

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **84401360.7**

⑤① Int. Cl.4: **F 25 B 29/00, F 25 B 17/00**

⑳ Date de dépôt: **26.06.84**

③① Priorité: **01.07.83 FR 8310955**

⑦① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE, Tour Aquitaine, F-92400 Courbevoie (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **09.01.85 Bulletin 85/2**

⑦② Inventeur: **Payre, Didier, 137, Avenue du Maréchal Joffre, F-66000 Perpignan (FR)**
 Inventeur: **Crozat, Georges, 59, Rue Jules Péan, F-66000 Perpignan (FR)**
 Inventeur: **Spinner, Bernard, 11, Avenue Kennedy, F-66000 Perpignan (FR)**

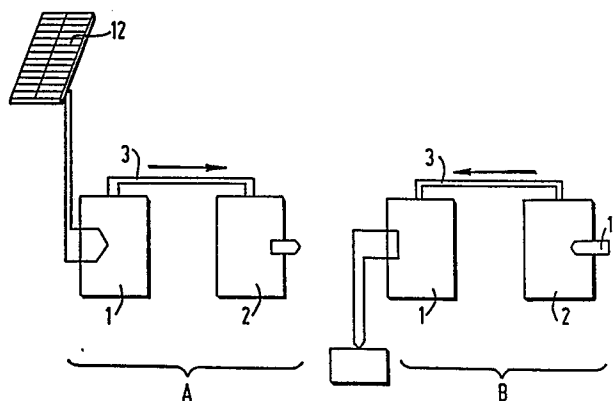
⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Mandataire: **Boillot, Marc, SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE Département Propriété Industrielle Tour Aquitaine - Cedex No 4, F-92080 Paris la Défense (FR)**

⑤④ **Pompe à chaleur triphasique.**

⑤⑦ Pompe à chaleur thermochimique pour le transfert des calories entre deux sources de calories (1, 4) et (2, 5). Elle met en œuvre un système monovariant pour lequel la relation entre le logarithme de la pression et $1/T$ est unique et quasi linéaire.

Application au chauffage.



SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE - DPI 4571

POMPE A CHALEUR TRIPHASIQUE

La présente invention concerne une pompe à chaleur thermo-chimique permettant de réaliser des transferts de calories entre une première source de calories et une deuxième source de calories.

- 5 Cette pompe à chaleur fonctionne selon un cycle intermittent de stockage de chaleur et de destockage.

10 On a déjà proposé plusieurs types de pompe à chaleur thermochimiques ayant soit un fonctionnement continu, soit un fonctionnement intermittent et qui peuvent fonctionner pour fournir des calories-chauffage- ou en prélever-refroidissement.

15 Pour obtenir de bons échanges de chaleur entre le milieu réactionnel et la source de calories, on a essayé de réaliser des systèmes pour lesquels le milieu réactionnel comporte une phase liquide, c'est ce qui est par exemple réalisé dans les systèmes à absorption gaz liquide. Malheureusement, ces systèmes présentent l'inconvénient d'être
20 divariants, c'est-à-dire que les échanges de chaleurs ne se font pas à température constante ce qui soulève de nombreux problèmes lorsque l'on veut prévoir une gestion efficace de l'énergie.

On peut par exemple se reporter à la publication faite par JEAGER, F.A. et HALL-C., A, "Ammoniated salt heat pump, thermal storage system", International Seminar on thermochemical energy storage, STOCKHOLM, 1980 p 339. Ces auteurs ont étudié l'ammoniacation de NH_4Cl , NH_4SCN et ne se sont
5 intéressés qu'aux domaines de composition présentant une phase liquide unique pour lesquels la variance est deux.

L'invention prévoit, au contraire, un système monovariant c'est-à-dire un système pour lequel la relation entre le
10 logarithme de la pression et $1/T$ est unique et quasi-linéaire.

Des essais dans ce sens ont été effectués par R.W. MAR qui dans son article "Chemical heat pump reactions above the
15 solidus. A feasibility study" Rapport S.A.N.D. 79-8036, indique que des systèmes basés sur la réaction de CaCl_2 et de l'eau, au dessus de la courbe de solidus ne peuvent pas être utilisés pour réaliser des pompes à chaleur thermochimiques car ils présentent des vitesses de réactions très
20 faibles. Au contraire, les demandeurs se sont aperçus qu'il était possible de réaliser des pompes à chaleur thermochimiques avec un système triphasique monovariant pour lequel l'absorption du gaz par une solution saturée correspond à un seul équilibre, c'est-à-dire que l'on a une seule réaction
25 alors que MAR a considéré que l'échange thermique se faisait au cours de deux réactions distinctes concernant chacune un composé solide différent.

