(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 687 462**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 01680**

(51) Int Cl[5] : F 25 B 29/00, 17/08, F 24 J 1/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 14.02.92.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 20.08.93 Bulletin 93/33.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE, Société anonyme dite* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Castaing Jean et Neveu Pierre.

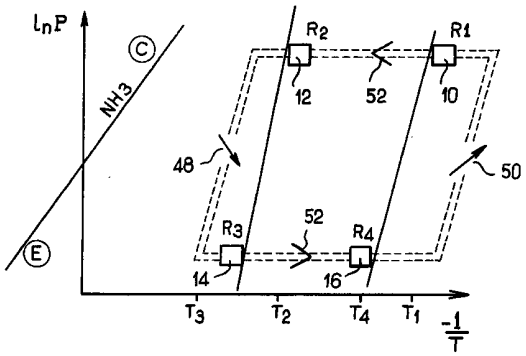
(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Timoney Charles.

(54) Dispositif pour la production de froid et/ou de chaleur par réaction solide-gaz.

(57) Dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique comprenant au moins quatre réacteurs contenant chacun un sel susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, une enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs, le dispositif étant agencé de façon que, lors de la réaction chimique, deux réacteurs se trouvent à un même niveau de pression supérieur, et deux réacteurs se trouvent à un même niveau de pression inférieur.

Selon l'invention, le dispositif comprend de plus un circuit de fluide caloporteur destiné à transférer de la chaleur entre les réacteurs se trouvant à un même niveau de pression.



FR 2 687 462 - A1

La présente invention concerne un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction solide-gaz.

Le dispositif visé par l'invention est basé sur l'utilisation du système dit "pompe thermochimique", dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

- on utilise pour le fonctionnement du système lui-même, l'énergie thermique ; l'énergie électrique n'est éventuellement utilisée que pour la circulation des fluides caloporteurs,
- on utilise, comme "moteur chimique" une réaction renversable entre un solide et un gaz du type :

$$\text{<Solide A>} + (G) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{<solide B>}$$

La réaction est exothermique dans le sens 1, ce qui veut dire que dans ce sens, elle produit de la chaleur et endothermique dans le sens 2, c'est-à-dire que dans ce sens elle produit du froid.

Un tel système permet le stockage d'énergie sous forme chimique et présente des domaines d'application variés.

De plus, un tel système permet la production, à partir d'une source de chaleur à la température Ts, de chaleur à la température Tu telle que :

$$Tu < Ts$$

Dans ce cas, le système est appelé "pompe à chaleur chimique".

Un tel système permet également la production, à partir d'une source de chaleur à la température T's, de chaleur à la température T'u telle que :

$$T'u > T's$$

Dans ce cas, le système est appelé "thermo transformateur chimique".

Grâce à ce système, il est possible de produire de l'énergie frigorifique à partir d'une source de chaleur et de produire simultanément, à partir d'une source de chaleur à la température T"s, de la chaleur à la température T"u(T"u < T"s) et de l'énergie frigorifique.

Suivant les cas, l'utilisation de la chaleur ou du froid produit est simultanée à la consommation d'énergie à haute température (Ts, T's, T"s) ou différée dans le temps (effet de stockage).

Du document EP-A-0.382.586, on connaît un dispositif pour la production de froid et/ou de chaleur par réaction solide-gaz, comportant deux réacteurs contenant chacun un sel susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, un condenseur et un évaporateur pour le gaz. Les éléments du dispositif sont disposés de façon à permettre au gaz de suivre un chemin d'un réacteur à l'autre en passant par le condenseur et l'évaporateur. A la fin de la réaction chimique, le réacteur pauvre en gaz se trouve à une température supérieure à celle du réacteur contenant le gaz venant de réagir avec le sel, les deux réacteurs se trouvant à des niveaux de pression différents. De la chaleur est envoyée par un système caloporteur, du réacteur se trouvant à la température supérieure au réacteur se trouvent à la température inférieur afin d'augmenter la température de ce dernier. La réaction chimique a ensuite lieu dans le sens inverse, une partie de la chaleur d'un réacteur servant comme source de chaleur de désorption du gaz de l'autre réacteur. Ce transfert de chaleur entre les deux réacteurs sert à améliorer l'efficacité du système.

Cependant, cette efficacité améliorée du système ne satisfait pas totalement les exigences commerciales requises pour un tel système.

La présente invention a donc pour but de proposer un dispositif pour la production de froid et/ou de chaleur par réaction solide-gaz, dans lequel le transfert de chaleur entre les diverses chambres de réaction du dispositif est optimisé.

Pour ce faire, l'invention propose un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique comprenant au moins quatre réacteurs contenant chacun un sel susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, une enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs, le dispositif étant agencé de façon que, lors de la réaction chimique, deux

réacteurs se trouvent à un même niveau de pression supérieur, et deux réacteurs se trouvent à un même niveau de pression inférieur caractérisé en ce que le dispositif comprend de plus un circuit de fluide caloporteur destiné à transférer de la chaleur entre les réacteurs se trouvant à un même niveau de pression.

