

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 01371

(54) Procédé de production de chaleur au moyen d'une pompe à chaleur utilisant un mélange spécifique de fluides comme agent de travail.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). F 25 B 13/00, 29/00.

(22) Date de dépôt..... 21 janvier 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 24-7-1981.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72) Invention de : Alexandre Rojey.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Institut français du Pétrole,
4, av. de Bois-Préau, 92502 Rueil Malmaison.

L'utilisation de mélanges dans les pompes à chaleur de manière à améliorer les performances en vaporisant et en condensant le mélange suivant des profils de température parallèles à ceux des fluides extérieurs avec lesquels s'effectuent les échanges de chaleur, ces échanges de chaleur étant opérés à contre-courant, a fait l'objet du brevet des Etats Unis d'Amérique N° 4089186.

Les mélanges utilisés ont été définis dans le brevet N° 4089186 comme des mélanges d'au moins deux constituants utilisés à une composition pour laquelle le mélange résultant n'est pas azéotropique.

Les applications qui ont été décrites dans le brevet N° 4089186 concernent des cas pour lesquels la chaleur est récupérée sur un large intervalle de température. Pour cette raison, il a été décrit dans le brevet N° 4089186 un schéma de fonctionnement préféré consistant à condenser le mélange circulant dans la pompe à chaleur en deux étages de manière à fournir la chaleur sur un intervalle de température plus restreint que l'intervalle de température suivant lequel la chaleur est récupérée.

D'autre part, dans les cas d'application ainsi décrits, le mélange est condensé dans un intervalle de température situé au moins en partie au dessus de 40 °C.

Dans le cas où la chaleur est récupérée sur un large intervalle de température, si le mélange utilisé est un mélange binaire, les proportions des deux constituants formant le mélange doivent être voisines. Ainsi, dans les deux exemples cités dans le brevet N° 4089186, dans un cas le mélange est formé de 40 % de chloro-difluorométhane (R-22) et de 60 % de trichloro -1,1,2 - trifluoro -1,2,2 éthane (R-113) et dans l'autre cas le mélange est formé de 38 % de propane et de 62 % de pentane normal.

De nombreuses pompes à chaleur utilisées en particulier en chauffage de locaux requièrent des conditions de fonctionnement différentes. En effet dans de nombreux cas, la chaleur est récupérée sur un intervalle de température relativement étroit, pouvant être par exemple de 5 à 15 °C.

De telles pompes à chaleur fonctionnent souvent en récupérant de la chaleur sur un fluide, qui peut être de l'eau ou de l'air, dont la température est relativement basse, par exemple comprise entre 0 et 20°C et en fournissant de la chaleur à un fluide, qui peut être de l'eau ou de l'air, dont la température est également relativement basse, par

exemple comprise entre 20 et 40 °C.

Dans le cas de telles pompes à chaleur, le fluide de travail généralement employé est soit le monochlorodifluorométhane (R-22) soit le dichlorodifluorométhane (R-12); la température critique qui sera désignée dans la suite par la notation t_c est de 96 °C pour le R-22 et de 112 °C pour le R-12.

De manière générale, une température d'ébullition et une température critique plus élevées sont favorables en ce qui concerne le coefficient de performance, mais conduisent à un débit à l'aspiration élevé, donc à une capacité thermique réduite pour un compresseur donné. Le choix du R-22 et du R-12 résulte d'un compromis entre ces deux contraintes pour les températures d'utilisation courantes en chauffage de locaux, l'emploi du R-12 étant plus particulièrement destiné à des niveaux de température relativement élevés, par exemple supérieurs à 50°C.

De telles pompes à chaleur requièrent en général pour des raisons de sécurité l'utilisation de fluides halogénés du type "Fréon" en évitant les produits inflammables tels que les hydrocarbures ou les produits toxiques tels que l'ammoniac.

Il est avantageux, pour réduire les problèmes d'adaptation et utiliser dans une large mesure le même matériel que lorsque la pompe à chaleur fonctionne avec un corps pur, d'employer des mélanges comprenant un constituant majoritaire, dit constituant de base, qui est celui qui est utilisé lorsque la pompe à chaleur fonctionne avec un corps pur, par exemple le R-22 ou le R-12, et un second constituant en proportion limitée, généralement inférieure à 20 %, par exemple 0,5 à 20 % en poids du mélange. Pour que la proportion dudit second constituant reste faible, il est nécessaire que sa température critique soit très différente de la température critique du constituant de base, l'écart entre les températures critiques devant être au moins égal par exemple à 20°C.

Le mélange peut être alors qualifié de "dissymétrique", les constituants du mélange étant en proportion très différente.

