

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/189220 A1

(43) Date de la publication internationale
1 décembre 2016 (01.12.2016)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
F25B 21/00 (2006.01) B60P 3/00 (2006.01)
F25D 13/00 (2006.01) B60H 1/32 (2006.01)
F25D 16/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051143

(22) Date de dépôt international :
13 mai 2016 (13.05.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1554763 27 mai 2015 (27.05.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-
say, 75007 Paris (FR).

(72) Inventeur : YOUBI-IDRISSI, Mohammed; 7, square
Yves du Manoir, 91300 Massy (FR).

(74) Mandataire : MELLUL-BENDELAC, Sylvie; L'air Li-
quide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75,
Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : CRYOMAGNETIC HYBRID REFRIGERATION SYSTEM

(54) Titre : SYSTÈME FRIGORIFIQUE HYBRIDE CRYO-MAGNÉTIQUE

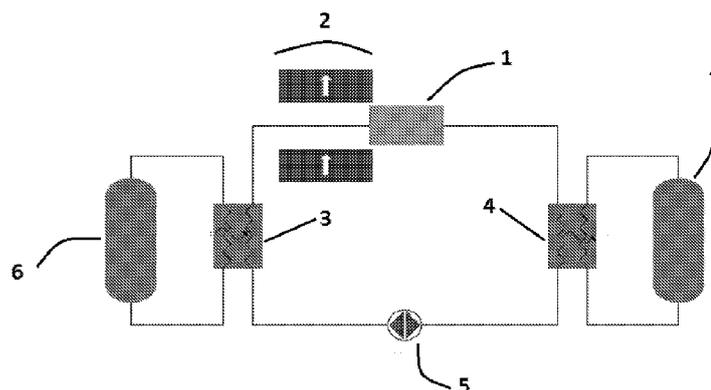


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to a method for chilling or maintaining the temperature of heat-sensitive products such as pharmaceutical products and foodstuffs, in stationary or mobile facilities such as stationary cold rooms or vehicles for transporting and distributing such heat-sensitive products, the cold necessary for chilling or maintaining the temperature of the products being provided by directly or indirectly injecting a cryogenic fluid into the space comprising the products, and, in the case of indirect injection, the cryogenic fluid being carried to one or more heat exchangers located inside the space comprising the products, characterised in that, during at least one of the chilling or maintenance phases that the method comprises, all or part of the necessary cold is supplied by the use of magnetic cooling (1, 2, 3, 4).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/189220 A1

Un procédé de refroidissement ou de maintien en température de produits thermosensibles tels les produits pharmaceutiques et les denrées alimentaires, dans des installations fixes ou mobiles telles les chambres froides fixes ou les véhicules de transport et de distribution de tels produits thermosensibles, où le froid nécessaire au refroidissement ou au maintien en température des produits est fourni par l'injection directe ou indirecte d'un fluide cryogénique dans l'espace comportant les produits, et où dans le cas d'une injection indirecte le fluide cryogénique est acheminé jusqu'à un ou plusieurs échangeurs thermiques situés à l'intérieur de l'espace comportant les produits, se caractérisant en ce que durant au moins une des phases de refroidissement ou maintien que comporte le procédé, tout ou partie du froid nécessaire est fourni par l'utilisation d'un froid magnétique (1, 2, 3, 4).

«SYSTEME FRIGORIFIQUE HYBRIDE CRYO-MAGNETIQUE»

La présente invention concerne le domaine de la production de froid à
5 des puissances moyennes (<20kW) et utilisant des fluides cryogéniques
comme source principale du froid. Elle s'intéresse plus particulièrement aux
applications fonctionnant en deux régimes :

- 1- Un régime de « pleine charge » où le système nécessite toute la
puissance frigorifique nominale. Le dimensionnement se fait d'ailleurs
10 en fonction de ce régime-ci ;
- 2- Un régime de « charge partielle » où le système nécessite seulement
une faible partie de la puissance du système, moyennant une régulation
appropriée.