Les avantages, ainsi que le fonctionnement de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante faite d'une manière non limitative en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- les figures 1A et 1B sont chacune un diagramme de Clapeyron pour un dispositif selon un premier mode de réalisation de l'invention,
- les figures 2A et 2B sont chacune une vue schématique d'un dispositif selon le premier mode de réalisation,
- les figures 3A et 3B sont chacune un diagramme de Clapeyron pour un dispositif selon un deuxième mode de réalisation de l'invention,
- les figures 4A et 4B sont chacune une vue schématique d'un dispositif selon le deuxième mode de réalisation,
- la figure 5 est une vue schématique d'un autre dispositif selon le deuxième mode de réalisation.

Le fonctionnement des dispositif selon l'invention est fondé sur la réaction entre un sel et un gaz. Comme il s'agit d'une véritable réaction chimique, on a un système monovariant à l'équilibre, c'est-à-dire qu'il existe une relation univoque entre la température et la pression de la forme $\log P = A - B/T$, expression dans laquelle P est la pression, T la température en °K et A et B sont des constantes caractéristiques du couple sel/gaz utilisé.

Dans la description suivante, les phases de fonctionnement seront représentées dans un diagramme de Clapeyron tel qu'indiqué sur les figures 1A et 1B qui comportent des droites d'équilibre des sels utilisés.

Sur les figures 2A et 2B est représenté un dispositif pour produire du froid par réaction solide-gaz selon un premier mode de réalisation de l'invention. Le dispositif comprend quatre chambres de réaction 10, 12, 14,16, appelées réacteurs, formées d'une enceinte contenant un mélange d'un

sel et de graphite expansé, éventuellement recomprimé. Le dispositif comprend de plus un évaporateur 18 pour le gaz, ainsi qu'un condenseur 20 qui sont agencés de façon à pouvoir échanger de la chaleur avec leur environnement.

Les réacteurs 10 et 12 sont reliés, dans l'exemple illustré sur la figure 2A, au condenseur 20 par des conduits 22 et 24 qui sont munis d'une vanne 26 afin de pouvoir permettre, sélectivement, le passage de gaz entre les réacteurs 10, 12 et le condenseur 20. De manière analogue, les réacteurs 14 et 16 sont reliés à l'évaporateur 18 par des conduits 30 et 32 munis d'une vanne 34 afin de pouvoir permettre, sélectivement, le passage de gaz entre les réacteurs 14, 16 et l'évaporateur 18.

A un moment donné du cycle de réaction, les réacteurs 10, 12, 14, 16 se trouvent aux températures et aux pressions représentées sur le diagramme de la figure 1A. Comme il ressort du diagramme, le réacteur 10 se trouve à une température supérieure à celle du réacteur 12, et le réacteur 14 se trouve à une température inférieure à celle du réacteur 16.

Selon l'invention, au lieu de transférer de la chaleur d'un premier réacteur, à une température élevée et un niveau de pression bas, à un deuxième réacteur à une température inférieure et un niveau de pression supérieur, le transfert de chaleur s'effectue entre deux réacteurs situés au même niveau de pression.

Comme représentés sur la figure 2, les réacteurs 10, 12, 14, 16 sont munis chacun d'un échangeur de chaleur associé 38, 40, 42 et 44, ces échangeurs étant reliés ensemble par un conduit 46, afin de former un circuit caloporteur 45. Un refroidisseur 48 est monté dans le conduit 46 entre les réacteurs 12 et 14, et un dispositif de chauffage, par exemple un brûleur 50, est monté dans le conduit 46 entre les réacteurs 16 et 10.

Lors de la mise en oeuvre du dispositif, le gaz passe par les conduits 22, 24 et 30, 32 entre les réacteurs, le condenseur 20 et l'évaporateur 18 conformément au cycle représenté sur la figure 1A. A un instant donné du cycle, les réacteurs 10, 12, 14 et 16 se trouvent aux températures et

aux pressions illustrées sur la figure 1, les réacteurs 10 et 12 se trouvant à une pression élevée et les réacteurs 14 et 16 se trouvant à une pression inférieure. Le circuit caloporteur 45 est mis en fonctionnement, le fluide caloporteur circulant, sous l'effet d'une pompe (non représentée) dans le sens des flèches 52.

De la chaleur provenant du réacteur 10, qui se trouve à une température T_1 est envoyée au réacteur 12 se trouvant à une température inférieure T_2. Le fluide caloporteur, refroidi après son passage à travers le réacteur 12, est ensuite refroidi davantage par le refroidisseur 48 et sort de ce dernier à une température T_3. Le fluide caloporteur refroidi passe alors par le réacteur 14 puis par le réacteur 16, qui se trouve à une température T_4 avant de passer par le brûleur 50 afin de retrouver le niveau de température de départ T_1.

