

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 565 676

②1 N° d'enregistrement national : **85 08783**

⑤1 Int Cl^a : F 24 J 1/00.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 11 juin 1985.

③0 Priorité : JP, 12 juin 1984, n° 121112/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP I « Brevets » n° 50 du 13 décembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : **HITACHI ZOSEN CORPORATION**, so-
ciété de droit japonais. — JP.

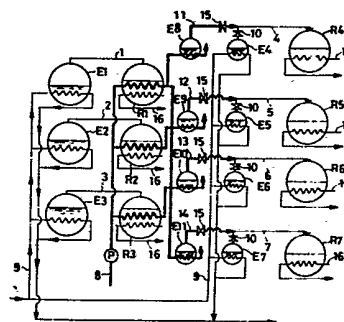
⑦2 Inventeur(s) : Kenji Yasuda, Tsutomu Nakamura et Shi-
nichi Tomita.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Malémont.

⑤4 Procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction.

⑤7 Procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction pour un système d'accumulation de chaleur chimique ou des pompes de chaleur chimique, dans lequel 2 moles de vapeur d'eau sont mises à réagir avec 1 mole d'anhydride de bromure de calcium afin d'utiliser la chaleur d'hydratation dégagée, caractérisé en ce qu'on produit de la vapeur d'eau à un niveau élevé de température en chauffant de l'eau dans un évaporateur E par utilisation de la chaleur d'hydratation dégagée par la réaction d'hydratation du bromure de calcium monohydraté en bromure de calcium dihydraté dans un premier réacteur R1 faisant partie d'une série R1-R3 de réacteurs et on amène la vapeur d'eau résultante dans un second réacteur R4 faisant partie desdits réacteurs R4-R7, en tant que vapeur d'eau pour la réaction d'hydratation du produit monohydraté en produit dihydraté, ce qui conduit à l'obtention de chaleur sensiblement au même niveau élevé de température que celui de la chaleur d'hydratation de l'anhydride au produit monohydraté.



FR 2 565 676 - A1

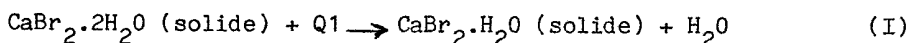
Procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction

La présente invention concerne un système d'accumulation de la chaleur chimique ou un système de pompe à chaleur chimique, dans lequel on utilise la chaleur de la réaction d'hydratation du bromure de calcium; elle concerne plus particulièrement un procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction pour utilisation dans de tels systèmes.

On donnera tout d'abord une description du concept fondamental de l'accumulation de la chaleur chimique ou d'une pompe à chaleur chimique, traditionnellement mis en oeuvre en utilisant du $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

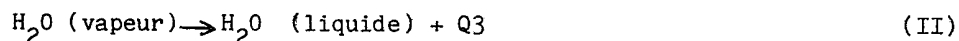
La figure 1 est un diagramme donnant la tension de vapeur d'eau saturée de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la tension de vapeur saturée de l'eau liquide mesurée par la Demanderesse.

Quand on chauffe $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 200°C à l'aide d'une source thermique à haute température, il se produit une réaction de déshydratation représentée par l'équation suivante :



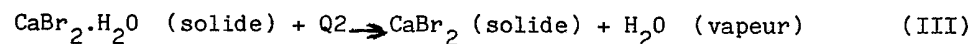
dans laquelle la chaleur Q1 est de 15,0 kcal/mole de CaBr_2 .

Ainsi, $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ libère de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau présente une tension de 420 mm de Hg comme on le voit en a sur la figure 1. Cette tension de vapeur d'eau est égale à la tension de vapeur saturée de l'eau à 86°C comme indiqué en f sur le diagramme. Quand on la refroidit à 20°C , la vapeur d'eau se condense en eau à 20°C selon l'équation suivante, en dégageant la chaleur de condensation sous forme de chaleur latente Q3 car la tension de vapeur de l'eau à 20°C est de 16 mm de Hg comme indiqué en b sur le diagramme.



équation dans laquelle Q3 est 10,5 kcal/mole de H_2O

Quand on poursuit cette opération après l'achèvement de la réaction de déshydratation de l'équation (I), $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ subit une réaction de déshydratation selon l'équation ci-après puisque la tension de vapeur d'eau de $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de 130 mm de Hg comme indiqué en c sur la figure 1 et est plus élevée que la tension de vapeur (16 mm de Hg) de l'eau à 20°C :



équation dans laquelle Q_2 est 17,0 kcal/mole de CaBr_2 .

