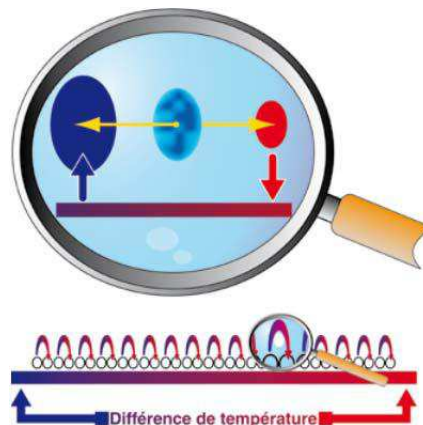


Figure 6.17 Principe de la compression/ détente du gaz par l'onde thermoacoustique et échange avec la paroi (P. Duthil)

Le système consomme de l'énergie acoustique générée par le résonateur acoustique qui est mu électriquement et développe un cycle qui se rapproche du cycle Stirling, à savoir deux évolutions isochores (l'une de détente, l'autre de compression) et deux évolution de transfert de chaleur dites « isothermes ». Bien sûr les évolutions isothermes sont idéales et les transferts de chaleur se font avec des écarts de température.

L'effet thermo-acoustique est connu depuis le 19<sup>ème</sup> siècle mais la thermo-acoustique pratique n'a commencé qu'à partir de 1960, par les calculs de N. ROTT et sont liés aussi aux travaux sur les tubes pulsés qui en fait s'effectuent à plus basse fréquence. Mais les développements continus se font à l'université de PEN State sous la houlette de S. Garrett. En 2003, cette équipe a réalisé un

congélateur démonstrateur « Ben's & Jerry » dont on peut analyser les performances tableau 6.2 aux côtés de deux prototypes, l'un pour l'espace STAR (1992) et TALSAR (1991).

Tableau 6.2 Performances de systèmes thermo-acoustiques (source G. Pénelet 2010)

	S.T.A.R.	T.A.L.S.R	« Ben & Jerry's » Fridge
$\Delta T$ (K)	<80	<50	<50
$Q_c$ (W)	<5	260	120
COPR (%)	20	40	19
Working Fluid	97% He, 3% Ar 10 Atm. (1 MPa)	89% He, 11% Xe 20 Atm.	He 10 Atm.

Comme on peut le constater :

- les puissances frigorifiques des démonstrateurs sont de quelques dizaines à quelques centaines de Watts
- les COP référés à Carnot sont de l'ordre de 20 % et peuvent d'élever à 40 %
- les écarts de températures accessibles par des prototypes de 50 à 80 °C

**Les fabricants de telles machines sont** des sociétés de R&D (Hekyom en France) ou des laboratoires (LAUM).

**Les démonstrations ont été faites** dans une quinzaine de laboratoires dans le monde.

**Les usages potentiels sont** : le petit froid commercial, mais aussi des systèmes de grandes tailles pour la liquéfaction du gaz naturel.

**Les coûts des composants sont** : plutôt du côté « high Tech »

**L'estimation des marchés potentiels** porte sur la production d'électricité par le cycle thermo-acoustique moteur par récupération de chaleurs perdues et pour la production d'électricité à bord de satellites.

## Références

G. Pénelet. 2010. Introduction à la thermoacoustique. Journées thématiques « Machines thermoacoustiques : contribution au développement durable ». Paris, 10 décembre 2010.

P. Duthil. 2007. Un réfrigérateur sonore. IPN Science 11 (2007) 26-30.

G. Poignand. 2006. Réfrigérateur thermo-acoustique : Etude du système compact et du comportement transitoire. Thèse de doctorat de l'Université du Maine, Le Mans, France.

I. Paek, J.E. Braun, L. Mongeau. 2006. Evaluation of thermoacoustic cycles for cooling applications. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 17-20, 2006. R130.

M.E. Poese and S.L. Garrett. 1998. Performance measurements on a thermoacoustic refrigerator driven at high amplitude. The Pennsylvania State University. Technical Report no. TR98-003.

R. Starr, P.K. Bansal, R.W. Jones, B.R. Mace. 1996. The Reality of a Small Household Thermoacoustic Refrigerator. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, 1996. Paper 344.