Pour cela, l'invention prévoit une pompe à chaleur thermochimique permettant de transférer des calories d'une première source de chaleur vers une deuxième source de chaleur par utilisation d'un milieu réactionnel. Elle est caractérisée en ce que l'échange de calories entre une des deux sources et ledit milieu réactionnel a lieu lors d'une
30 réaction entre un gaz et une phase liquide constituée par une solution saturée en solide ou deux liquides non miscibles, ladite réaction étant monovariante.
35

Selon l'invention, l'échange de calories entre la deuxième source et le milieu réactionnel se fait lors d'une réaction de changement de phase gaz-liquide dudit gaz, réaction monovariante, ou lors d'une réaction d'absorption dudit gaz par un solide.

Le gaz peut être constitué par de la vapeur d'eau ou de l'ammoniac, ou encore choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le butanol, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, les fluoroalcanes, les fluoroalcanes chlorés, le difluorométhylsilane, le chlorodifluorosilane, le disiloxane, le propane, le butane, l'acétone et l'acéthaldéhyde, les fluoroalcanes étant eux mêmes choisis parmi CCl_3F , CCl_2F_2 , $CHCl_2F$, $CHClF_2$, $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$, C_2HClF_4 , $C_2H_2ClF_3$, CH_2ClF et $C_2H_2F_4$.

De préférence, la pompe à chaleur selon l'invention comporte une solution saturée, dans le gaz liquéfié, d'un solide choisi parmi $CaCl_2$, KOH , $LiCl$, $LiBr$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ et le gaz, dans ces cas là, est H_2O .

Selon un mode particulier de l'invention, la pompe à chaleur comporte deux réacteurs, placés chacun en situation d'échange thermique avec une des sources de calories et ils sont reliés entre eux par une tubulure de transfert du gaz. Cette tubulure peut être munie d'un compresseur.

Le réacteur dans lequel a lieu la réaction monovariante du gaz avec la solution saturée est muni d'un système d'agitation.

Les avantages, ainsi que le fonctionnement de la pompe à chaleur selon l'invention, apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante faite d'une manière non limitative en référence aux dessins dans lesquels :

- la figure 1 représente une pompe selon l'invention pendant la phase de stockage
- La figure 2 représente la même pompe pendant la phase de déstockage

- la figure 3 est un diagramme de Clapeyron,
- la figure 4 est une installation de chauffage selon l'invention.

5 On a représenté sur la figure 1, d'une manière schématique, une pompe à chaleur pendant la phase de stockage de l'énergie, sur la figure 2 la même pompe pendant la phase de déstockage et sur la figure 3 le diagramme de Clapeyron correspondant.

10

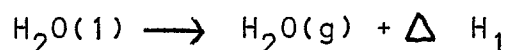
La pompe à chaleur comporte un réacteur 1 et un réacteur 2, reliés entre eux par la conduite 3. Chaque réacteur est muni d'un échangeur de chaleur 4 à 5 permettant l'échange de calories entre le milieu réactionnel et les sources extérieures de calories.

15

Le réacteur 1 contient le liquide en équilibre avec sa phase vapeur, le réacteur 2 contient la solution saturée de solide.

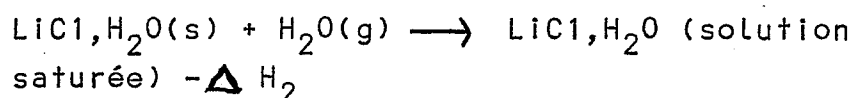
20 Dans cet exemple, les réactifs et les réactions mises en jeu sont les suivantes :

réacteur 1 - le liquide est de l'eau, de sorte que l'on a la réaction



25

réacteur 2 - le solide est du chlorure de lithium monohydraté, il est en solution dans l'eau.



30 Lors de la phase de déstockage, le gaz provenant du réacteur 1 se condense au niveau de la solution saturée et libère sa chaleur latente de condensation ΔH tout en diluant la solution. La chaleur différentielle de dilution de la solution saturée est ΔH_D , c'est une réaction exothermique.

35 Parallèlement, du solide en excès se dissout pour maintenir la concentration à la saturation, avec une chaleur ΔH_S de dissolution du sel dans la solution saturée.