La réaction de déshydratation s'achève quand 17,0 kcal/mole de CaBr_2 de chaleur Q_2 ont été dégagées.

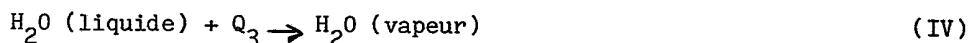
Les relations ci-dessus sont rassemblées schématiquement sur la figure 4.

Dans le procédé ci-dessus, la température de la source de chaleur à haute température est de 200°C et celle de la source de chaleur à basse température est de 20°C, mais il n'est pas indispensable que la température de la source de chaleur à haute température soit de 200°C. En se référant aux courbes de la tension de vapeur d'eau de $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les réactions de déshydratation des équations (I) et (III) se produisent quand la température est supérieure aux températures correspondant à la tension de vapeur (en l'occurrence 16 mm de Hg) de l'eau de condensation à la température de la source de chaleur à basse température, c'est-à-dire supérieure à 122°C indiquée en e sur la figure 1 pour la conversion de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et supérieure à 156°C indiquée en d sur la figure 1 pour la conversion ultérieure en anhydride de bromure de calcium anhydre. Par ailleurs, il n'est pas indispensable que la température de la source de chaleur à basse température soit de 20°C. Les réactions de déshydratation selon les équations (I) et (III) se produisent si la température est inférieure aux températures correspondant aux tensions de vapeur d'eau égales aux tensions de vapeur d'eau saturée de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la température (en l'occurrence 200°C) de la source de chaleur à haute température, c'est-à-dire inférieure à 86°C et à 60°C respectivement comme indiqué en f et g sur la figure 1.

De cette façon, l'anhydride du bromure de calcium est régénéré quand la réaction de déshydratation de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est utilisée pour l'accumulation de chaleur chimique ou les pompes à chaleur chimique.

Le procédé de récupération de la chaleur est l'inverse des réactions (I) et (III). C'est un procédé d'hydratation de l'anhydride du bromure de calcium selon les équations (VI) et (V) données ci-dessous.

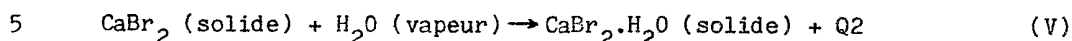
Tout d'abord, conformément à l'équation ci-après:



de la chaleur d'évaporation Q_3 (= 10,5 kcal/mole de H_2O) est fournie à de

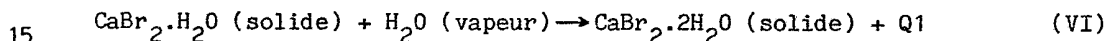
l'eau à 20°C pour produire de la vapeur d'eau ayant une faible tension de 16 mm de Hg comme indiqué en b sur la figure 1.

CaBr_2 est exposé à la vapeur d'eau obtenue pour produire une réaction d'hydratation selon l'équation:



La réaction d'hydratation dégage de la chaleur d'hydratation Q_2 (=17,0 kcal/mole de CaBr_2). La plus haute température obtenue à ce stade est de 156°C comme indiqué en d sur la figure 1.

10 Quand on continue à exposer $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la vapeur d'eau à une tension de 16 mm de Hg après l'achèvement de la réaction d'hydratation selon l'équation (V), il se produit une réaction d'hydratation conformément à l'équation suivante, avec dégagement de chaleur d'hydratation Q_1 (=15,0 kcal/mole de CaBr_2) :



La température la plus élevée que l'on puisse obtenir à ce stade est de 122°C comme indiqué en e sur la figure 1.

La figure 5 représente schématiquement et globalement ce procédé de récupération de chaleur.

20 En supposant que le procédé de régénération et le procédé de récupération de la chaleur ci-dessus, soient mis en oeuvre à température ambiante (20°C) sans apport thermique en provenance de l'environnement ou de rejet thermique vers l'environnement, l'équilibre thermique est comme suit :

25 Quantité de chaleur fournie :

Chaleur Q_2 à 156°C = 17,0 kcal/mole de CaBr_2

Chaleur Q_1 à 122°C = 15,0 kcal/mole de CaBr_2

Quantité de chaleur récupérée :

Chaleur Q_2' à 156°C = 17,0 kcal/mole de CaBr_2

30 Chaleur Q_1' à 122°C = 15,0 kcal/mole de CaBr_2

$$Q_{\text{max}} = \frac{\text{Quantité de chaleur récupérée à haute température}}{\text{Quantité de chaleur fournie à haute température}} = \frac{Q_2'}{Q_2} = 1$$

35 En général , dans les systèmes d'accumulation de chaleur chimique

ou de pompes à chaleur chimique, plus le niveau thermique de la chaleur récupérée est élevé, plus élevé sera l'intérêt de la chaleur en vue de son emploi comme énergie thermique. Il est donc indispensable que la chaleur à récupérer dans de tels systèmes soit au niveau thermique le plus élevé possible.

