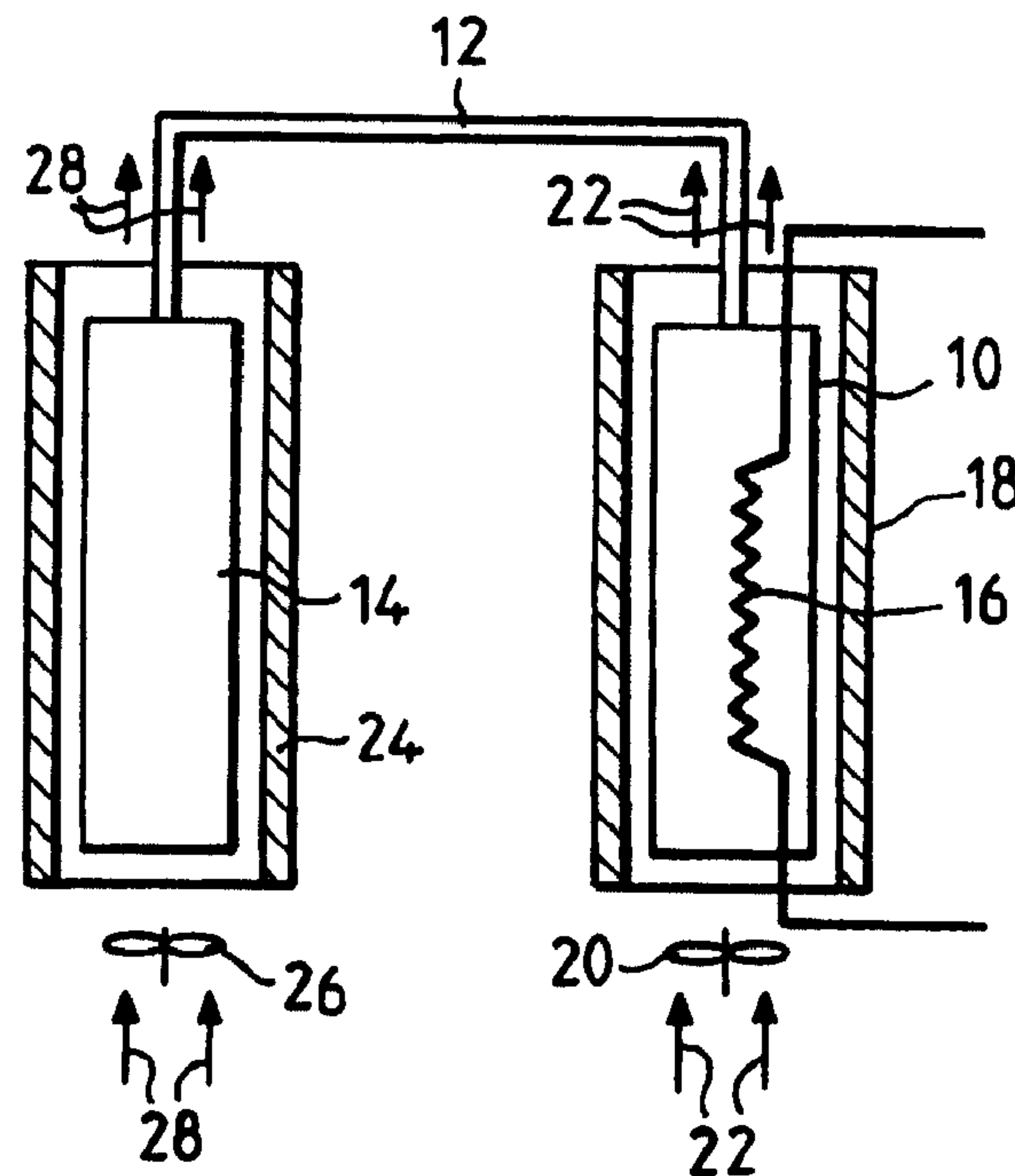




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1999/02/02
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1999/08/12
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/01/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2000/07/25
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1999/000213
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1999/040380
(30) Priorité/Priority: 1998/02/03 (FR98/01236)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *F25B 49/04* (2006.01),
F25B 17/08 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
PY, XAVIER, FR;
KINDBEITER, FRANCIS, FR
(73) Propriétaire/Owner:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : PROCEDE DE GESTION D'UNE REACTION THERMOCHIMIQUE OU D'UNE ADSORPTION SOLIDE-GAZ
(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING A THERMOCHEMICAL REACTION OR A SOLID-GAS ADSORPTION