15 On peut citer à titre d'exemple de domaine fonctionnant selon de tels
régimes de « pleine charge » et de « charge partielle » le cas du transport et
de la distribution de produits thermosensibles, tels les produits
pharmaceutiques et les denrées alimentaires avec des groupes cryogéniques
fonctionnant en boucle ouverte et mettant en œuvre une injection directe ou
20 indirecte de fluides cryogéniques et en particulier d'azote liquide.

Rappelons par exemple que le contrôle de procédé typiquement mis en
œuvre dans de tels camions fonctionnant en injection indirecte est le suivant :

- 1- Lors de la mise en route du système frigorifique du camion (par
25 exemple au démarrage d'une tournée ou après un arrêt prolongé du système
frigorifique pour une raison quelconque) ou encore après une ouverture de
porte, on adopte un mode de descente rapide en température (cette industrie
nomme cette phase « pull down » ou « pleine charge »).

- 2- Une fois la température de consigne atteinte dans la chambre de
30 stockage des produits, on adopte un mode de contrôle/régulation qui permet de
maintenir la température de la chambre de stockage des produits à la valeur de

la consigne (cette industrie nomme cette phase « maintien » ou « charge partielle »).

Dans de telles applications, la consommation du cryogène constitue la principale composante de l'OPEX du système. Un OPEX qui peut, dans certaines configurations, peser trop lourdement dans la balance économique du procédé, au point de rendre le choix de la cryogénie économiquement non viable. Une consommation très élevée pendant certaines périodes de l'année impacte également l'autonomie du système.

La présente invention propose une solution technique permettant de conserver les avantages de la cryogénie pour ces applications (avantages bien connus liés notamment à la réduction du bruit, à l'empreinte carbone, à l'absence des émissions de particules fines ou encore à la puissance de froid en pleine charge) tout en réduisant la consommation de cryogène au strict nécessaire, ceci étant obtenu en ajoutant un autre système de production du froid, système que l'on peut qualifier de « magnétique », l'ajout s'opérant pendant certaines phases de fonctionnement du système que nous détaillerons ci-dessous. Ainsi, l'OPEX sera réduit et l'autonomie en cryogène sera largement améliorée.

La présente invention propose donc d'associer deux modes de production du froid, très complémentaires l'un de l'autre comme on va le voir : le froid cryogénique et le froid magnétique.

- le froid cryogénique : selon ces technologies bien connues de l'homme du métier, on prélève, d'un réservoir rempli de cryogène liquide (situé traditionnellement sous le camion dans le cas du transport de produits thermosensibles, sur le site utilisateur sinon), la quantité de froid voulue et on envoie cette quantité de frigorifiques directement ou indirectement dans le milieu à refroidir. Généralement, un contrôle de température du milieu permet de réguler la quantité du cryogène à débiter.

- le froid magnétique : ce système d'apport de froid est basé sur l'effet magnétocalorique, i.e une propriété de certains matériaux qui se traduit par un changement de leur température lorsqu'ils sont soumis à une variation de champ magnétique. L'avantage principal de ce mode de production de froid est sa grande efficacité thermodynamique, liée au fait que le procédé d'aimantation/désaimantation est très réversible, contrairement à la compression/détente d'un gaz dans les systèmes de production de froid mécanique.

Par ailleurs, le rendement d'un moteur (nécessaire pour réaliser les phases d'aimantation/désaimantation) est bien meilleur que celui d'un compresseur (90% vs. 60-70%).

La figure 1 annexée illustre de façon schématique le principe de fonctionnement du froid magnétique.