La présente invention qui a été réalisée pour remplir cette condition, vise donc un procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction, grâce auquel on peut facilement obtenir de l'énergie thermique, à un niveau élevé de température et d'utilisation particulièrement efficace.

La présente invention a pour objet un procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction, pour des systèmes d'accumulation de chaleur chimique ou pompe à chaleur chimique, dans lequel on fait réagir 2 moles de vapeur d'eau avec 1 mole d'anhydride de bromure de calcium pour utiliser la chaleur d'hydratation dégagée. Ce procédé est caractérisé en ce qu'on produit de la vapeur d'eau à un niveau élevé de température en chauffant de l'eau dans un évaporateur par utilisation de la chaleur d'hydratation du bromure de calcium monohydraté en bromure de calcium dihydraté dans un premier réacteur, faisant partie d'une série de réacteurs et on amène la vapeur d'eau résultante dans un second réacteur faisant partie desdits réacteurs, en tant que vapeur d'eau pour réaction d'hydratation du produit monohydraté en produit dihydraté, ce qui conduit à l'obtention de chaleur sensiblement au même niveau élevé de température que celui de la chaleur d'hydratation de l'anhydride en produit monohydraté.

Sur les dessins annexés :

- les figures 1 et 3 sont des graphiques montrant les courbes de tension de vapeur d'eau ;
- la figure 2 est un schéma montrant un procédé de récupération de la chaleur de réaction selon la présente invention ; et
- les figures 4 et 5 sont des schémas montrant chacun un équilibre thermique.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, le nombre de moles de bromure de calcium monohydraté dans le premier réacteur, le nombre de moles de bromure de calcium monohydraté dans le second réacteur et le nombre de moles d'eau dans l'évaporateur sont, de préférence, dans le rapport de 1:1:1.

La figure 2 donne un exemple de procédé de récupération de chaleur de réaction selon l'invention.

Des premiers réacteurs R1 à R3 et des seconds réacteurs R4 à R7 pour les réactions d'hydratation et de déshydratation du bromure de calcium sont en communication respectivement avec des premiers évaporateurs E1 à E3 et des seconds évaporateurs E4 à E7, par l'intermédiaire des conduites à vapeur d'eau 1 à 7. Une conduite 9 pour un agent de chauffage à basse température présente une série de sections de transfert de chaleur, agencées dans les premiers et seconds évaporateurs E1 à E7 respectivement. Parmi les conduites de vapeur d'eau 1 à 7, celles 4 à 7 en communication avec les seconds réacteurs R4 à R7 comportent chacune une soupape d'arrêt 10. Des conduites de vapeur d'eau 11 à 14, prenant naissance au niveau des troisièmes évaporateurs E8 à E11 communiquent respectivement avec les conduites de vapeur d'eau 4 à 7, entre les soupapes 10 et les seconds réacteurs R4 à R7. Ces conduites de vapeur d'eau 11 à 14 comportent également chacune une soupape d'arrêt 15. Une conduite 8 pour un agent de chauffage comporte une série de segments de transfert de chaleur disposés dans les premiers réacteurs R1 à R3 et dans les troisièmes évaporateurs E8 à E11. La section d'écoulement principale de la conduite 8 comporte une pompe P assurant la mise en circulation de l'agent chauffant. Une conduite 16 de récupération de la chaleur comporte une série de sections de transfert de chaleur disposées dans les premiers et seconds réacteurs R1 à R7.

Dans l'appareil ainsi conçu, les premiers et seconds réacteurs R1 à R7 contiennent 1 mole d'anhydride de bromure de calcium régénéré par déshydratation. (Le procédé de régénération est le même que le procédé classique qui a été décrit et on ne répétera pas sa description). Les premiers évaporateurs E1, E2 et E3 contiennent 2 moles d'eau de traitement. En outre, les seconds évaporateurs E4 à E7 et les troisièmes évaporateurs E8 à E11 contiennent 1 mole d'eau de traitement.