La réaction entre les sels utilisés dans les réacteurs et le gaz, qui est par exemple de l'ammoniac, est reversible, les réactions dans les deux sens formant ensemble un cycle. Afin de terminer un cycle, les réacteurs 10 et 12 sont reliés par des conduits 52 et 54 à l'évaporateur 18 et les réacteurs 14 et 16 sont reliés au condenseur 20 par des conduits 56 et 58 comme représenté sur la figure 2B. A la fin de la réaction, les réacteurs 10 et 12 et les réacteurs 14 et 16 se trouvent dans des positions inversées par rapport à celles représentées sur la figure 1A. Le circuit caloporteur est ensuite mis en route dans le sens inverse, tel que représenté par les flèches 60 sur la figure 1B. L'effet de transfert de chaleur provoqué par le passage du fluide caloporteur est analogue à celui décrit ci-avant.

Sur les figures 4A et 4B est représenté un dispositif pour produire du froid ou de la chaleur par réaction solide-gaz selon un deuxième mode de réalisation de l'invention. Ce dispositif diffère de celui de la figure 2 en ce que le condenseur 20 et l'évaporateur 18 ont été remplacés par des réacteurs. Le dispositif comprend ainsi six réacteurs 80, 82, 84, 86, 88 et 90, dont quatre 82, 84, 88 et 90 sont reliés à un brûleur 92 et à un refroidisseur 94 par un circuit caloporteur 96.

A un instant donné du cycle de réaction, les réacteurs se trouvent aux températures et aux pressions illustrées sur la figure 3A, les réacteurs 80, 82 et 84 se trouvant au même niveau de pression, mais à des températures différentes, les réacteurs 86, 88 et 90 se trouvant à un même niveau de pression inférieur, mais également à des températures différentes. Le circuit caloporteur 96 est ensuite mis en opération, le fluide caloporteur circulant dans le sens des flèches 98. Comme c'était le cas pour le dispositif de la figure 2, le fluide caloporteur transfère la chaleur successivement entre les réacteurs 84 et 82 se trouvant au niveau de pression supérieur, les réacteurs se trouvant à des températures associées T_1 et T_2. Le fluide caloporteur passe ensuite par le refroidisseur 94 afin d'en réduire la température à T_3 avant de passer successivement par les réacteurs 88 et 90, la température du fluide croissant de T_3 à T_4 lors de ce passage. Comme dans l'exemple de la figure 1, le fluide caloporteur est ensuite réchauffé dans le brûleur 92 à une température T_1.

De manière analogue à celle du dispositif de la figure 1B, la réaction a ensuite lieu dans le sens inverse, et, à un instant donné du cycle les réacteurs se trouvent aux températures et aux pressions indiquées sur la figure 3B. Comme représenté sur les figures 3B et 4B, le fluide caloporteur circule en sens inverse tel qu'indiqué par les flèches 100.

Ainsi, selon l'invention, lors de chaque étape du cycle de réaction, un circuit caloporteur assure le transfert de chaleur entre des réacteurs se trouvant à un même niveau de pression élevé, la chaleur passant d'un réacteur se trouvant à une température donnée à un réacteur à une température inférieure. Quant aux réacteurs se trouvant à un même niveau de pression inférieur, le fluide caloporteur est réchauffé lors de son passage par les réacteurs successifs, le fluide caloporteur passant d'un réacteur à une température donnée à un réacteur à une température supérieure.

Les dispositifs des figures 1 à 4 comprennent chacun un circuit caloporteur destiné à transférer de la chaleur d'un premier réacteur à un deuxième. Sur la figure 5 est

représenté un dispositif dans lequel la chaleur passe d'un réacteur à un autre d'une même série uniquement par conduction, c'est-à-dire sans avoir recours à un circuit caloporteur entre les réacteurs.

Dans cet exemple, un réacteur cylindrique 112 est disposé à l'intérieur d'un premier réacteur annulaire 114, disposé lui-même à l'intérieur d'un deuxième réacteur annulaire 116, les trois réacteurs étant agencés afin d'assurer une bonne conductivité thermique entre eux. Un échangeur de chaleur 118, relié à un circuit caloporteur représenté schématiquement en 120 est disposé à l'intérieur du réacteur cylindrique 112. Cet ensemble des trois réacteurs 112, 114 et 116 est relié, dans l'exemple illustré, à un deuxième ensemble analogue qui est formé de trois réacteurs 122, 124 et 126. Le fluide caloporteur, après son passage par l'échangeur de chaleur 118, passe par un autre échangeur de chaleur 128 qui est en communication thermique avec le réacteur 116. Le fluide passe ensuite par un refroidisseur 130, un échangeur de chaleur 132 en communication thermique avec le réacteur 126, un échangeur 134 disposé à l'intérieur du réacteur 122, un brûleur 136 avant de repasser par l'échangeur 118. Le fonctionnement de ce type de dispositif est analogue à celui du dispositif des figures 3 et 4.