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de gestion d'une réaction thermochimique ou d'une adsorption solide-gaz ayant pour siège un réacteur contenant un agent actif apte à réagir de manière réversible avec un gaz, le réacteur étant relié à un ensemble évaporateur/condenseur pour le gaz par une liaison dépourvue d'une vanne de commande, le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur étant munis chacun de moyens permettant d'échanger sélectivement des calories avec l'environnement. Le procédé de gestion comporte les étapes consistant à: isoler thermiquement le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur de leur environnement; mettre le réacteur en communication thermique avec son environnement afin que l'agent actif réagisse avec le gaz, avec production de froid à l'évaporateur; mettre l'évaporateur en communication thermique avec son environnement afin de refroidir sélectivement celui-ci; et isoler, sélectivement, le réacteur ou l'ensemble évaporateur/condenseur de leur environnement afin d'arrêter la réaction en un point du cycle réversible.



PRÉCIS

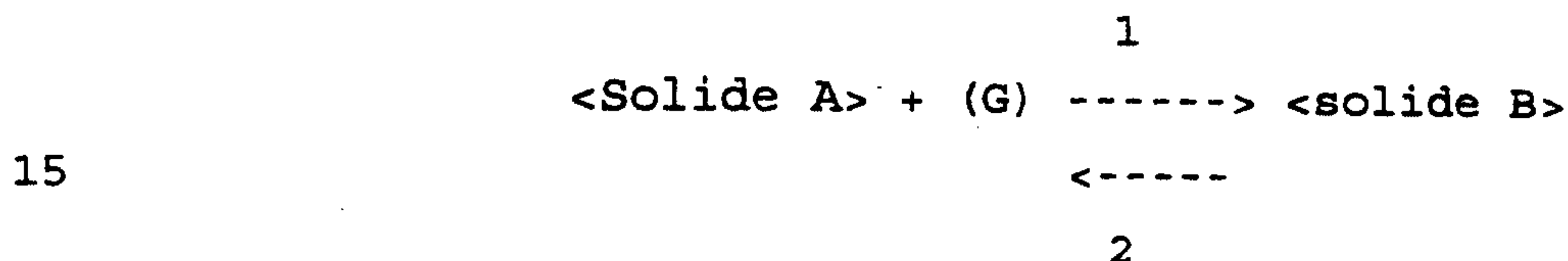
Procédé de gestion d'une réaction thermochimique ou d'une adsorption solide-gaz ayant pour siège un réacteur contenant un agent actif apte à réagir de manière réversible avec un gaz, le réacteur étant relié à un ensemble évaporateur/condenseur pour le gaz par une liaison dépourvue d'une vanne de commande, le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur étant munis chacun de moyens permettant d'échanger sélectivement des calories avec l'environnement. Le procédé de gestion comporte les étapes consistant à: isoler thermiquement le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur de leur environnement; mettre le réacteur en communication thermique avec son environnement afin que l'agent actif réagisse avec le gaz, avec production de froid à l'évaporateur; mettre l'évaporateur en communication thermique avec son environnement afin de refroidir sélectivement celui-ci; et isoler, sélectivement, le réacteur ou l'ensemble évaporateur/condenseur de leur environnement afin d'arrêter la réaction en un point du cycle réversible.

"Procédé de gestion d'une réaction thermochimique ou d'une
adsorption solide-gaz"

5

La présente invention concerne un procédé de gestion d'une réaction thermochimique ou d'une adsorption solide-gaz permettant la production de froid et/ou de chaleur.

10 Une réaction thermochimique, ou une adsorption, est fondée sur une réaction réversible entre un solide et un gaz et peut être schématisée par l'équation:



Dans le réacteur, la réaction est exothermique dans le sens 1, ce qui veut dire que dans ce sens elle produit de la chaleur, et elle est endothermique dans le sens 2. Dans le
20 sens 1, elle produit également du froid dans l'évaporateur associé par évaporation du gaz (G).

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

25 De manière classique, ce type de réaction thermochimique, ou à adsorption, a pour siège un système comprenant une enceinte, appelée "réacteur", contenant un sel ou un adsorbant et, de préférence, un liant expansé, bon conducteur thermique. Le réacteur est agencé de façon à
30 pouvoir être sélectivement mis en communication avec une deuxième enceinte formant un ensemble évaporateur/condenseur pour le gaz destiné à réagir avec le sel. Cette communication s'effectue par un conduit muni d'une vanne de commande. Lors d'un cycle de réaction ou d'adsorption
35 classique la vanne est ouverte ce qui permet au gaz présent sous forme liquide dans l'évaporateur de s'évaporer et de passer par le conduit afin de réagir avec le sel ou l'adsorbant présent dans le réacteur, avec pour résultat un

refroidissement de l'évaporateur. A la fin de la phase d'évaporation, le sel ou l'adsorbant dans le réacteur est chauffé, par exemple au moyen d'une résistance électrique, ce qui provoque le refoulement du gaz vers le condenseur. La
5 vanne de commande permet d'arrêter le cycle de réaction à tout moment.