## 1.7 Machine frigorifique magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est un effet qui est associé à l'exposition, puis au retrait d'un matériau magnétique dans un champ magnétique. Cet effet a été mis en évidence en 1881 par Warburg. Cette description sommaire implique que soit le matériau magnétique circule alternativement dans et hors champ magnétique, ce qui est possible avec des slurries comportant en suspension des matériaux magnétiques, soit que l'aimant, de préférence permanent, change de position de manière alternée. Il existe de tels dispositifs rotatifs.

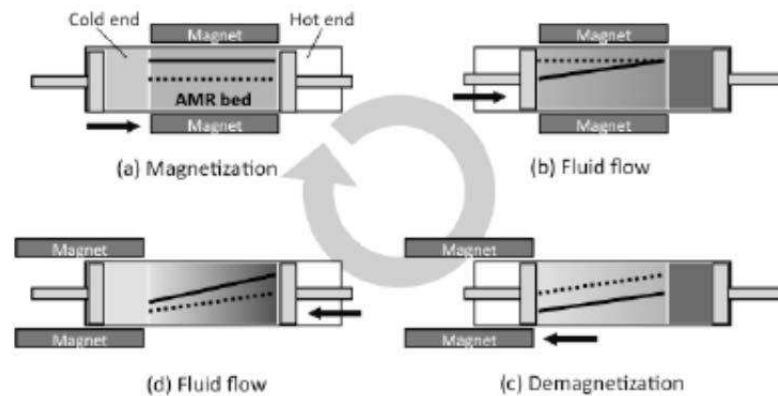


Figure 6.18 : Principe du froid magnétique (Kawanami 2010)

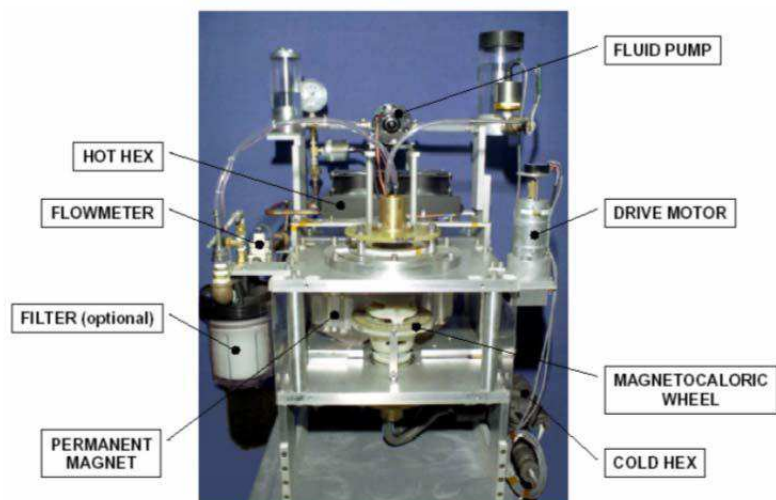


Figure 6.19 : Principe du froid magnétique (Astronautics Corporation of America)

La figure 6.18 montre le cycle de fonctionnement qui est un cycle de transfert de chaleur alterné (exothermique puis endothermique) en étant **dans** puis **hors** du champ magnétique et la figure 6.19 montre un des premiers prototypes.

Le matériau magnétique sélectionné pour fonctionner à des températures proches de l'ambiance est le gadolinium ou des alliages de ce matériau.

Il est à noter qu'il faut des champs magnétiques d'au moins 2 Tesla avec des aimants permanents pour obtenir des résultats significatifs. Pour obtenir de telles intensités magnétiques, la qualité des matériaux et l'utilisation de terres rares est indispensable, ce qui amène obligatoirement à effectuer une analyse de cycle de vie des matériaux utilisés. Il en va de même du gadolinium qui est aussi une terre rare. Les recherches matériaux portent justement sur le remplacement du gadolinium par d'autres alliages. Le coefficient de performance est très sensible aux écarts de températures qui sont liés à la fois au point de curie du matériau et à la variation de susceptibilité magnétique du matériau en fonction de la température.