Tout d'abord, les soupapes d'arrêt 10 sont ouvertes et les soupapes d'arrêt 15 sont fermées. Quand un agent de source de chaleur à basse température à 20°C circule dans la conduite 9 pour apporter une certaine quantité de chaleur latente permettant d'évaporer 1 mole d'eau de traitement, l'agent chauffe l'eau de traitement pour produire de la vapeur d'eau. Quand la vapeur d'eau est introduite dans les premiers et seconds réacteurs R1 à R7, la réaction d'hydratation selon

l'équation (V) dégage de la chaleur d'hydratation et on récupère la chaleur à la plus haute température de 156°C par un agent que l'on fait circuler dans la conduite 16 de récupération de chaleur. La quantité totale de chaleur Q_T obtenue est comme suit :

5 $Q_T = 17,0 \times 7 = 119 \text{ (kcal)}$

A ce stade, l'eau de traitement présente dans les seconds évaporateurs E4 à E7 est entièrement évaporée et l'eau de traitement présente dans les premiers évaporateurs E1 à E3 est réduite à la moitié de sa quantité initiale. L'anhydride de bromure de calcium présent dans les premiers et seconds réac-
10 teurs R1 à R7 est converti en bromure de calcium monohydraté par la réaction d'hydratation avec la vapeur d'eau.

La tension de vapeur d'eau saturée du bromure de calcium dihydraté à une température de 156°C est de 80 mm de Hg comme indiqué en h sur la figure 3 et est égale à la tension de vapeur de l'eau de traitement à 48°C. En consé-
15 quence, quand la vapeur d'eau provenant de l'évaporation de l'eau et qui est à une température de plus de 48°C, est apportée au bromure de calcium monohydraté, ce dernier est hydraté pour donner du bromure de calcium dihydraté, de la chaleur d'hydratation à une température de 156°C étant ainsi
20 récupérée.

1 mole d'eau de traitement subsiste dans les premiers évaporateurs E1 à E3 de sorte que lorsque l'agent de chauffage à basse température 20°C est admis par la conduite 9, la réaction d'hydratation selon l'équation (VI) se produit avec dégagement de chaleur à la plus haute température de 122°C et
25 en libérant une quantité totale de chaleur :

$Q_T' = 15,0 \times 3 = 45,0 \text{ (kcal)}.$

On ferme ensuite les soupapes d'arrêt 10, on ouvre les soupapes 15 et on met en service la pompe P. L'agent de chauffage admis par la conduite 8 s'écoule à travers les sections de transfert de chaleur prévues dans les
30 premiers réacteurs R1 à R3, puis à travers les sections de transfert de chaleur prévues dans les troisièmes évaporateurs E8 à E11. En conséquence, l'agent absorbe la chaleur d'hydratation Q_T' dans les premiers réacteurs R1 à R3 et chauffe l'eau de traitement présente dans les troisièmes évapora-
35 teurs E8 à E11 à l'aide de la chaleur ainsi absorbée.

La température de l'eau de traitement présente dans les troisièmes évaporateurs E8 à E11 s'élève de 20 à 50°C. Cette élévation de température exige de la chaleur sensible et de la chaleur d'évaporation Q_T'' comme suit:

$$Q_T'' = 4 \times \{(50 - 20) \times 0,018 + 10,5\} = 44,2 \text{ kcal}$$

équation dans laquelle on suppose que la chaleur spécifique de l'eau est de 0,018 kcal/mole.°C.

La quantité de chaleur Q_T'' (=44,2 kcal) est à peu près égale à Q_T' (=45,0 kcal) précédemment obtenue. Ainsi, l'apport de chaleur ci-dessus fournit la quantité de chaleur nécessaire pour évaporer l'eau de traitement à une température supérieure à 48°C dans les seconds évaporateurs E4 à E7. Il se produit dans les seconds réacteurs R4 à R7, la réaction d'hydratation selon l'équation (VI) comme indiqué par les flèches $i \rightarrow j \rightarrow h \rightarrow d$ sur la figure 3 et de la chaleur d'hydratation à la plus haute température de 156°C est ainsi dégagée dans chaque réacteur à raison de 15,0 kcal par mole de $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La quantité totale de chaleur Q_s obtenue est comme suit :

$$Q_s = 15,0 \times 4 = 60 \text{ kcal.}$$

Dans le procédé ainsi décrit de récupération de chaleur de réaction, on suppose que la température ambiante est de 20°C sans apport de chaleur et sans rejet de chaleur vers l'environnement. L'équilibre thermique est donc comme suit :