Les systèmes de production du froid magnétique comportent généralement les éléments suivants :

1- Un bloc de matériau magnétocalorique 1. Soumis à un champ variable 2, le matériau va successivement s'échauffer et se refroidir. Le champ magnétique variable peut être créé par un électro-aimant alimenté par un courant variable, par une bobine supraconductrice, ou encore par le déplacement d'une structure d'aimants permanents. Pour une production du froid autour de la température ambiante, c'est la troisième solution qui est la plus adaptée ;

2- Deux échangeurs de chaleur (3 et 4), un pour la valorisation du froid, l'autre pour une valorisation éventuelle de la chaleur. Lorsque le bloc de matériau magnétocalorique est activé, des quantités de chaleur « chaude » et « froide » se dégagent successivement de part et d'autre dudit bloc. Sur la figure 1, il a été représenté schématiquement un échangeur de chaleur pour le captage du chaud (4) et du froid (3) ;

3- Une boucle de circulation alimentée par un fluide caloporteur nécessitant la mise en place d'une pompe 5;

4- La production du froid et du chaud étant intermittente, il est d'usage d'introduire dans de tels systèmes des réservoirs de stockage (ici 6 et 7).

5 On le sait, ce mode de production du froid est connu de longue date. Après la découverte de l'effet magnéto-calorique en 1881, plusieurs tentatives ont été entreprises pour concevoir des cycles de réfrigération, plutôt à très basses températures (dixième du kelvin) mettant en jeu des toutes petites puissances de l'ordre du μW . Par la suite, des systèmes multi-étagés se sont
10 développés et se sont généralisés pour atteindre les très basses températures (jusqu'à 10^{-8} K), principalement pour étudier les propriétés physiques des matériaux à proximité du zéro absolu.

A alors été proposé beaucoup plus récemment le premier réfrigérateur magnétique à température ambiante, utilisant l'aimantation et la désaimantation
15 adiabatique du gadolinium car sa température de Curie est de 293 K. Depuis cette date, le développement des réfrigérateurs magnétiques à température ambiante s'est poursuivi, avec des puissances moyennes allant du watt au kilowatt. L'inconvénient de ces systèmes est la nécessité de mise en place de bobines supraconductrices qui requièrent leurs systèmes propres de
20 refroidissement.

C'est avec la découverte de l'effet magnéto-calorique "géant" en 1997 dans un alliage de gadolinium-germanium-silicium ($Gd_5(Si_2Ge_2)$) que les scientifiques et les industriels du secteur du froid ont commencé à envisager la réfrigération magnétique à température ambiante pour des applications
25 industrielles.

Depuis cette date, plusieurs prototypes ont été développés avec des puissances allant de quelques dizaines de Watts (pour des applications de froid domestique) à plusieurs centaines de Watts. Les recherche se poursuivent et s'intensifient pour atteindre un niveau de puissance supérieur,
30 de l'ordre de plusieurs kilowatts.

C'est donc le mérite de la présente invention de proposer une utilisation avantageuse de cette source de froid magnétique pour l'associer de façon synergétique aux systèmes de production de froid existants.

En effet, l'association de la cryogénie et du froid magnétique est
5 extrêmement avantageuse car elle n'altère pas les avantages de chacune des technologies :

1. Les deux technologies sont silencieuses et écologiquement propres ;
2. Le froid cryogénique offre sa force de frappe pour permettre des descentes rapides en température quand le procédé de
10 refroidissement le nécessite (par exemple lors d'une ouverture des portes d'un camion de transport de produits thermosensibles), force de frappe que n'offre pas le froid magnétique selon les techniques connues aujourd'hui.
3. Le froid magnétique offre sa puissance frigorifique pour les phases
15 de fonctionnement en charge partielle pour le maintien de la température au niveau d'une consigne, phases pour lesquelles quelques kilowatts suffisent.

On le voit donc, cette association permet de garder les avantages
20 écologiques tout en augmentant l'autonomie de la cryogénie et la réduction de son OPEX. En contrepartie, il est évident que le CAPEX de la solution hybride cryogénie/magnétique sera augmenté.

Dans l'application du transport frigorifique par exemple, un camion
25 passe entre 50% à 70% du temps de fonctionnement de son groupe cryogénique en mode « charge partielle ». On conçoit dès lors que si pendant même la moitié de ce temps le froid est assuré par le froid magnétique, cela permettra d'économiser entre 20% à 40% de son OPEX, de quoi payer le CAPEX additionnel du froid magnétique.