**La puissance frigorifique obtenue jusqu'à alors** est de l'ordre de 1 kW.

**La puissance électrique fournie** est de 800 W pour produire ce kW, **pour un écart de températures** de 12 °C **entre la source et le puits** selon les données publiées par Engelbrecht.

**Le COP est de** 1,2 tel que mesuré. Les COP envisagés, en prenant en compte l'ensemble des auxiliaires, sont du même ordre de grandeur que ceux des systèmes à compression de vapeur.

L'entreprise française Cooltech, qui existe depuis 2003, vient de faire une levée de fonds de 8 M€ pour le développement du froid magnétique et revendique un effectif de 30 personnes. Pour l'instant, aucun prototype fonctionnel n'a été présenté. Sur l'échelle TRL (Technologie Readiness Level) qui comporte neuf niveaux, TRL 1 étant la preuve de concept élémentaire et TRL 9 l'industrialisation, le froid magnétique est à un TRL de 2 à 3.

**Entreprises de R&D de tels systèmes** : Astronautics Corporation of America, Cooltech, Chudu Electric Power,...

**Les usages habituels sont** : il n'existe pas d'usage industriel actuel.

**Les coûts des composants sont** élevés compte tenu de la nature des matériaux.

**Le champ d'application potentiel** est le petit froid commercial à température positive pour les produits.

## Références

- [Bou08] Houssef Rafik El-Hana BOUCHEKARA. Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation. Thèse de Génie électrique, Institut Polytechnique de Grenoble. 2008
  - [Dea84] D.D. DEARDORFF and D.L. Johnson. Magnetic Refrigeration Development. TDA Progress Report 42-78. April-June 1984.
  - [Ego07] Peter W. EGOLF, Andrej Kitanowski, Didier Vuarnoz, Marc Diebold, Christophe Besson. An introduction to magnetic refrigeration. International Congress of Refrigeration, Beijing, 2007.
  - [Eng06] Kurt L. ENGELBRECHT, Greg. F. Nellis, Sanford A. Klein. Predicting the performance of an active magnetic regenerator refrigerator used for space cooling and refrigeration. HVAC&R Research, Vol.12, no. 4, October 2006.
  - [Iif07] Le froid magnétique à température ambiante. 20<sup>ème</sup> Note d'information de l'IFF sur les technologies du froid. Bulletin IIF IIR 2007-5.
  - [May11] Charlotte MAYER. Nouveaux matériaux magnéto-caloriques pour la réfrigération magnétique. Thèse en Physico-chimie de la matière condensée. Université Bordeaux 1. 2011
  - [Row05] Andrew ROWE, Armando Tura, John Dikeos, and R. Chahine. Near room temperature magnetic refrigeration. Proceedings of the International Energy Conference – IGEC-1, Waterloo, Ontario, Canada, June 2005. Paper 084.
-



## 1.8 Machine frigorifique thermoélectrique (TE)

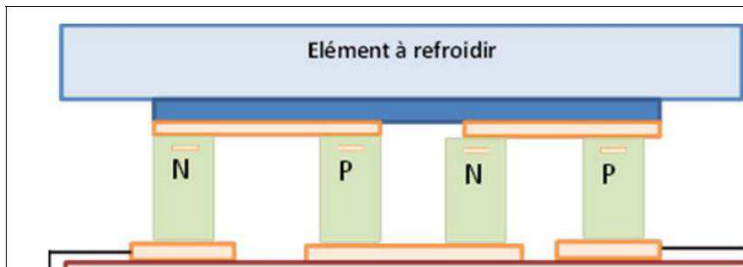


Figure 6. 20 Principe TE

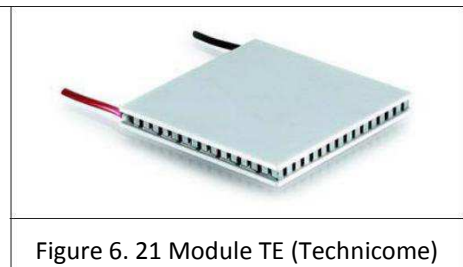


Figure 6. 21 Module TE (Technicome)