Lors de phase de stockage, le gaz s'évapore à partir de la solution contenue dans le réacteur 1 pour aller dans le réacteur 2 qui joue alors le rôle de condenseur. La solution se concentre et le solide doit cristalliser. Les enthalpies mises en jeu sont les mêmes que précédemment, en signe opposé.

En principe, on néglige les enthalpies ΔH_D et ΔH_S qui sont d'un ordre de grandeur très inférieur à ΔH_L et généralement de signe opposé.

10

Si on se reporte à la figure 3 qui est un diagramme de Clapeyron des réactions mises en jeu dans lequel la courbe (7) correspond à l'équilibre liquide-vapeur et la courbe (8) correspond à l'équilibre Solide+gaz \rightarrow Solution saturée, on voit que si on fournit une quantité de calories ΔH_1 à une température T_h , on récupère ΔH_2 à une température T_u qui est inférieure à T_h .

De même, pendant la phase de déstockage si on fournit ΔH_2 à la température T_b , on va récupérer ΔH_1 à la température T'_u , qui est supérieure à T_b .

Dans un but de simplification, on considérera que T_u et T'_u sont identiques.

25

On comprend donc que pendant les deux étapes du cycle, stockage et destockage, de la chaleur est délivrée à la température T_u qui correspond à la température utile pour le chauffage.

30

L'intérêt de ce système réside dans le fait qu'il est monovariant dans les deux réactions et que alors, la température T_u est constante. De plus, les échanges de calories sont facilités par la présence d'une phase liquide dans chaque réacteur.

35

On représente sur la figure 4 une installation de chauffage réalisée selon la présente invention et dans laquelle la période de chauffage correspond uniquement à la phase de déstockage. Il est bien entendu que, comme il a été mentionné
5 plus haut, l'installation pourrait aussi être utilisée en chauffage pendant la période de stockage.

La partie A de la figure 4 représente la phase de stockage alors que la partie B représente la phase de déstockage.

10

La pompe à chaleur est symbolisée par ses deux réacteurs (1) et (2) et par la conduite de gaz (3).

Pendant la phase de stockage, le réacteur (1) est relié à
15 une source chaude constituée, dans l'installation représentée, par un capteur solaire (12). Les calories cédées dans le réacteur (2) lors de la condensation du gaz sont rejetées à l'atmosphère mais elles pourraient aussi bien être utilisées pour le chauffage ou encore être stockées.

20

Pendant la phase de déstockage, le réacteur (2) est alimenté en calories par une source froide, symbolisé par la flèche (11). Les calories sont récupérées dans le réacteur 1 et utilisées pour le chauffage.

25

Dans cet exemple de réalisation, les résultats énergétiques suivants ont été obtenus.

Le système triphasique utilisé était la solution saturée de
30 chlorure de lithium, la vapeur d'eau et le chlorure de lithium monohydraté. Pour ce système, le domaine d'existence de l'hydrate sous forme solide avec la solution saturée est compris entre 19 et 95°C. La capacité de stockage massique, mesurée entre une opération de stockage à 90°C et une opération
35 tion de déstockage à 45°C, était de 146 Wh/kg. Enfin, on a obtenu, pendant le destockage, une remontée de température d'environ 41°C (ΔT).

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus avec d'autres sels.

Sel	Hydrate	domaine d'existence	ΔT	capacité Wh/kg
CaCl ₂	2H ₂ O	45-176	32	147
KOH	1H ₂ O	44-145	> 50	122
LiBr	1H ₂ O	19-95	41	146

5

10

On a d'autre part réalisé une pompe à chaleur chimique selon l'invention qui met en jeu une réaction du gaz avec une solution saturée et une réaction d'absorption dudit gaz par un solide.

15

Pour cela on a pris le même dispositif que précédemment. Dans le premier réacteur, on a placé la solution solide saturée de liquide LiCl, H₂O().

20

Dans l'autre réacteur, on a placé le solide constitué par du chlorure de lithium anhydre qui est susceptible d'absorber de l'eau vapeur pour donner LiCl H₂O qui est solide.

La règle des phases montre que le système est mono-variant.

25

On a représenté sur la figure 3 la courbe d'absorption LiCl/LiCl H₂O, référencée par le repère 9. Cette courbe se situe à droite de la courbe correspondant à la solution saturée. L'ensemble fonctionne comme dans l'exemple précédent, avec une phase de stockage et une phase de déstockage, et donne des résultats identiques.

30

Mais l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits. Elle en englobe au contraire toutes les variantes.