Afin de permettre une production continue de froid et/ou de chaleur, deux sous-ensembles analogues peuvent être disposés côte à côte, l'un produisant du froid et/ou de la
10 chaleur pendant que l'autre est en phase de régénération.

Un exemple d'un système thermochimique comportant deux sous-ensembles de ce type est décrit dans le document EP-A-O 382 586. Dans ce système, l'ensemble évaporateur/condenseur de chaque sous-ensemble comprend un réacteur pouvant
15 absorber ou désorber le gaz. Les conduits reliant les réacteurs sont chacun muni d'une vanne de commande du passage du gaz. Les vannes de commande forment les seuls moyens permettant de mettre en oeuvre ou d'arrêter la réaction thermochimique ou l'adsorption/désorption.

20 L'utilisation de vannes de commande dans les conduits reliant les réacteurs présente deux inconvénients.

Chaque vanne nécessite un actionneur associé pour l'ouvrir ou la fermer, ce qui augmente le coût et la complexité du système. Mais de plus, la présence des vannes
25 augmente le risque de fuites de gaz du système. Ce risque de fuite de gaz, par exemple de l'ammoniac, réduit le nombre d'applications pratiques de ce type de système thermochimique.

La présente invention a donc, pour objet un procédé de
30 gestion d'une réaction thermochimique ou une adsorption/désorption qui ne nécessite la présence d'aucune vanne de commande dans le système thermochimique.

Dans le cas où un système thermochimique est destiné à produire du froid, il comprend à cette fin un réacteur
35 unique relié à un ensemble évaporateur/condenseur. Si, lorsque ce système est en phase de production de froid, on arrête la réaction en fermant une vanne de commande, la température de l'évaporateur aura tendance à croître, sous

l'effet de l'air ambiant, pendant que la réaction est
arrêtée. Ensuite, lorsque la réaction est redémarrée en
rouvrant la vanne, il y a un temps pendant lequel la
réaction thermochimique ne sert qu'à faire baisser la
5 température de l'évaporateur jusqu'à son niveau précédant
l'arrêt. L'énergie de la réaction thermochimique, pendant
cette phase, est donc perdue.

La présente invention a comme deuxième objet un
procédé de gestion d'une réaction thermochimique qui assure
10 que, lors de chaque arrêt, la température de l'évaporateur
ne varie pas de façon sensible, ou varie uniquement de
manière favorable.

Pour répondre à ces objets, la présente invention
propose un procédé de gestion d'une réaction thermochimique
15 ou d'une adsorption solide-gaz ayant pour siège un réacteur
contenant un agent actif apte à réagir de manière réversible
avec un gaz, le réacteur étant relié à un ensemble
évaporateur/condenseur pour le gaz par une liaison dépourvue
d'une vanne de commande, le réacteur et l'ensemble
20 évaporateur/condenseur étant munis chacun de moyens
permettant d'échanger sélectivement des calories avec
l'environnement caractérisé en ce que le procédé de gestion
comporte les étapes consistant à:

- 25 -isoler thermiquement le réacteur et l'ensemble
évaporateur/condenseur de leur environnement;
- mettre le réacteur en communication thermique avec son
environnement afin que l'agent actif réagisse avec le
gaz, avec production de froid à l'évaporateur ;
- mettre l'évaporateur en communication thermique avec
30 son environnement afin de refroidir sélectivement celui-
ci ;et
- isoler, sélectivement, le réacteur ou l'ensemble
évaporateur/condenseur de leur environnement afin
d'arrêter la réaction en un point du cycle réversible.

35 Les avantages, ainsi que le fonctionnement de la
présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture

de la description suivante, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un système thermochimique permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention; et

- les figures 2 à 4 représentent chacune un diagramme de Clapeyron illustrant une phase du procédé selon l'invention, dans le cas de réactions monovariantes à l'équilibre.