Quantité de chaleur fournie :

$$\text{Chaleur } Q_2 \text{ à } 156^\circ\text{C} \times 7 \text{ unités} = 119 \text{ kcal}$$

$$\text{Chaleur } Q_1 \text{ à } 122^\circ\text{C} \times 7 \text{ unités} = 105 \text{ kcal}$$

Quantité de chaleur récupérée :

$$\text{Chaleur } Q_T \text{ à } 156^\circ\text{C} + Q_s = 119 + 60 = 179 \text{ kcal}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{MAX}} &= \frac{\text{Quantité de chaleur à haute température récupérée}}{\text{Quantité de chaleur à haute température fournie}} \\ &= \frac{179 \text{ kcal}}{119 \text{ kcal}} = 1,50 \end{aligned}$$

Le procédé classique de récupération décrit précédemment fournit de la chaleur d'hydratation à 122°C à raison de 15,0 kcal/mole de CaBr_2 par hydratation du bromure de calcium monohydraté, alors que le procédé selon l'invention

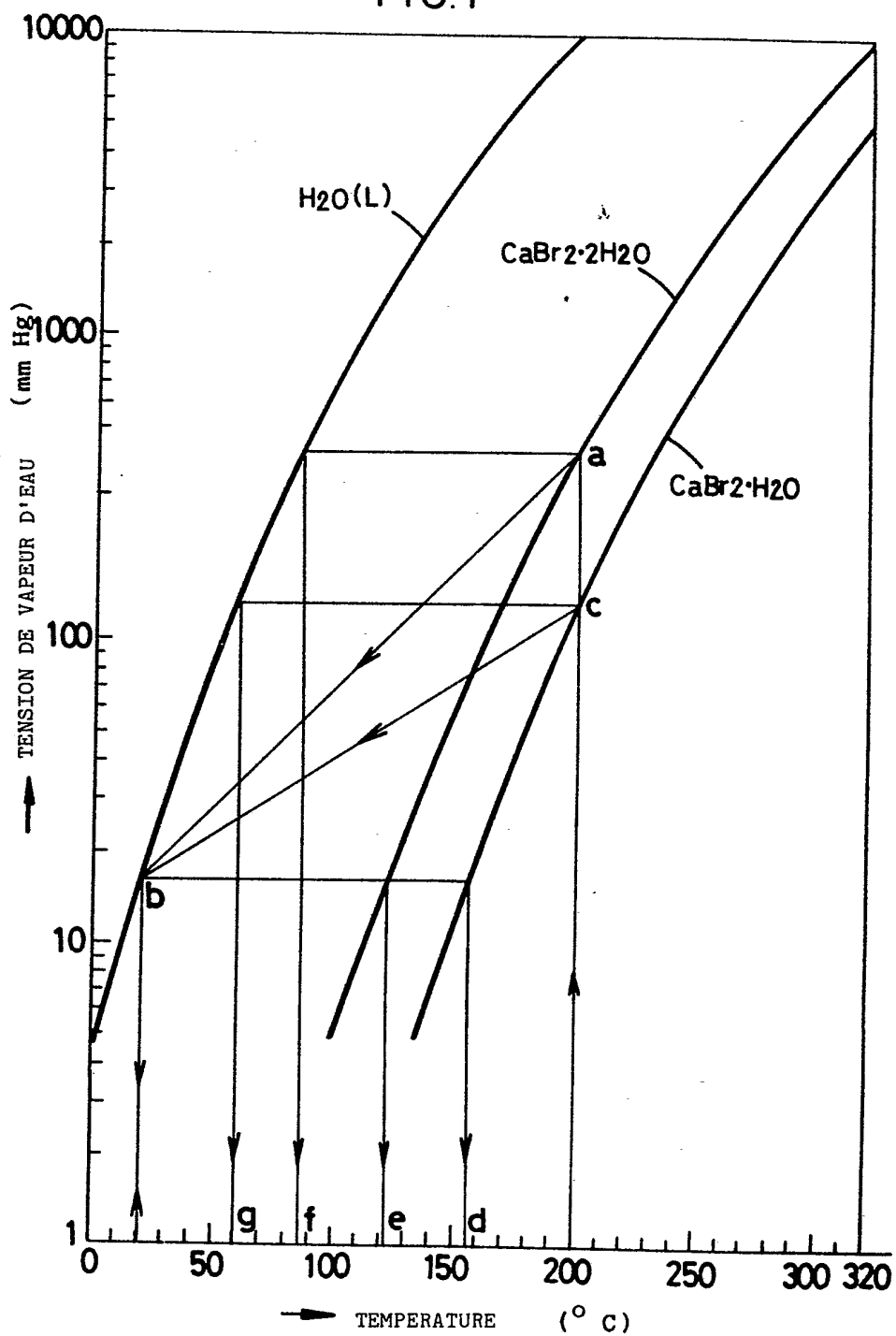
fournit 8,6 kcal par mole de CaBr_2 de chaleur à un niveau élevé de température de 156°C, correspondant à la chaleur d'hydratation obtenue par hydratation de l'anhydride de bromure de calcium en produit monohydraté. En conséquence, le rendement de récupération de chaleur au niveau élevé de température correspond à environ 1,5 fois celui que l'on pouvait obtenir antérieurement.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de récupération de la chaleur dégagée par une réaction pour un système d'accumulation de chaleur chimique ou de pompes de chaleur chimique, dans lequel 2 moles de vapeur d'eau sont mises à réagir avec
5 1 mole d'anhydride de bromure de calcium afin d'utiliser la chaleur d'hydratation dégagée, caractérisé en ce qu'on produit de la vapeur d'eau à un niveau élevé de température en chauffant de l'eau dans un évaporateur (E) par utilisation de la chaleur d'hydratation dégagée par la réaction d'hydratation du bromure de calcium monohydraté en bromure de calcium dihydraté
10 dans un premier réacteur (R1) faisant partie d'une série (R1-R3) de réacteurs et on amène la vapeur d'eau résultante dans un second réacteur (R4) faisant partie desdits réacteurs (R4-R7), en tant que vapeur d'eau pour la réaction d'hydratation du produit monohydraté en produit dihydraté, ce qui conduit à l'obtention de chaleur sensiblement au même niveau élevé de
15 température que celui de la chaleur d'hydratation de l'anhydride en produit monohydraté.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre de moles de bromure de calcium monohydraté présentes dans le premier réacteur R1, le nombre de moles de bromure de calcium monohydraté présentes dans
20 le second réacteur (R4) et le nombre de moles d'eau présentes dans l'évaporateur (E) sont sensiblement dans un rapport de 1:1:1.