La performance d'un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique solide-gaz peut être évaluée en utilisant la notion économique du coefficient de performance ou COP.

A titre d'exemple, on calcule le COP d'un dispositif correspondant à celui de la figure 2A.

Dans cet exemple, les réacteurs 12 et 14 contiennent chacun du $CaCl_2$ réagissant avec 4 moles d'ammoniac, soit $CaCl_2.8NH_3$ à $4NH_3$, les réacteurs 10 et 16 contenant chacun du $NiCl_2$ réagissant avec 4 moles d'ammoniac, soit $NiCl_2.6NH_3$ à $2NH_3$.

La température du fluide caloporteur sortant du brûleur 50 est de 285°C, la température T3 est de 35°C, et à la sortie de l'évaporateur est de 5°C.

Le COP défini par le rapport des énergies froides produites par rapport à l'énergie haute température est égal

à 1,07, étant donné que l'échauffement ou le refroidissement du fluide caloporteur dans un réacteur en cours d'absorption, ou de désorption du gaz correspond à 80 % de l'élévation maximale possible, ou de la diminution maximale possible. Ceci correspond à l'écart entre la température d'entrée du fluide caloporteur et la température d'équilibre du réactif à la pression considérée.

Si, pour le même dispositif, le condenseur est remplacé par un réacteur 80 contenant du $BaCl_2$ (8-ONH_3), et l'évaporateur est remplacé par un réacteur 86 contenant le même sel, le COP est de 1,60.

Dans chaque mode de réalisation, de la chaleur est transférée entre des réacteurs se trouvant, à un instant du cycle, à un même niveau de pression donné. Ce transfert de chaleur peut s'effectuer par un fluide caloporteur ou par simple conduction. Les réacteurs se trouvant au même niveau de pression peuvent être reliés à un circuit caloporteur associé ou à un circuit qui est commun à tous les réacteurs du dispositif.

Le dispositif selon l'invention peut comprendre deux séries de réacteurs, chaque série étant formée de plusieurs réacteurs et étant destinée à être reliée ensemble à un condenseur ou à un évaporateur. Alternativement, le condenseur et l'évaporateur peuvent être remplacés chacun par un réacteur associé qui est destiné à recevoir ou à libérer le gaz.

REVENDICATIONS

1 - Dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique comprenant au moins quatre réacteurs contenant chacun un sel susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, une enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs, le dispositif étant agencé de façon que, lors de la réaction chimique, deux réacteurs se trouvent à un même niveau de pression supérieur, et deux réacteurs se trouvent à un même niveau de pression inférieur caractérisé en ce que le dispositif comprend de plus un circuit de fluide caloporteur destiné à transférer de la chaleur entre les réacteurs se trouvant à un même niveau de pression.

2 - Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce que le circuit de fluide caloporteur est fermé et relie les quatre réacteurs, ce circuit comprenant, de plus, un refroidisseur et un dispositif de chauffage pour le fluide caloporteur.

3 - Dispositif selon la revendication 2 caractérisé en ce que le circuit de fluide caloporteur comprend, dans le sens d'écoulement du fluide, les réacteurs se trouvant au niveau de pression supérieur par ordre de température décroissant, le refroidisseur, les réacteurs se trouvant au niveau de pression inférieur par ordre de température croissant, et le dispositif de chauffage.

4 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'enceinte destinée à recevoir le gaz comprend un condenseur, l'enceinte destinée à délivrer le gaz comprenant un évaporateur.

5 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'enceinte destinée à recevoir le gaz et l'enceinte destinée à délivrer le gaz comprennent chacune un réacteur.