Comme représenté sur la figure 1, un système thermochimique comprend un réacteur 10 destiné à contenir un agent actif apte à réagir de manière réversible avec un gaz. De préférence, l'agent actif comprend un sel, le gaz étant de l'ammoniac. Dans un mode de réalisation préféré, le sel est dispersé dans un liant comprenant du graphite expansé, éventuellement recomprimé. Le réacteur 10 est relié, par une conduite 12, à un ensemble évaporateur/condenseur 14. De plus le réacteur est muni d'un moyen de réchauffage 16 destiné à permettre à la réaction thermochimique entre le sel et le gaz d'évoluer dans le sens d'une régénération. De préférence, le moyen de réchauffage comprend une résistance électrique. Un manchon 18 en matériau thermiquement isolant est disposé autour du réacteur 10. Les extrémités du manchon 18 sont ouvertes, ce qui permet à de l'air, pulsé par un ventilateur 20, de passer autour du réacteur 10 dans le sens des flèches 22. Un manchon 24, également en matériau isolant, est disposé autour de l'ensemble évaporateur/condenseur et comporte des extrémités ouvertes, ce qui permet, de manière analogue, à de l'air, pulsé par un ventilateur 26, de passer autour de l'ensemble dans le sens des flèches 28.

Selon un premier aspect de l'invention, le conduit 12 n'est pas muni d'une vanne de commande, le passage entre le réacteur 10 et l'ensemble évaporateur/condenseur étant en permanence ouvert.

Le procédé de gestion de la réaction thermochimique, ayant pour siège le système de la figure 1, sera maintenant décrit.

Sur le diagramme de Clapeyron de la figure 2 sont représentées les droites d'équilibre des transformations monovariantes liquide-gaz de l'ammoniac, marquée NH_3 et solide-gaz d'un sel réagissant avec l'ammoniac, marquée « sel ». Si les deux éléments 10 et 14 de la figure 1 étaient séparés par une vanne placée sur le conduit 12, les pression et température d'équilibre de ces deux éléments à la température ambiante T_0 seraient celles définies en A et B respectivement. Plaçons nous dans le cas où le conduit 12 n'est pas muni d'une vanne de commande et que le système vient de produire du froid à la température T_B , (voir la figure 3) l'évaporateur se situe au point B et le réacteur se trouve au point D avec un écart par rapport à la droite d'équilibre du sel. Vers la fin de la réaction thermochimique, quand tout l'ammoniac a réagi avec le sel, la pression dans le système est imposée par le réacteur. Ainsi, la pression du système va baisser vers le point D', l'évaporateur tendant vers le point B'.

Quand il est souhaité de régénérer le système, on impose la température désirée au réacteur T_{DEC} , ce qui entraîne une montée en pression pour permettre la décomposition du sel, l'ammoniac étant refoulé vers le condenseur qui se trouve alors au point E, le réacteur se positionnant en F.

A la fin de la phase de régénération, l'équilibre est atteint, ce qui entraîne une montée de la pression du système qui vient se stabiliser aux points G concernant le condenseur et H concernant le réacteur, tant que le réacteur est à la température T_{DEC} (voir la figure 4).

Lorsque l'on désire produire du froid à l'évaporateur, il suffit d'arrêter le maintien en température du réacteur à T_{DEC} . Quand cette température n'est plus maintenue, le système se met à refroidir. L'évaporateur et le réacteur suivent respectivement les chemins GI et HJ, le point I correspondant à l'équilibre de l'évaporateur à la température T_0 .

Comme le réacteur continue à se refroidir, la température T_J du point J étant supérieure à T_0 , il ensuit

une chute de pression du système, ce qui conduit le réservoir à passer en-dessous de T_0 , et donc, à faire du froid. L'évaporateur produira du froid au point B, avec un écart par rapport à la droite d'équilibre, le réacteur
5 tendant vers le point D. Les positions B et D dépendent de la nature des échanges de chaleur associés à l'évaporateur et au réacteur, et donc des flux échangés. A la fin de cette phase de production de froid, où le sel contenu dans le réacteur est dépourvu d'ammoniac, le système se trouve dans
10 sa position de départ, représentée à la figure 3.

Afin que le système thermochimique de la figure 1 puisse suivre le cycle de réaction décrit ci-dessus sans comporter de vanne de commande dans le conduit 12 reliant le réacteur 10 à l'ensemble évaporateur/condenseur, on met en
15 oeuvre un procédé de gestion selon la présente invention.

Comme le réacteur 10 et l'ensemble évaporateur/condenseur 14 sont sensiblement isolés de l'air ambiant par leurs manchons respectifs 18, 24, l'échange de calories peut être géré en envoyant sélectivement un courant
20 d'air à l'intérieur des manchons au moyen des ventilateurs 20 et 26. Si l'on empêche l'échange de calories, la réaction thermochimique soit s'arrêtera, soit évoluera très lentement.