35

C'est ainsi par exemple que l'on peut prévoir un compresseur sur la tubulure (3) de façon à améliorer la cinétique de réaction ou encore de placer un dispositif d'agitation à l'intérieur du réacteur (1).

REVENDICATIONS

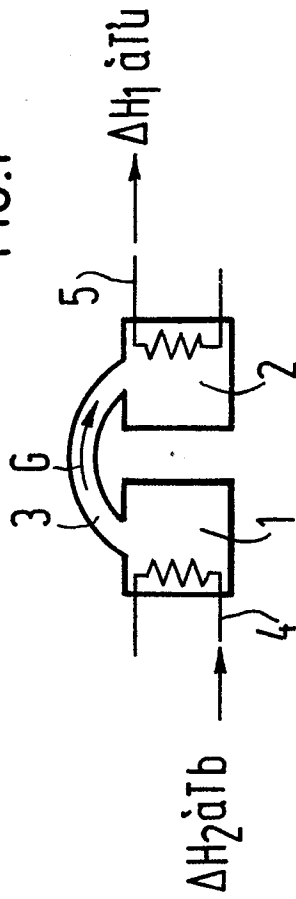
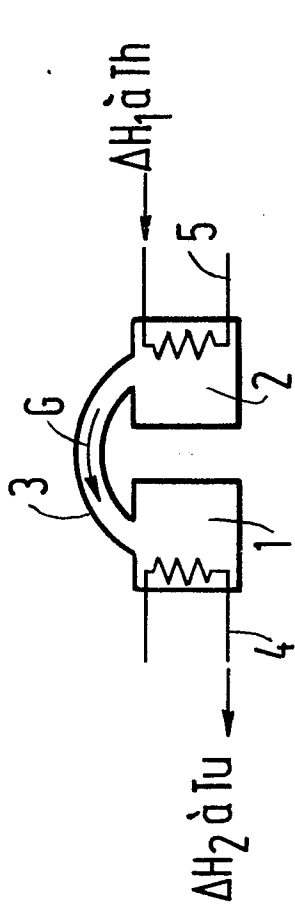
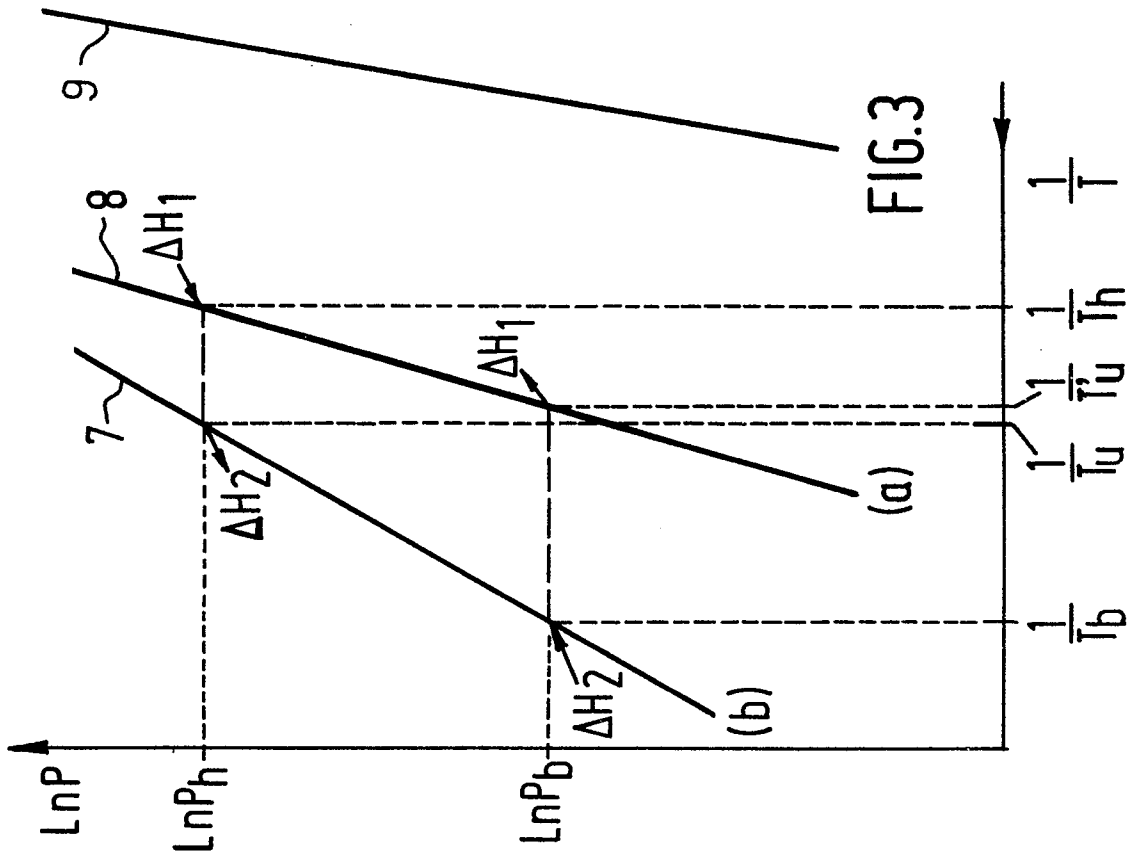
- 1 - Pompe à chaleur thermochimique permettant de transférer des calories d'une première source de chaleur (1,4) vers une deuxième source de chaleur (2,5) par utilisation d'un milieu réactionnel, caractérisée en ce que l'échange de calories entre une des deux sources et ledit milieu réactionnel a lieu lors d'une réaction entre gaz et une phase liquide constituée par une solution saturée en solide ou deux liquides non miscibles, ladite réaction étant monovariante.
- 2 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'échange de calories entre la deuxième source et le milieu réactionnel se fait lors d'une réaction de changement de phase gaz-liquide dudit gaz.
- 3 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gaz est la vapeur d'eau.
- 4 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gaz est de l'ammoniac.
- 5 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gaz est choisi parmi le méthanol, l'éthanol le butanol, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, les fluoroalcanes, les fluoroalcanes chlorés, le difluorométhylsilane, le chlorodifluorosilane, le disiloxane, le propane, le butane, l'acétone et l'acétaldéhyde.
- 6 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que les fluoroalcanes chlorés sont choisis parmi CCl_3F , CCl_2F_2 , $CHCl_2F$, $CHClF_2$, C_2Cl_5F , $C_2Cl_4F_2$, C_2HClF_4 , $C_2H_2ClF_3$, CH_2ClF et $C_2H_2F_4$.
- 7 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que la phase liquide est constituée par une solution saturée, dans le gaz liquéfié, d'un solide choisi parmi $CaCl_2$, KOH , $LiCl_2$, $LiBr$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$.