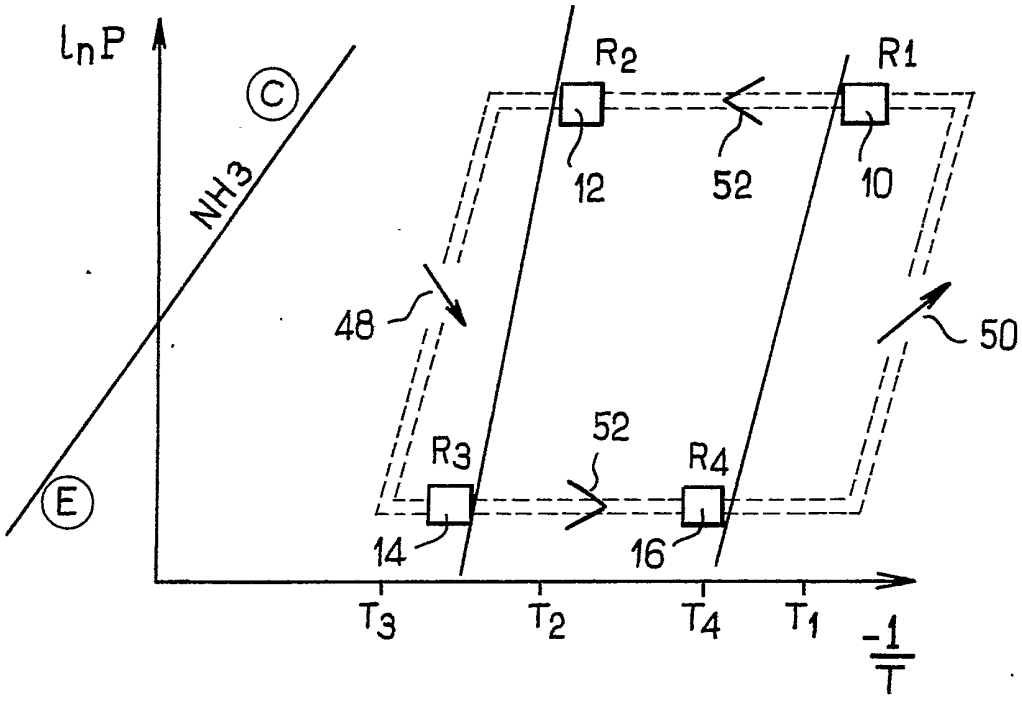

lnP
C
NH3
E
R2
R1
12
52
10
48
50
52
R3
R4
14
16
T3
T2
T4
T1
-1/T

FIG_1A

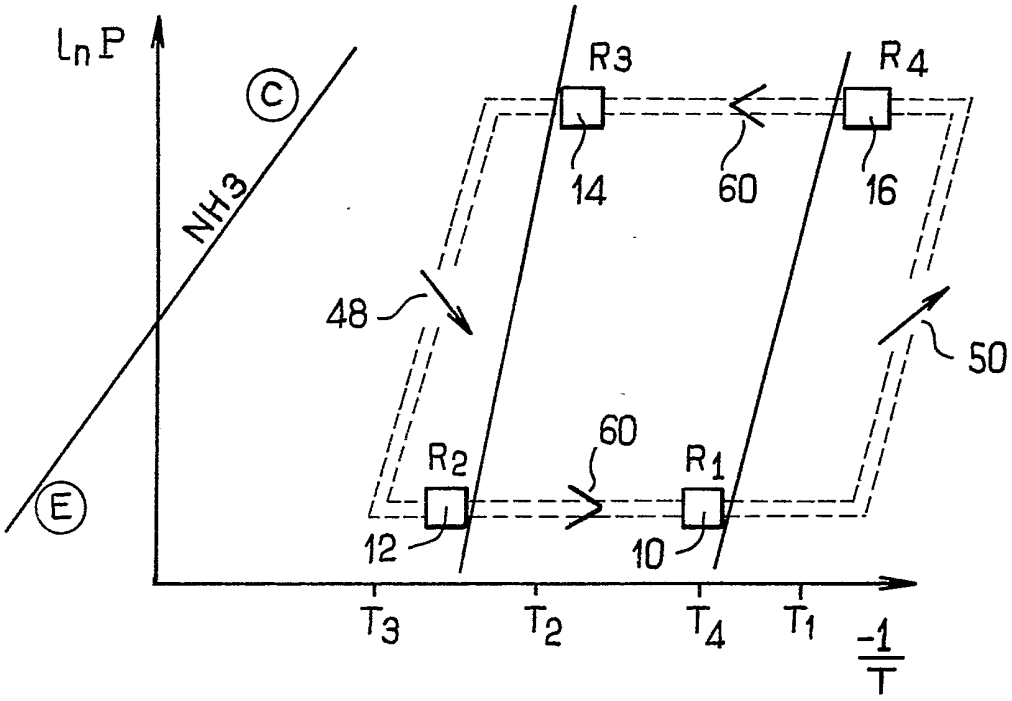

lnP
C
NH3
E
R3
R4
14
60
16
48
50
60
R2
R1
12
10
T3
T2
T4
T1
-1/T

FIG_1B

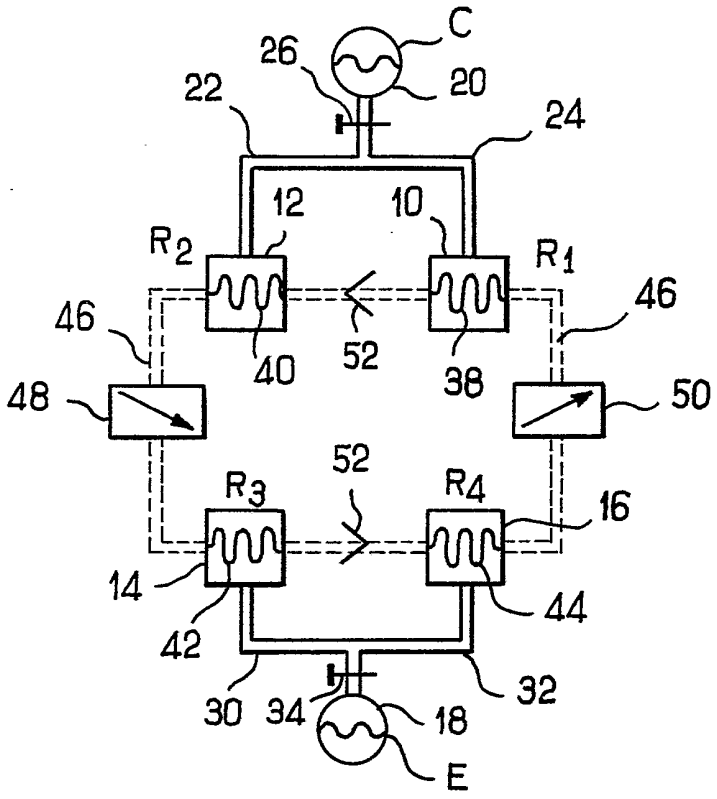

C
26
20
22
24
12
10
R2
R1
46
46
40
52
38
48
50
52
R3
R4
16
14
44
42
30
34
18
32
E

FIG_2A

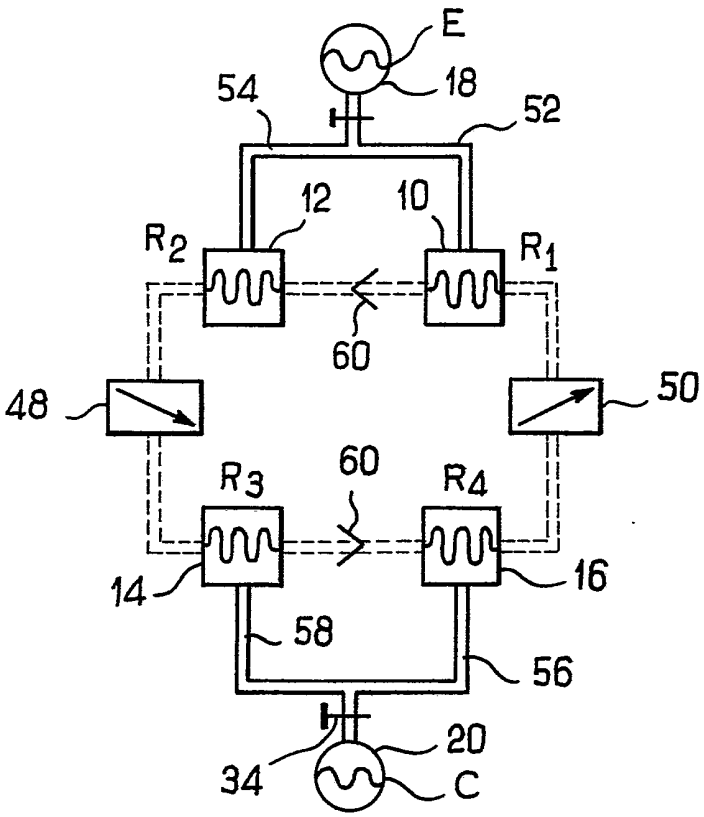

E
18
54
52
12
10