Par exemple si l'on souhaite varier la production de
25 froid, après le passage des points GH aux points BD dans le cycle de fonctionnement décrit ci-dessus, il suffit de commander le ventilateur 26 afin de contrôler l'échange de calories entre l'évaporateur et l'air. Si la ventilation est interrompue, elle conduira aux trajets de l'évaporateur du
30 point B vers la droite d'équilibre en B', et du réacteur du point D vers l'équilibre à la température T_0 , soit le point D'. Les points B' et D' correspondent à des positionnements légèrement hors équilibre, ces écarts entraînant des très faibles évaporation/réaction de synthèse dont la production
35 de froid et la production de chaleur ne sont possibles que par les fuites à travers l'isolation des éléments 10 et 14. Lorsque l'on souhaite faire du froid à nouveau, la remise en

marche du ventilateur reconduit le système aux points B et D.

De manière analogue, lorsque le système se trouve en phase de régénération, phase pendant laquelle de l'ammoniac se condense dans l'ensemble évaporateur/condenseur, la chaleur de condensation peut être sélectivement retirée en mettant en marche le ventilateur 28. Comme dans l'exemple précédent, si la ventilation est interrompue, le condenseur, ne pouvant plus libérer sa chaleur de condensation, arrête la réaction thermochimique.

Dans les deux exemples précédents, lorsque la réaction est arrêtée en empêchant le système d'échanger des calories avec l'air ambiant, le fait que le conduit reste ouvert entre le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur a pour résultat que la réaction thermochimique se poursuit, bien que très lentement. Ainsi, la réaction tend à compenser uniquement les calories perdues par le système à travers l'isolation des manchons. Les températures du réacteur et de l'ensemble évaporateur/condenseur tendent donc à rester constantes.

La procédé de gestion selon l'invention permet d'arrêter la réaction thermochimique à un point prédéterminé du cycle pendant un temps donné, la réaction ne consommant que la faible quantité d'ammoniac nécessaire pour compenser les pertes thermiques. Aussi, le système peut être maintenu à un point donné de son cycle, le cycle pouvant être redémarré à tout moment simplement en mettant en marche l'un des ventilateurs, ou les deux. Cette période d'attente ne consomme que peu d'ammoniac.

Ainsi, en chauffant sélectivement le réacteur et/ou en contrôlant l'échange de calories entre le réacteur ou l'ensemble évaporateur/condenseur et l'air ambiant, on peut gérer la réaction thermochimique d'un système dans lequel le conduit pour le gaz reste en permanence ouvert.

A la place du manchon isolant, on peut utiliser une gaine en matériau isolant disposée en contact avec la surface extérieur du réacteur. Au lieu de prévoir des ventilateurs, il suffirait de retirer la gaine du réacteur

afin de l'exposer à l'air ambiant. La vitesse de refroidissement du réacteur serait fonction de sa surface exposée à l'air ambiant. De manière alternative, on peut disposer le réacteur dans une enceinte isolante fermée telle qu'un dewar. Dans ce cas la réaction a lieu que très
5 lentement, compensant uniquement les calories perdues à travers la paroi isolante.

Lorsque la réaction a lieu de manière intermittente, on peut profiter des périodes d'arrêt pour régénérer la
10 réaction, même si la réaction n'a pas été complètement terminée. De cette façon, on s'approche à un système continu dans lequel il n'y a pas de temps de régénération longue.

On peut également aménager les manchons isolants 18 et 24 pour en faire des cheminées à tirage qui ne nécessitent
15 pas de ventilateurs mais fonctionnent uniquement par convection. Dans ce cas, les manchons sont avantageusement munis de vannes ou de volets afin de pouvoir les fermer sélectivement, arrêtant ainsi l'échange de calories avec l'air ambiant pendant le phase de régénération. On peut
20 profiter de la convection naturelle dans la cheminée autour du réacteur pour produire une faible quantité de froid à l'évaporateur pendant une longue durée.

Pour compléter la description précédente on donne ci-après, à titre non-limitatif, un exemple de mise en oeuvre
25 du procédé selon l'invention.

EXEMPLE

Afin de refroidir une enceinte isotherme ayant un
30 volume de 80 litres, où la température ambiante est de 26°, on dispose autour de l'enceinte un réacteur de 4 litres contenant 460g de MnCl_2 mélangé à 280g de graphite expansé. L'évaporateur contient 250g de NH_3 . L'air à l'intérieur de l'enceinte est recirculé sur l'évaporateur par des
35 ventilateurs. Un bulbe, placé dans l'enceinte, commande la mise en route et l'arrêt des ventilateurs associés à l'évaporateur et au réacteur, par rapport à une température de consigne. Lorsque la température de l'enceinte dépasse la

consigne, les ventilateurs sont alimentés, le réacteur se met à réagir est l'enceinte est refroidie. Lorsque la température de l'enceinte est à nouveau sous la consigne, les ventilateurs sont arrêtés. Pendant le cycle de
5 fonctionnement, les ventilateurs se déclenchent toutes les 12 minutes pendant une période de 5,6 minutes.