FIG.1



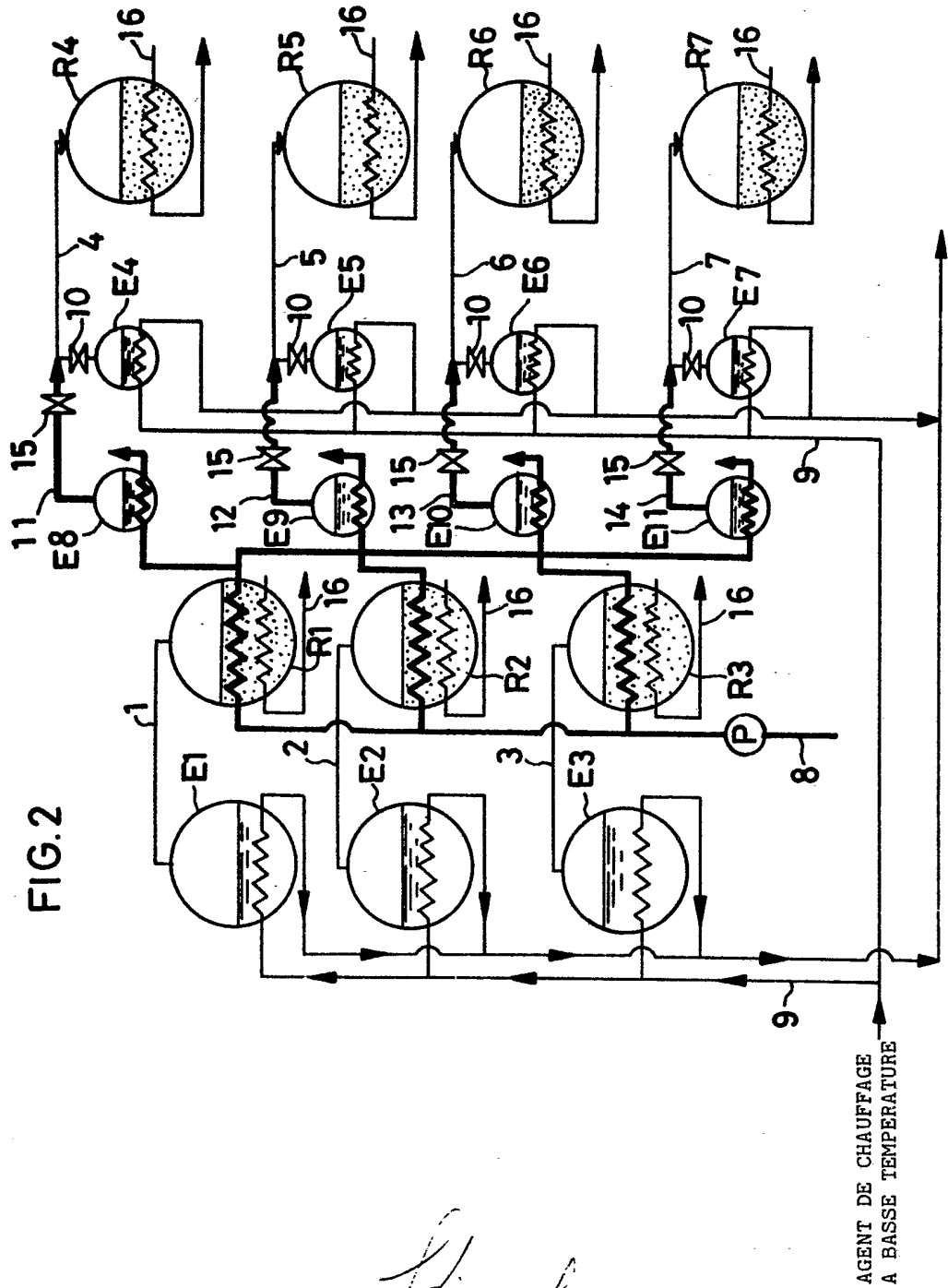


FIG. 3