- 8 - Pompe à chaleur selon la revendication 7, caractérisée en ce que le gaz est H₂O.
- 5 9 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte deux réacteurs placés chacun en situation d'échange thermique avec l'une des sources et reliés entre eux par une tubulure de transfert du gaz.
- 10 10 - Pompe à chaleur selon la revendication 9, caractérisée en ce que la tubulure de transfert du gaz est munie d'un compresseur.
- 15 11 - Pompe à chaleur selon la revendication 9, caractérisée en ce que le réacteur dans lequel a lieu la réaction monovariante du gaz avec la solution saturée est muni d'un système d'agitation.
- 20 12 - Pompe à chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'échange de calories entre la deuxième source et le milieu réactionnel se fait lors d'une réaction d'absorption du gaz sur un solide.

25

30

35



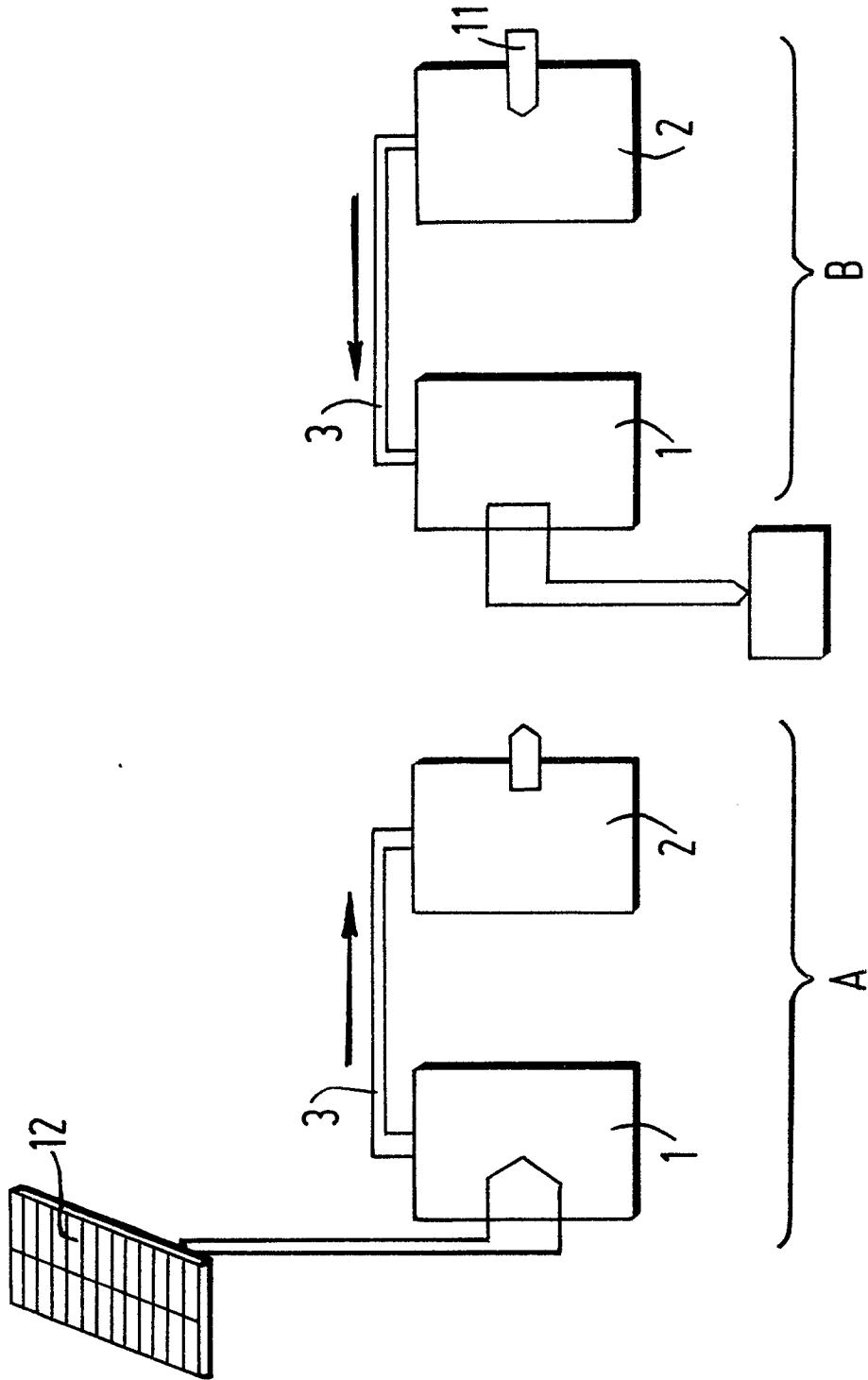


FIG.4



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X	US-A-4 332 139 (FUJIWARA et al.) * en entier *	1,2,4	F 25 B 29/00 F 25 B 17/00
Y		3,5,9-12	
Y	FR-A-2 393 246 (BRUNBERG et al.) * en entier *	3,5,12	
Y	DE-A-2 923 480 (SPIES et al.) * en entier *	9-11	
A	FR-A-2 172 754 (GREINER) * en entier *	1-5,7-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
P,A	US-A-4 411 384 (DUNLAP) * en entier *	1,4,7,9,12	F 25 B F 24 J F 28 D
A	FR-A-2 307 236 (ALLIED CHEMICAL CORP.) * en entier *	1,5,6	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-09-1984	Examineur SILVIS H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	SOLAR ENERGY, vol. 19, no. 1, 1977, Pergamon Press OXFORD (GB) D.R. BISWAS: "Thermal energy storage using sodium sulfate decahydrate and water", pages 99-100. * en entier *	1	
A	BE-A- 380 828 (SILICA GEL CORP.) * en entier *	5	
A	US-A-2 138 686 (ALTENKIRCH) * page 1, colonne de droite, lignes 45-55 *	5	
A	US-A-3 828 566 (WETZEL) * en entier *	5,6	
A	SOLAR ENERGY, vol. 24, no. 6, 1980 OXFORD (GB) C. WYMAN et al.: "A review of collector and energy storage technology", pages 528-540.		
A	EP-A-0 035 871 (THERMAL ENERGY STORAGE INC.)		
A	US-A-4 386 501 (JAEGER)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-09-1984	Examineur SILVIS H.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 3
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	US-A-4 319 626 (PAPAZIAN et al.)		

A	SOLAR ENERGY, vol. 27, no. 6, 1981, Pergamon Press Ltd. OXFORD (GB) J. FLECHON et al.: "Solar refrigeration: study of dry absorption", pages 583-586.		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-09-1984	Examineur SILVIS H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	 & : membre de la même famille, document correspondant	