30

L'invention concerne alors un procédé de refroidissement ou de maintien en température de produits thermosensibles tels les produits

pharmaceutiques et les denrées alimentaires, dans des installations fixes ou mobiles telles les chambres froides fixes ou les véhicules de transport et de distribution de tels produits thermosensibles, où le froid nécessaire au refroidissement ou au maintien en température des produits est fourni par l'injection directe ou indirecte d'un fluide cryogénique dans l'espace comportant les produits, et où dans le cas d'une injection indirecte le fluide cryogénique est acheminé jusqu'à un ou plusieurs échangeurs thermiques situés à l'intérieur de l'espace comportant les produits, se caractérisant en ce que durant au moins une des phases de refroidissement ou maintien que comporte le procédé, tout ou partie du froid nécessaire est fourni par l'utilisation d'un froid magnétique.

On illustre ci-dessous un exemple de mise en oeuvre de l'invention. Pour le cas des camions frigorifiques et plus largement pour les chambres froide ou cellules climatiques, le groupe cryogénique est alimenté tant que la température de l'air à refroidir est supérieure à la température de consigne à atteindre (dans la chambre comportant les produits). Lorsque la température de l'air s'approche de la consigne, par exemple à $\pm 1^\circ\text{C}$, on ordonne un arrêt progressif du groupe cryogénique par fermeture progressive de la vanne d'alimentation en cryogène ou encore par une fermeture progressive de la vanne gaz en sortie d'échangeur s'il s'agit d'un groupe cryogénique à injection indirecte.

A l'instant où l'on ordonne un arrêt progressif du groupe cryogénique, on ordonne également le démarrage du groupe magnétique qui aura pour rôle le maintien de la température de l'air autour de sa consigne. Dès lors que la température de l'air est de quelques degrés supérieurs à la température de consigne, on ordonne une remise en route du groupe cryogénique et l'arrêt du groupe magnétique.

On peut résumer ci-dessous un exemple de fonctionnement selon l'écart entre la température de l'air régnant dans l'espace de stockage des produits et la consigne visée :

i) $T_{\text{air}} - T_{\text{cons}} > a$: fonctionnement du groupe cryogénique en pleine puissance ;

j) $b < T_{air} - T_{cons} < a$: fonctionnement simultané du groupe cryogénique à puissance réduite et du groupe magnétique ;

k) $-b < T_{air} - T_{cons} < +b$: fonctionnement du groupe magnétique seul.

5 A titre illustratif on peut donner les valeurs d'exemple suivantes pour les bornes a et b :

- la valeur de a est située dans la gamme allant de 5°C à 10°C, préférentiellement voisine de 5°C.

- la valeur de b est située dans la gamme allant de 1°C à 2°C,
10 préférentiellement voisine de 1°C.

Revendications

1. Procédé de refroidissement ou de maintien en température de produits thermosensibles tels les produits pharmaceutiques et les denrées alimentaires, dans des installations fixes ou mobiles telles les chambres froides fixes ou les véhicules de transport et de distribution de tels produits thermosensibles, où le froid nécessaire au refroidissement ou au maintien en température des produits est fourni par l'injection directe ou indirecte d'un fluide cryogénique dans l'espace comportant les produits, et où dans le cas d'une injection indirecte le fluide cryogénique est acheminé jusqu'à un ou plusieurs échangeurs thermiques situés à l'intérieur de l'espace comportant les produits, se caractérisant en ce que durant au moins une des phases de refroidissement ou maintien que comporte le procédé, tout ou partie du froid nécessaire est fourni par l'utilisation d'un froid magnétique (1, 2, 3, 4).