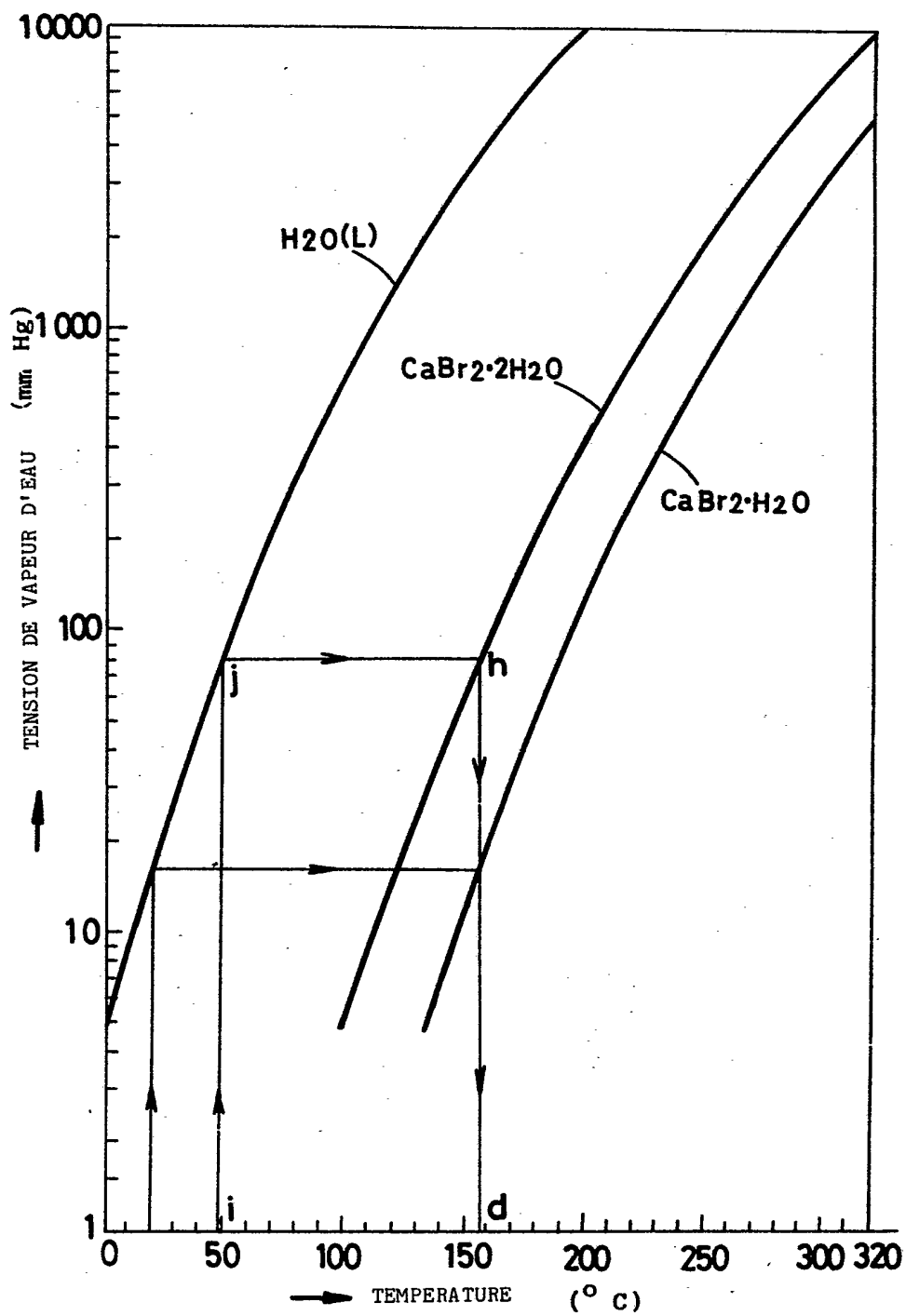
*John R.*

FIG. 4

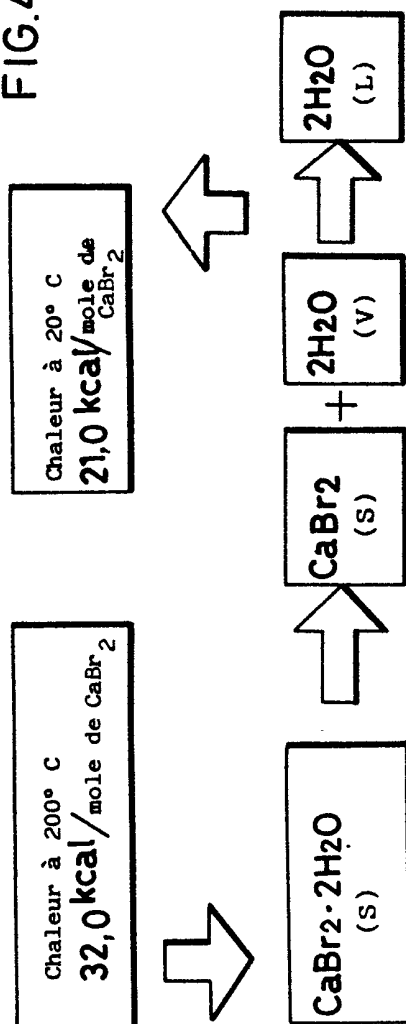