Le second constituant du mélange dissymétrique peut être soit un composant dont la température critique est plus basse que la température critique du constituant de base, soit un constituant dont la température critique est plus élevée que la température critique du constituant de base.

On a découvert que dans le premier cas le gain résultant de l'utilisation d'un mélange est très inférieur au gain que l'on obtient dans

le second cas, comme le montre l'exemple suivant :

Exemple 1

On considère la pompe à chaleur eau-eau schématisée sur la figure 1.

5 Cette pompe à chaleur comprend un évaporateur E1 dans lequel le mélange est introduit par le conduit 1 et d'où il ressort entièrement vaporisé par le conduit 2, un compresseur K1 dans lequel le mélange vapeur est comprimé et d'où il ressort par le conduit 3 pour être envoyé dans le condenseur E2, d'où il ressort entièrement condensé par le conduit 10 4, puis est détendu dans la vanne de détente D1 et est recyclé à l'évaporateur. L'évaporateur et le condenseur sont constitués par des échangeurs double-tube dans lesquels les fluides entre lesquels s'effectuent les échanges thermiques circulent à contre-courant.

Par le conduit 5 arrive un débit de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ d'eau prélevée sur une nappe phréatique. Cette eau arrive à 12°C et ressort par le conduit 6 à 4°C . L'eau qui est chauffée dans le condenseur arrive par le conduit 7 à 20°C et repart par le conduit 8. Son débit est également de $1 \text{ m}^3/\text{h}$.

On fait fonctionner tout d'abord la pompe à chaleur en utilisant un mélange formé de R-22 comme constituant de base et de trichlorofluorométhane (R-11) dont la température critique est de 198°C comme second 20 constituant. En faisant varier la concentration de R-11 exprimée en % molaire du mélange, on obtient les résultats suivants en ce qui concerne le coefficient de performance (COP) défini comme le rapport de la puissance thermique fournie par la pompe à chaleur sur la puissance électrique dépensée dans le moteur d'entraînement du compresseur, et le débit 25 à l'aspiration du compresseur (V_a) exprimé en m^3/h .

% mole R-11	0	1	5	6	8
COP	3,87	3,97	5,01	5,07	4,60
V_a (m^3/h)	9,09	9,16	9,46	9,74	10,68

30 On observe donc que la composition du mélange passe par un optimum pour une concentration de 6 % de R-11 correspondant à une économie d'énergie de 23 à 24 % par rapport au cas de base et cela sans modification des équipements et des surfaces d'échange.

On utilise ensuite un mélange formé de R-22 comme constituant de base et de chlorotrifluorométhane (R-13) dont la température critique

est de 29 °C comme second constituant. En faisant varier la concentration de R-13 exprimée en % molaire du mélange, on obtient les résultats suivants en ce qui concerne le coefficient de performance (COP) et le débit à l'aspiration du compresseur (V_a) exprimé en m^3/h .

5

% mole R-13	0	4	8	12	22
COP	3,87	3,95	4,00	4,04	4,02
V_a (m^3/h)	9,09	8,57	8,12	7,71	6,92

10 La composition du mélange passe par un optimum pour une concentration de 12 % de R-13 correspondant à un gain de consommation de 4 % par rapport au cas de base.

On constate sur cet exemple qu'un mélange comportant comme constituant de base le R-22 ($t_c = 96$ °C) et comme second constituant le R-11
 15 ($t_c = 198$ °C) dont la température critique est supérieure à la température critique du R-22 conduit à une économie d'énergie beaucoup plus importante qu'un mélange comportant comme constituant de base le R-22 et comme second constituant le R-13 ($t_c = 29$ °C) dont la température critique est inférieure à la température critique du R-22. L'écart entre
 20 les températures critiques qui est au moins de 20 °C ne doit pas être excessif et sera généralement inférieure à 150 °C.

Des mélanges utilisables selon l'invention peuvent être formés à partir d'un constituant de base qui est par exemple le chlorodifluorométhane (R-22, $t_c = 96$ °C), le dichlorodifluorométhane (R-12, $t_c =$
 25 112 °C), le bromotrifluorométhane (R-13 B1, $t_c = 67$ °C), le chloropentafluoroéthane (R-115, $t_c = 80$ °C), le difluoroéthane (R-152 a, $t_c = 113,5$ °C), ou encore un azéotrope tel que le R-502 ($t_c = 82$ °C), azéotrope de R-22 et de R-115 (48,8/52,2 % en poids), le R-500 ($t_c = 105,5$ °C) azéotrope de R-12 et de R-31 (78,0/22,0 % en poids) et d'un
 30 second constituant dont la température critique est supérieure d'au moins 20 °C à la température critique du constituant de base et qui est par exemple le trichlorofluorométhane (R-11, $t_c = 198$ °C), le dichlorotétrafluoroéthane (R-114, $t_c = 14,6$ °C), le dichlorohexafluoropropane (R-216, $t_c = 180$ °C), le dichlorofluorométhane (R-21, $t_c = 178,5$ °C),
 35 l'octafluorocyclobutane (c-318, $t_c = 115$ °C) ou encore un azéotrope tel que le R-506 ($t_c = 142$ °C), azéotrope de R-31 et de R-114 (55,1/44,9 % en poids).