L'ensemble évaporateur/condenseur peut être remplacé par un deuxième réacteur contenant un autre sel ou un autre
10 mélange de sels.

Une gestion analogue à celle décrite ci-avant peut s'appliquer également à un système thermochimique qui est destiné à produire de la chaleur.
Dans ce cas, on utilise la chaleur produite à la température
15 T_p , supérieure à la température T_o , l'évaporateur puisant l'énergie thermique nécessaire dans l'air ambiant.

Le procédé de gestion selon l'invention s'applique, donc, aux réactions thermochimiques, aux adsorptions solide-gaz, mais également aux absorptions liquide-gaz.
20

25

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de gestion d'une réaction thermochimique ou d'une adsorption solide-gaz ayant pour siège un réacteur contenant un agent actif apte à réagir de manière réversible avec un gaz, le réacteur étant relié à un ensemble évaporateur/condenseur pour le gaz par une liaison dépourvue d'une vanne de commande, le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur étant munis chacun de moyens permettant d'échanger sélectivement des calories avec l'environnement, le procédé de gestion comportant les étapes consistant à:
- isoler thermiquement le réacteur et l'ensemble évaporateur/condenseur de leur environnement;
- mettre le réacteur en communication thermique avec son environnement afin que l'agent actif réagisse avec le gaz, avec production de froid à l'évaporateur ;
- mettre l'évaporateur en communication thermique avec son environnement afin de refroidir sélectivement celui-ci ; le procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte l'étape d'isoler, sélectivement, uniquement l'ensemble évaporateur/condenseur de son environnement afin d'arrêter la réaction en un point du cycle réversible.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les étapes de mettre l'évaporateur ou le réacteur en communication thermique avec son environnement s'effectuent par convection.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les étapes consistant à mettre l'évaporateur en communication thermique avec leur environnement s'effectuent au moyen d'une circulation d'air.
- 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'air est circulé au moyen de ventilateurs.

WO 99/40380

PCT/FR99/00213

11

- 5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une réaction thermochimique entre un sel et un gaz, notamment de l'ammoniac, le sel étant dispersé dans un liant comprenant du graphite expansé.