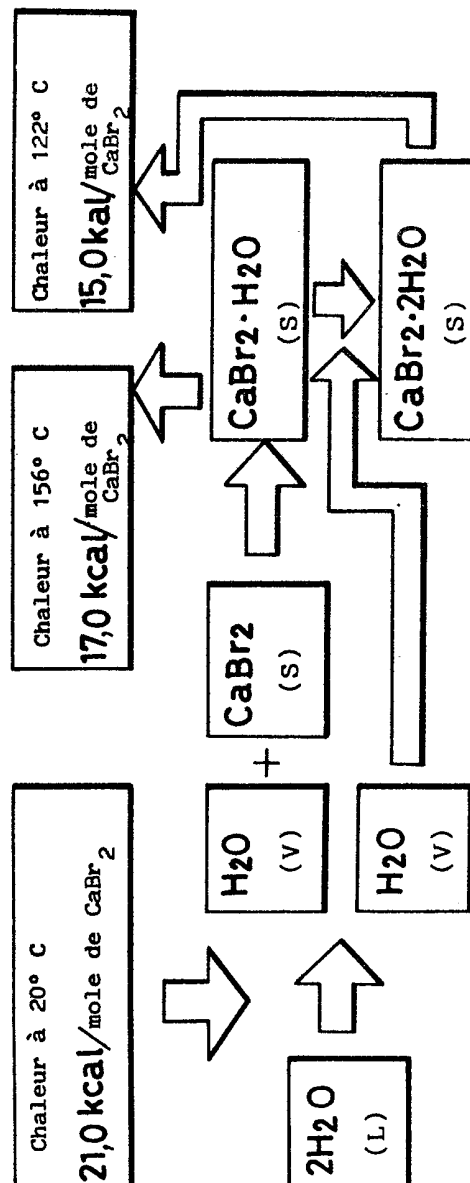


FIG. 5



fin