R2
R1
60
48
50
60
R3
R4
14
16
58
56
20
34
C

FIG_2B

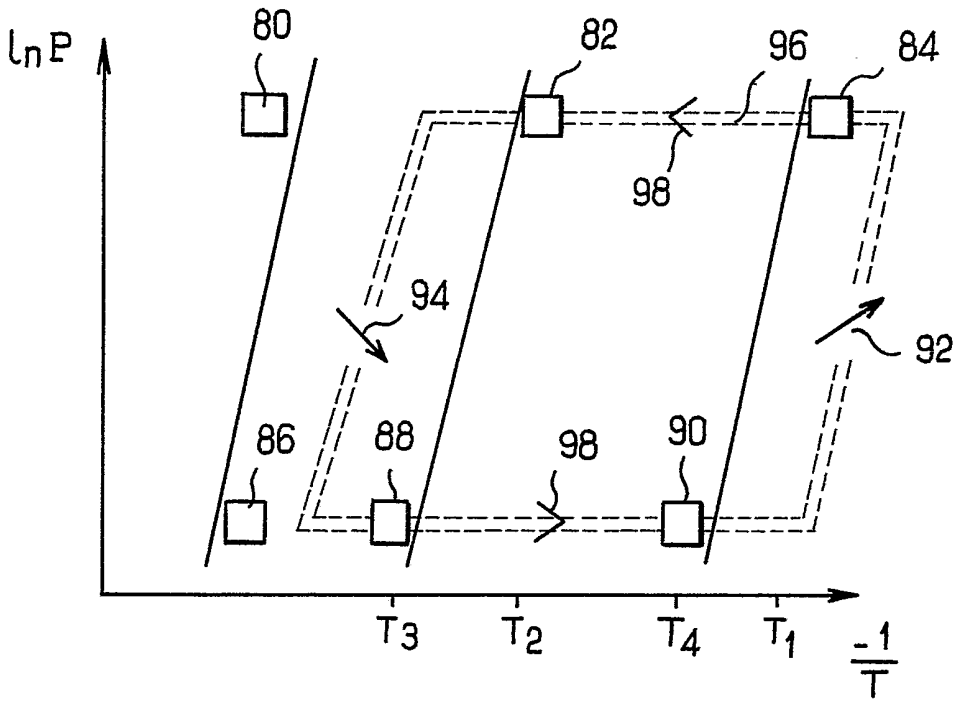

lnP
80
82
96
84
98
94
92
86
88
98
90
T3
T2
T4
T1
-1
T

FIG_3A

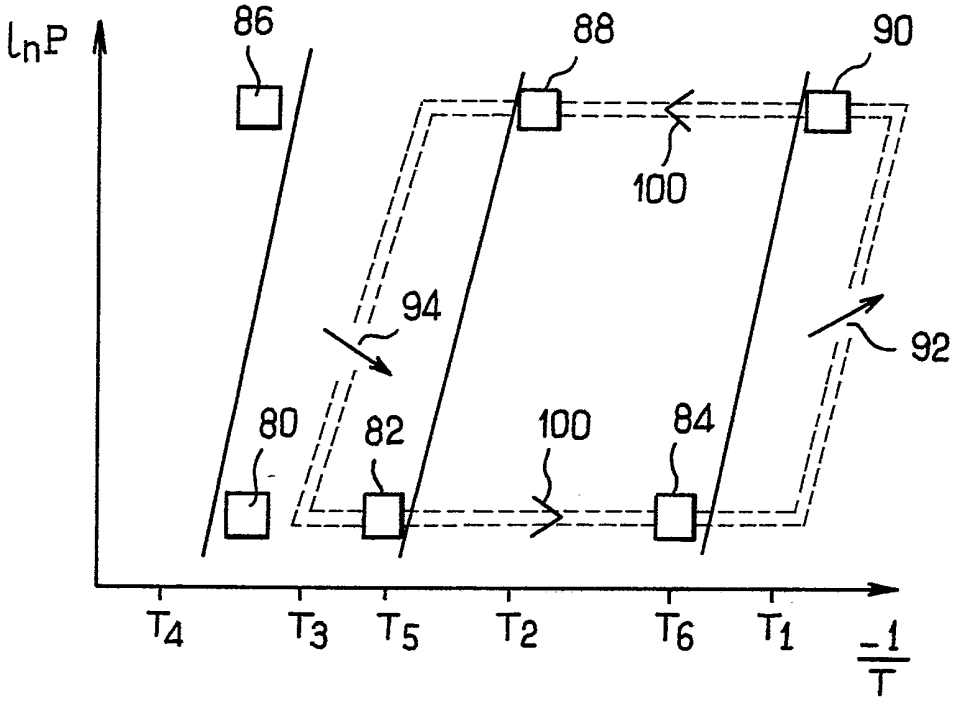

lnP
86
88
90
100
94
92
80
82
100
84
T4
T3
T5
T2
T6
T1
-1
T

FIG_3B

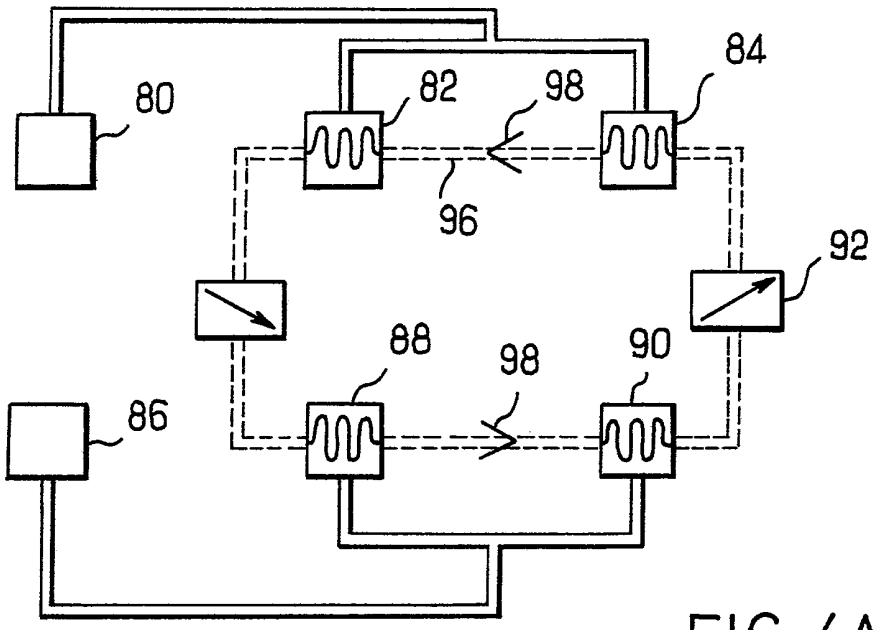


FIG_4A

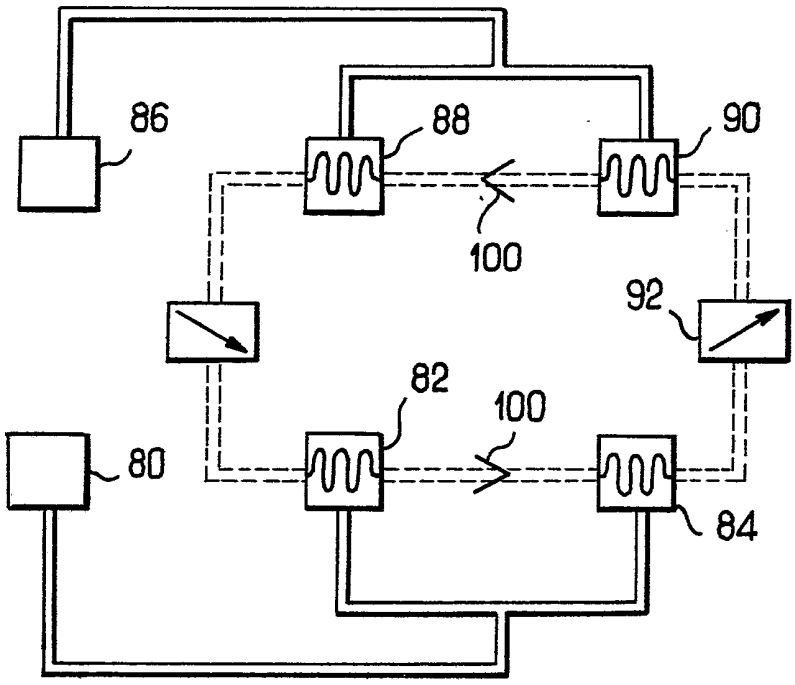


FIG_4B

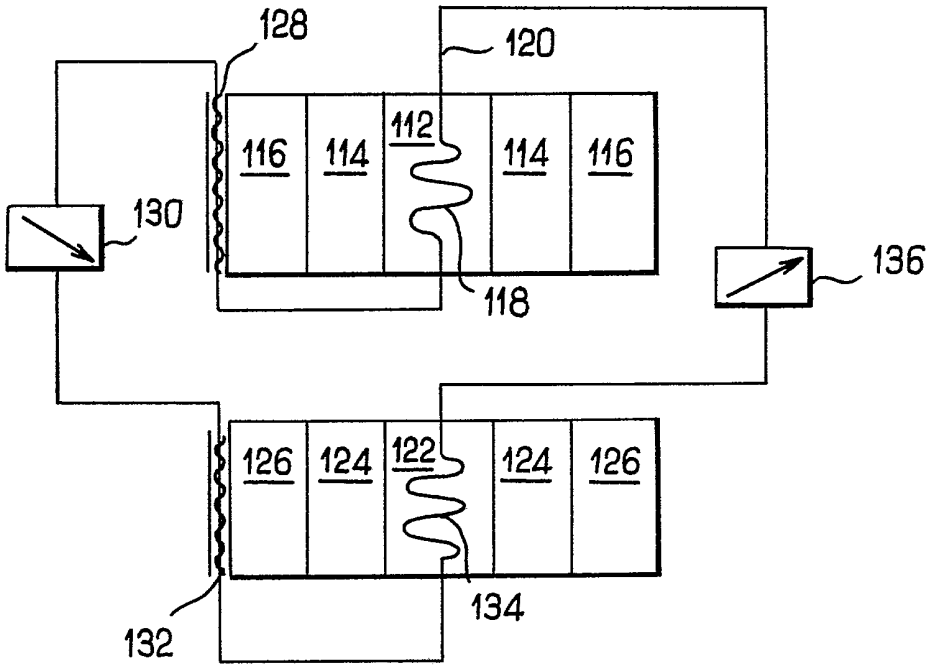

128
120
116
114
112
114
116
130
136
118
126
124
122
124
126
132
134

FIG.5

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2687462

N° d'enregistrement national

FR 9201680
FA 469016

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X A	US-A-5 025 635 (ROCKENFELLER) * colonne 3, ligne 29 - colonne 6, ligne 28; figures 1-3 *	1 2-4
X A	US-A-4 439 994 (BRILEY) * colonne 3, ligne 15 - colonne 16, ligne 64; figures 1-3 *	1 2-4
X A	US-A-5 079 928 (ROCKENFELLER) * colonne 3, ligne 23 - colonne 8, ligne 65; figures 1-6 *	1 2,4,5
A	FR-A-641 486 (THE SILICA GEL)	
A	FR-A-2 590 356 (JEUMONT-SCHNEIDER)	
A	FR-A-2 377 589 (ESSO)	
A	US-A-4 610 148 (SHELTON)	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

F25B
F28D

Date d'achèvement de la recherche
30 OCTOBRE 1992

Examinateur
BOETS A.F.J.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)