Figure 6. 22 Glacière TE

Le froid thermoélectrique est basé sur le principe (cf. figure 6.20) d'associer en série électriquement des couples P et N de matériaux semi-conducteurs usuellement du tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Le matériau de type N est dopé de telle manière à avoir des électrons en excès, alors que ceux de type P sont dopés de manière à être déficients en électrons. Le flux de chaleur est déplacé par le flux d'électrons de telle manière que le refroidissement thermique de la liaison P vers N et le rejet de chaleur de N vers P associent les modules TE thermiquement en parallèle alors qu'ils sont électriquement en série. Les modules commercialisés (cf. figure 6.21) ont **des puissances thermiques, évaluées à un écart de températures nul**, qui varient de 5 à 100 W. En effet l'usage de refroidissement le plus usuel des modules thermoélectriques est le refroidissement de composants électroniques qu'il faut maintenir à une température ambiante donnée. La puissance de refroidissement est faible, au mieux quelques centaines de watts, et l'efficacité énergétique décroît très vite avec l'écart de températures. C'est la raison pour laquelle sont commercialisés des équipements comme les glacières électriques de 12/24 V d'une contenance de 10 à 15 l (cf. figure 6.22) dont la puissance frigorifique typique est de 20 W pour un écart de températures d'une vingtaine de degrés Celsius.

La caractéristique essentielle d'un matériau thermoélectrique est définie par le facteur de mérite Z :

$$Z = \frac{S^2}{\rho \kappa} T$$

Avec :

: coefficient de Seebeck (en V/K)	résistivité électrique ( $\rho$ en $\Omega \cdot m$ )	: conductivité thermique ( $\kappa$ en W/m.K)
-----------------------------------	---	---

La valeur typique des facteurs de mérite est de 1. Les coefficients de Seebeck typiques sont de l'ordre de 0,2 V/K ; on vérifie donc qu'on se situe dans des niveaux énergétiques faibles. De plus, les coefficients de performance relativement à Carnot sont de l'ordre de 10 à 15 % au mieux alors que les systèmes à compression de vapeur standards sont autour de 50 %.

Comme le fait voir la figure 6.23, la puissance thermique varie de manière quasi logarithmique avec le courant et indique une saturation rapide de l'augmentation de puissance. Le facteur le plus important est l'écart de températures, plus il est faible, plus la puissance peut l'être à courant circulant égal.

La figure 6.24 indique des COP inférieurs à 1,5 dès que l'écart de températures entre les bouts chaud et froid est de 20 °C. De plus, comme le fait voir la figure 6.21, les modules présentent une petite surface qui requiert souvent l'usage d'un liquide secondaire pour transférer l'énergie à l'air pour des volumes de taille supérieure à quelques litres.

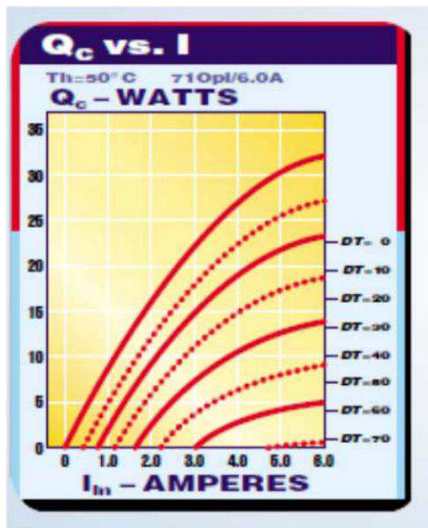


Figure 6.23 Variation de la puissance thermique en fonction de l'ampérage et de l'écart de température (Otey et Moskowitz)

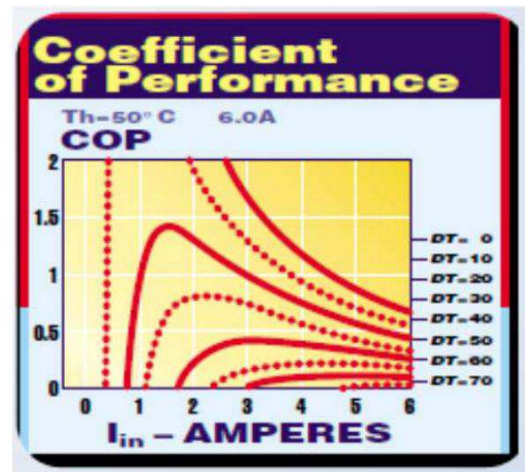


Figure 6.24 Variation du COP en fonction de l'ampérage et de l'écart de température (Otey et Moskowitz)