1/2

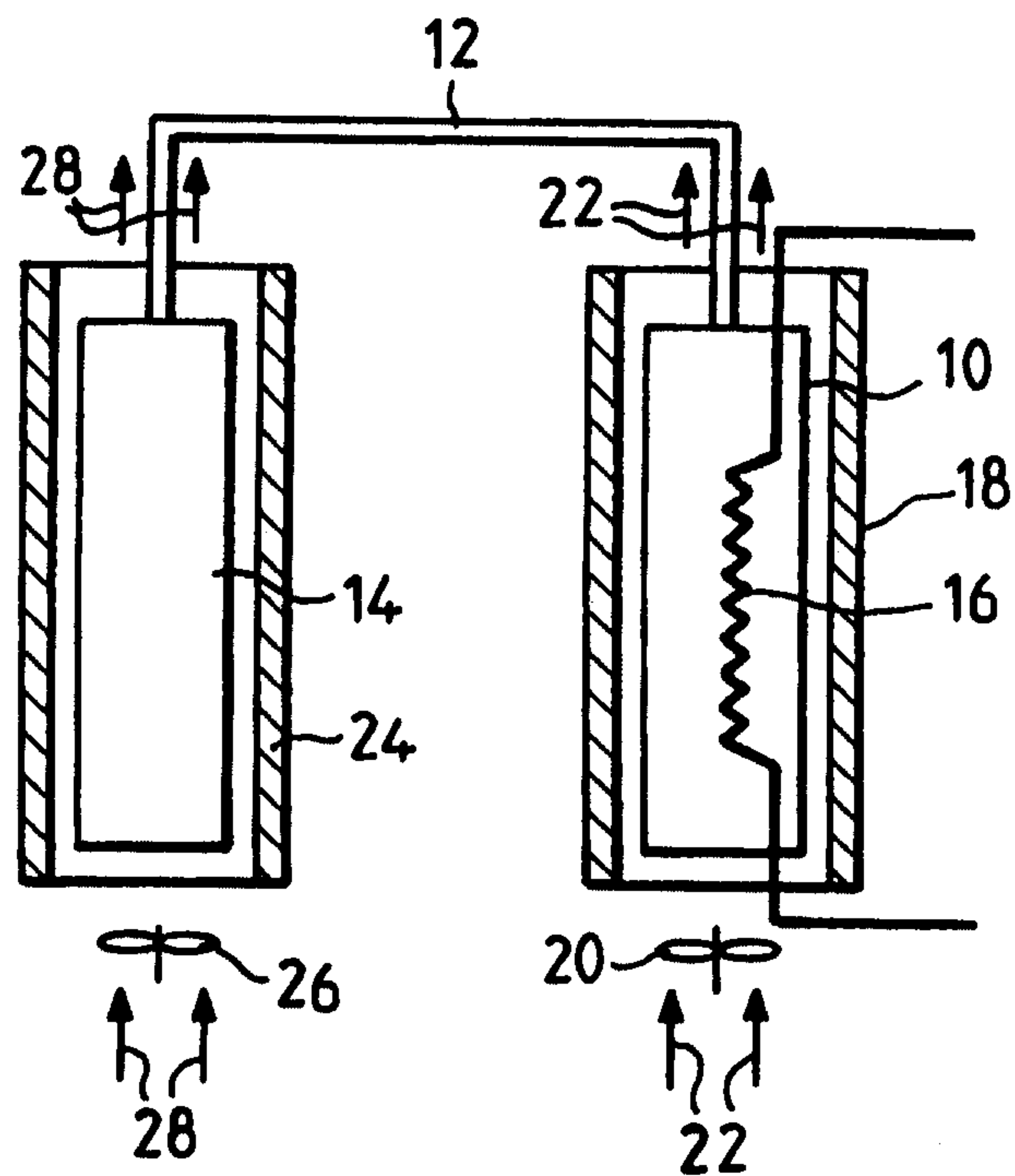


FIG. 1

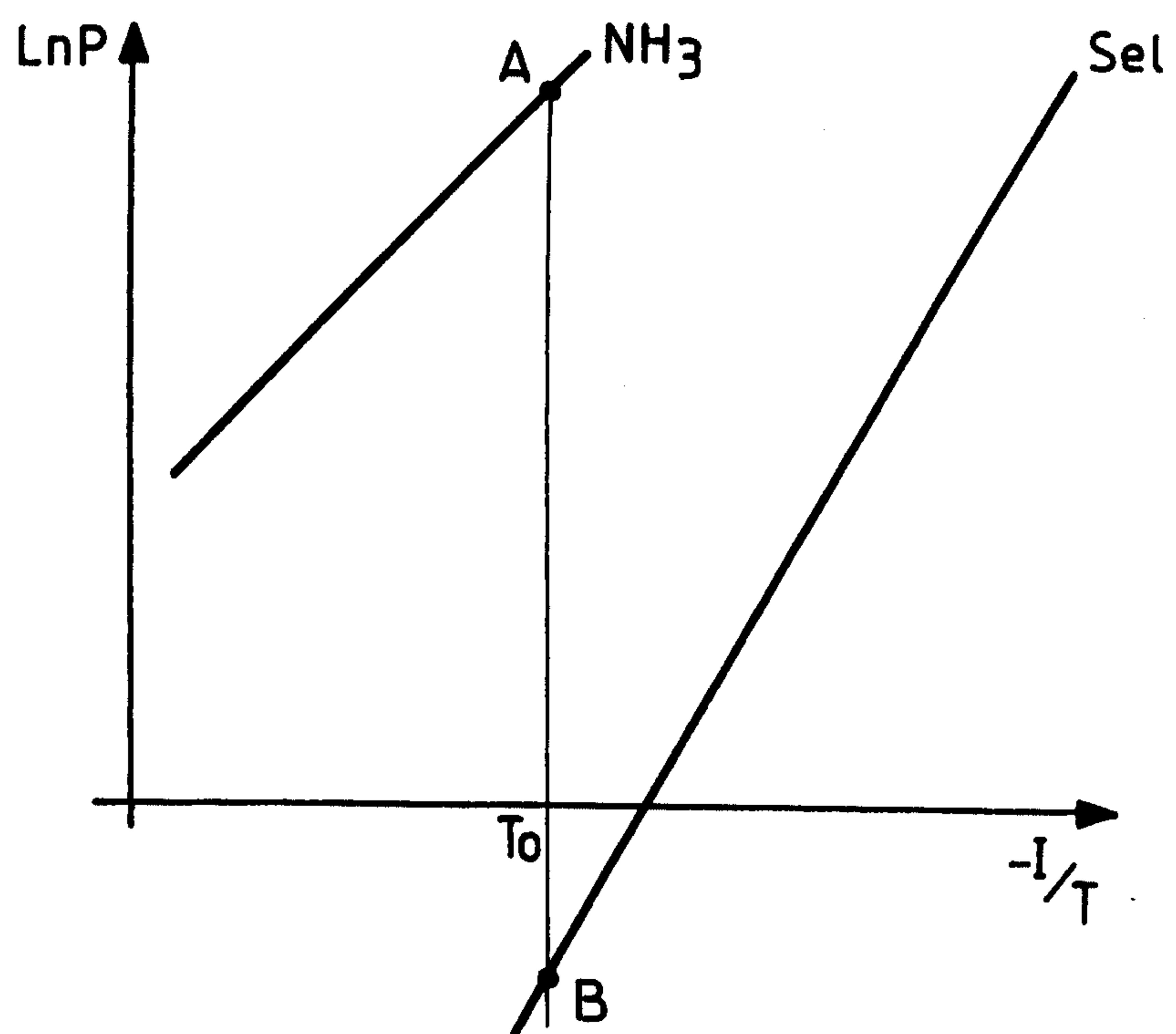