Des exemples spécifiques sont les suivants :

R-22 + R-11

R-22 + R-114

R-115 + R-114

5 R-12 + R-11

R-12 + R-216

R-502 + R-114

Comme il est apparu dans l'exemple, dans chaque cas d'application, la valeur optimale de la concentration molaire du second constituant
10 dans le mélange doit être recherchée à l'intérieur de la fourchette 0,5 à 20 % et ne doit pas être fixée arbitrairement faute de bénéficier pleinement des avantages que procure l'invention.

Un mélange du type précédent présente l'inconvénient de conduire pour un débit massique ou molaire donné, à un débit à l'aspiration généralement un peu plus élevé que dans le cas de base d'une pompe à chaleur
15 fonctionnant avec un corps pur. Toutefois le taux de compression étant plus faible il sera généralement possible soit d'utiliser le même compresseur que dans le cas du corps pur, soit même un compresseur correspondant à un investissement plus faible. Par conséquent la pompe à chaleur fonctionnant avec un mélange du type précédent reste beaucoup plus
20 avantageuse que la pompe à chaleur fonctionnant avec un corps pur. Néanmoins on peut chercher à réduire la taille du compresseur et donc à réduire le débit volumique correspondant à un débit massique donné.

Il a été également découvert et c'est là un autre objet de la présente invention, qu'il est possible de conserver les avantages d'un gain
25 élevé sur le coefficient de performance, tout en diminuant le débit volumique à l'aspiration du compresseur pour un débit massique ou molaire donné, en réalisant un mélange comprenant au moins trois constituants dont un constituant de base, par exemple le R-12 ou le R-22, un second
30 constituant dont la température critique est supérieure d'au moins 20 °C à la température critique du constituant de base, par exemple le R-11, le R-113 ou le R-114 et un troisième constituant dont la température critique est inférieure à la température critique du constituant de base, par exemple le monochlorotrifluorométhane (R-13).

35 L'exemple suivant permet de préciser la manière dont la sélection du mélange peut être opérée.

Exemple 2

On considère la même pompe à chaleur que celle qui a été décrite

dans l'exemple 1 et qui est schématisée sur la figure 1. On opère avec les mêmes débits d'eau à l'évaporateur et au condenseur que dans l'exemple 1, l'eau qui cède de la chaleur à l'évaporateur arrivant à 12 °C et repartant à 4 °C et l'eau qui est chauffée dans le condenseur arrivant à 20 °C.

On utilise un mélange formé de R-22 comme constituant de base, de R-11 comme second constituant et de R-13 comme troisième constituant. On réalise un mélange contenant 10 % de R-13 et on fait varier la concentration de R-11. On obtient les résultats suivants, en ce qui concerne le coefficient de performance (COP) et le débit à l'aspiration du compresseur (V_a) exprimé en m^3/h .

% mole R-11	0	1	2	3	4	5
COP	4,03	4,95	4,12	4,10	4,03	3,93
V_a (m^3/h)	7,91	7,65	8,15	8,36	8,67	9,05

On observe donc que pour un mélange dont la composition est la suivante (en fractions molaires) :

R-22 : 0,89

R-11 : 0,01

R-13 : 0,10

on réalise un gain de 22 % par rapport au fonctionnement avec le R-22 utilisé en corps pur.

Ce gain est donc proche de celui que l'on obtient dans le cas optimal du premier exemple avec un mélange de 94 % de R-22 et de 6 % de R-11. En outre, pour un même débit molaire de mélange, on réalise un gain de 21 % sur le débit à l'aspiration avec le mélange formé de 89 % de R-22, de 1 % de R-11 et de 10 % de R-13 par rapport au débit à l'aspiration obtenu avec un mélange de 94 % de R-22 et de 6 % de R-11.