15

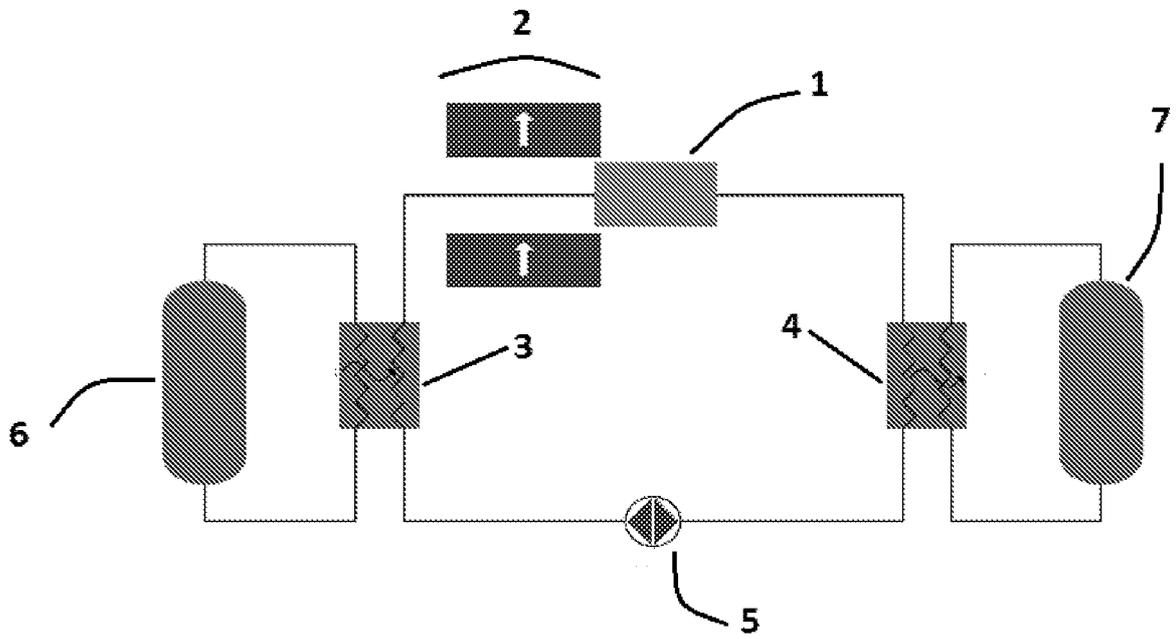


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F25B21/00 F25D13/00 F25D16/00 B60P3/00 B60H1/32
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 F25B F25D B60P B60H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 989 763 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 25 October 2013 (2013-10-25) the whole document	1
Y	US 2015/114007 A1 (NEILSON JAMES R [US] ET AL) 30 April 2015 (2015-04-30) the whole document	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 30 August 2016	Date of mailing of the international search report 07/09/2016
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lucic, Anita
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2989763	A1	25-10-2013	
		AU 2013250994 A1	04-12-2014
		CA 2870533 A1	24-10-2013
		EP 2839227 A1	25-02-2015
		FR 2989763 A1	25-10-2013
		JP 2015517082 A	18-06-2015
		US 2015052912 A1	26-02-2015
		WO 2013156696 A1	24-10-2013

US 2015114007	A1	30-04-2015	
		US 2015114007 A1	30-04-2015
		WO 2015061746 A1	30-04-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/051143

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F25B21/00 F25D13/00 F25D16/00 B60P3/00 B60H1/32 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) F25B F25D B60P B60H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 989 763 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 25 octobre 2013 (2013-10-25) le document en entier -----	1
Y	US 2015/114007 A1 (NEILSON JAMES R [US] ET AL) 30 avril 2015 (2015-04-30) le document en entier -----	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
30 août 2016	07/09/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lucic, Anita	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051143

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2989763	A1	25-10-2013	AU	2013250994 A1	04-12-2014
			CA	2870533 A1	24-10-2013
			EP	2839227 A1	25-02-2015
			FR	2989763 A1	25-10-2013
			JP	2015517082 A	18-06-2015
			US	2015052912 A1	26-02-2015
			WO	2013156696 A1	24-10-2013

US 2015114007	A1	30-04-2015	US	2015114007 A1	30-04-2015
			WO	2015061746 A1	30-04-2015