**Les fabricants de modules sont nombreux :** Ferrotec, Kryotherm, DBK, Laird Technologies, CUI Inc., Analog Technologies, Fisher EklectroniK, Photonik product ...

Ils sont soit fabricants de modules multi-applications, soit spécialisés en refroidissement de composants électroniques ou de sources laser.

Il existe des fabricants de glacières et de petits réfrigérateurs (Samsung, mais aussi des fabricants chinois) qui sont des applications de niche.

**L'usage habituel** est le refroidissement de composants électroniques.

**Les coûts des composants** sont de l'ordre de 10 à 20 € pour un module thermoélectrique capable de produire 10 W sous 10 °C d'écart de températures.

**Estimation des marchés potentiels pour les applications frigorifiques :** marché de niche des glacières portables

## Références

R. Otey and B. Moskowitz. 2001. Thermoelectric coolers offer efficient solid-state heat-management options. From OE Magazine March 2001.

J.G. Stockholm. Génération thermoélectrique. 2002. Energie portable : autonomie et intégration dans l'environnement humain. 21-22 mars 2002, Cachan. Journées Electrotechniques du Club EEA. ISBN 2-909968-10-3. P. 35-42.

J. Yu, B. Wang. 2009. Enhancing the maximum coefficient of performance of thermoelectric cooling modules using internally cascaded thermoelectric couples. International Journal of Refrigeration 32 (2009) 32-39. Elsevier.

Thermoélectricité. <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?oldid=95860001>. Août 2013.

## 1.9 Systèmes à glace carbonique et systèmes à azote liquide

Pour ces systèmes, il y a découplage entre la production du vecteur de froid : glace carbonique ou azote liquide et l'utilisation de la puissance frigorifique. Dans les deux cas, il s'agit en fait d'un stockage de froid qu'on va utiliser sans se soucier a priori de l'énergie incorporée pour disposer de la puissance frigorifique utile.

### **Glace carbonique**

Le  $\text{CO}_2$  présente un point triple à  $-56\text{ }^\circ\text{C}$  et 5,2 bar, ce qui en fait un corps exceptionnel. A pression atmosphérique, il se sublime à  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , sa chaleur latente de sublimation est d'environ 580 kJ/kg, ce qui est 175 % supérieur à la chaleur latente de fusion de la glace hydrique. Comme le fait voir la figure 6.25, la glace carbonique est vendue sous différentes formes selon l'utilisation.



Figure 6.25 Différentes formes de glace sèche de  $\text{CO}_2$  (Messer)

Tout le transport aérien en soute d'avions cargo se fait par sublimation de  $\text{CO}_2$  soit par convection naturelle, soit assisté par système de ventilation.



Figure 6.26 Pelletiseur de glace  $\text{CO}_2$  (Cold Jet)



Figure 6.27 Conteneur de glace carbonique (Linde)

Comme le fait voir la figure 6.26, soit il est possible de produire sa propre glace de  $\text{CO}_2$  par détente de bouteille de  $\text{CO}_2$ , soit de se faire livrer les conteneurs de glace sèche (figure 6.27). Le  $\text{CO}_2$  industriel provient principalement du procédé de production de l'ammoniac à partir du procédé Haber-Bosch où 4 molécules de  $\text{CO}_2$  sont formées pour une molécule d'ammoniac. Les matières premières du procédé sont le méthane et l'azote. Le  $\text{CO}_2$  produit est de très grande pureté (99 %) ; après traitement il est amené à 99,995 %, pureté requise pour la qualité alimentaire.