L'exemple précédent est donné à titre illustratif et des mélanges de composition et de nature différentes peuvent être utilisés. Pour qu'un mélange de trois constituants puisse convenir, il faut qu'il comprenne un constituant de base dont la concentration est de préférence égale à au moins 80 %, en moles, tel que le R-22 ($t_c = 96$ °C), le R-12 ($t_c = 112$ °C), le R-13 B1 ($t_c = 67$ °C), le R-115 ($t_c = 80$ °C), le R-152a ($t_c = 113,5$ °C) ou encore un azéotrope tel que le R-502 ($t_c = 82$ °C) ou

le R-500 ($t_c = 105,5 \text{ }^\circ\text{C}$), un second constituant dont la température critique est supérieure d'au moins $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à la température critique du constituant de base tel que le R-11 ($t_c = 198 \text{ }^\circ\text{C}$), le R-114 ($t_c = 146 \text{ }^\circ\text{C}$), le R-216 ($t_c = 180 \text{ }^\circ\text{C}$), le R-21 ($t_c = 178,5 \text{ }^\circ\text{C}$), le C-318 ($t_c = 115 \text{ }^\circ\text{C}$) ou encore un azéotrope tel que le R-506 ($t_c = 142 \text{ }^\circ\text{C}$) et un troisième constituant dont la température critique est inférieure de préférence d'au moins $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à la température critique du constituant de base, tel que par exemple le chlorotrifluorométhane (R-13 $t_c = 29 \text{ }^\circ\text{C}$) ou le trifluorométhane (R-23 $t_c = 25,9 \text{ }^\circ\text{C}$). Lorsque le constituant de base est le R-22, le troisième constituant peut être également, par exemple, le bromotrifluorométhane (R-13 B1 $t_c = 67 \text{ }^\circ\text{C}$) ou l'azéotrope R-504 ($t_c = 66 \text{ }^\circ\text{C}$). La concentration molaire du troisième constituant dans le mélange est comprise entre 5 et 20 %. Cette proportion ne doit pas être trop faible pour tirer un avantage significatif de l'introduction de ce troisième constituant et de ce fait l'écart entre les températures critiques du constituant de base et du troisième constituant sera de préférence inférieur à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les conditions de fonctionnement sont choisies en général de manière à ce que la pression du mélange dans l'évaporateur soit supérieure à la pression atmosphérique et que la pression du mélange dans le condenseur n'atteigne pas des valeurs excessives, par exemple supérieures à 30 bars.

La température du mélange à la sortie du condenseur est généralement comprise entre 0 et $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les pompes à chaleur dans lesquelles on utilise les mélanges qui ont été définis précédemment peuvent être d'un type quelconque.

Le compresseur peut être par exemple un compresseur à piston lubrifié ou à piston sec, un compresseur à vis ou un compresseur centrifuge. Les échangeurs peuvent être par exemple des échangeurs double-tube, des échangeurs à tubes et calandre ou des échangeurs à plaques.

La puissance thermique peut aller par exemple de quelques Watts pour des pompes à chaleur utilisées en chauffage individuel à plusieurs Megawatts pour des pompes à chaleur utilisées en chauffage collectif.

Revendications

- 1 - Procédé de production de chaleur au moyen d'une pompe à chaleur fonctionnant avec un mélange de fluides, caractérisé en ce que ledit mélange comprend au moins deux constituants, dont au moins un constituant majoritaire dit constituant de base et au moins un second constituant dont la température critique est supérieure à la température critique du constituant de base, l'écart entre la température critique du constituant de base et la température critique du second constituant étant au moins de 20 °C et la concentration molaire du second constituant dans le mélange étant comprise entre 0,5 et 20 %.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange utilisé est un mélange d'hydrocarbures chlorés et/ou fluorés.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le constituant de base est l'un des constituants suivants : monochlorodifluorométhane (R-22), dichlorodifluorométhane (R-12), bromotrifluorométhane (R-13 B1), difluoroéthane (R-152 a), azéotrope R-502, azéotrope R-500 et le second constituant est l'un des constituants suivants : trichlorofluorométhane (R-11), dichlorotétrafluorométhane (R-114), dichlorohexafluoropropane (R-216), dichlorofluorométhane (R-21), octafluorocyclobutane (C-318), azéotrope R-506.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le mélange utilisé comprend du monochlorotrifluorométhane (R-22) comme constituant de base et du trichlorofluorométhane (R-11) comme second constituant.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le mélange utilisé comprend au moins un troisième constituant dont la température critique est inférieure à la température critique du constituant de base, l'écart entre les températures critiques étant compris entre 20 et 100 °C, la concentration molaire du troisième constituant dans le mélange étant comprise entre 5 et 20 %.
- 6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le mélange utilisé comprend du monochlorotrifluorométhane (R-22) comme constituant de base, du trichlorofluorométhane (R-11) comme second constituant et du chlorotrifluorométhane (R-13) comme troisième constituant.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la pression du mélange dans l'évaporateur est supérieure à la pression atmosphérique et la pression du mélange dans le condenseur est inférieure à 30 bars.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la température du mélange à la sortie du condenseur est comprise entre 0 et 100 °C.

PL_unique