### Evaluation de l'énergie incorporée

La purification suppose une pressurisation qu'on va supposer être la même que celle du transport, à savoir 20 bar. Le CO<sub>2</sub> étant au point de départ à la pression atmosphérique on va supposer une compression bi-étagée avec un compresseur de rendement 75 %, soit une énergie de compression de 320 kJ/kg et une énergie de refroidissement des températures de refoulement à 30 °C effectuée par refroidissement sur tour, évaluée à 30 kJ/kg de 30 °C à -20 °C de 135 kJ/kg (groupe de refroidissement à -25 °C avec un COP fixé à 2,5) soit au total 485 kJ/kg. Il faudrait prendre en compte les pertes de CO<sub>2</sub> dues au maintien de la pression constante par compensation des pertes thermiques qui se font par évaporation, mais les données sont manquantes. Il vient donc **un COP apparent** qui suppose que la chaleur latente de sublimation est entièrement utile. En rapportant cette énergie utile à l'énergie nécessaire à la production de la glace carbonique, il vient :

$$580 / 485 = 1,2$$

On voit que si l'utilisation du froid s'effectue vers -45 °C, ce COP est proche des systèmes à compression de vapeur mais pour maintenir des températures positives, le COP est au moins inférieur d'un facteur 2,5 à 3 comparativement aux systèmes à compression de vapeur.

En conclusion, la glace carbonique est un moyen intéressant pour des transports rapides pour des produits à haute valeur ajoutée. C'est aussi un moyen complémentaire ou de dépannage utile pour préserver des produits à température dirigée ; ces applications sont bien identifiées et limitées.

### Système frigorifique à azote liquide

L'utilisation de l'azote liquide est connue dans les procédés agro-alimentaires pour surgeler des produits à haute valeur ajoutée comme les framboises ou plus généralement les fruits fragiles.



Figure 6.28 Schéma de principe d'un système frigorifique dit « indirect » (source Air Liquide)

Compte tenu des réglementations à venir sur les fluides de type HFC, les producteurs d'azote liquide comme Air Liquide, Messer ou Linde proposent chacun des technologies frigorifiques par évaporation d'azote liquide pour le transport à température dirigée (cf. figure 6.28).

Deux concepts coexistent :

- la circulation directe de l'azote dans la caisse frigorifique avec des événements situés à des endroits précis, ce qui requiert une formation adéquate des opérateurs pour éviter l'anoxie
- les systèmes dits indirects comme représenté figure 6. 28 où l'azote refroidit l'air circulant et l'azote évaporé est rejeté à l'extérieur de manière à éviter toute concentration asphyxiante à l'intérieur de la caisse frigorifique. On doit noter que cette technologie modifie le jeu d'acteurs et la répartition de la valeur ajoutée. Les fabricants de caisses frigorifiques captent une valeur ajoutée sur la production frigorifique qui leur échappait et qui revenait aux grands acteurs des systèmes frigorifiques embarqués comme Carrier et Thermoking.

Du point de vue énergétique, il faut rappeler que la production d'1 kg d'azote liquide requiert **2 500 kJ**, sa chaleur latente à -196 °C est de **198 kJ/kg** et la chaleur sensible de -196 à 0 °C est de **160 kJ/kg**, soit un COP de  $358 / 2500 = 0,14$  pour maintenir un produit à 0 °C, soit une consommation **environ 30 fois supérieure** à celle d'un système frigorifique à compression de vapeur.

Le froid cryogénique ne se justifie que parce que l'azote est produit de manière fatale avec l'oxygène dans un rapport 1 à 4 et qu'il y a donc un excès d'azote qui fait que son prix ne reflète par l'énergie incorporée. L'utilisation de l'azote liquide restera donc d'un emploi limité pour des applications à haute valeur ajoutée dans les industries agro-alimentaires et pour des niches pour des transports sur des distances de l'ordre de 500 km.

## References

Air Liquide. Blueeze, le froid cryogénique au service du transport sous température dirigée. Commercial document.

Cold Jet. <http://www.coldjet.com/en/products/dry-ice-production/>

Messer. Le CO<sub>2</sub> solide. Neige et glace carbonique. Commercial document.

Thermo King Cryotech. Groupes frigorifiques propres, silencieux et efficaces. Commercial document.

---