FIG. 2

2/2

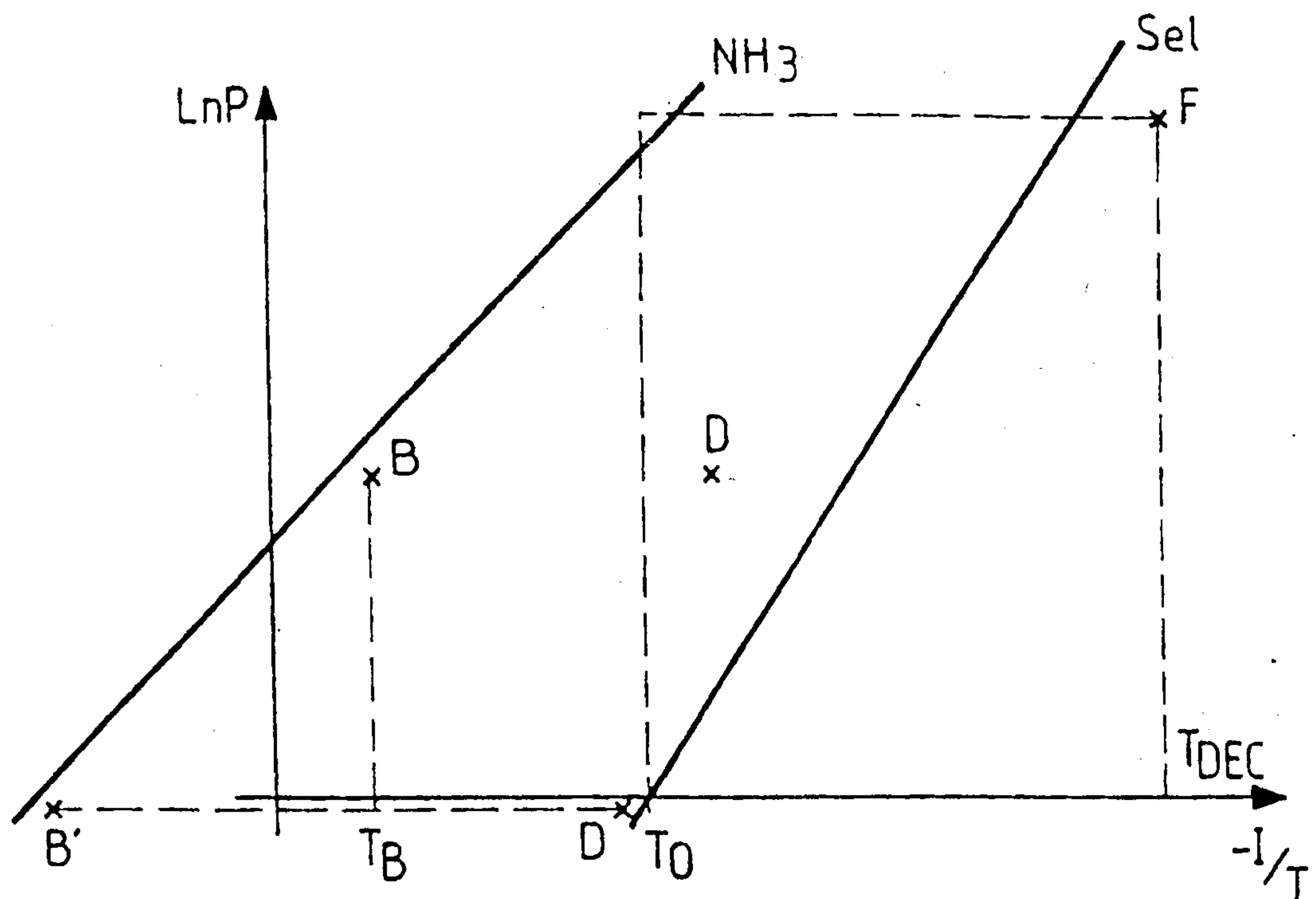


FIG. 3

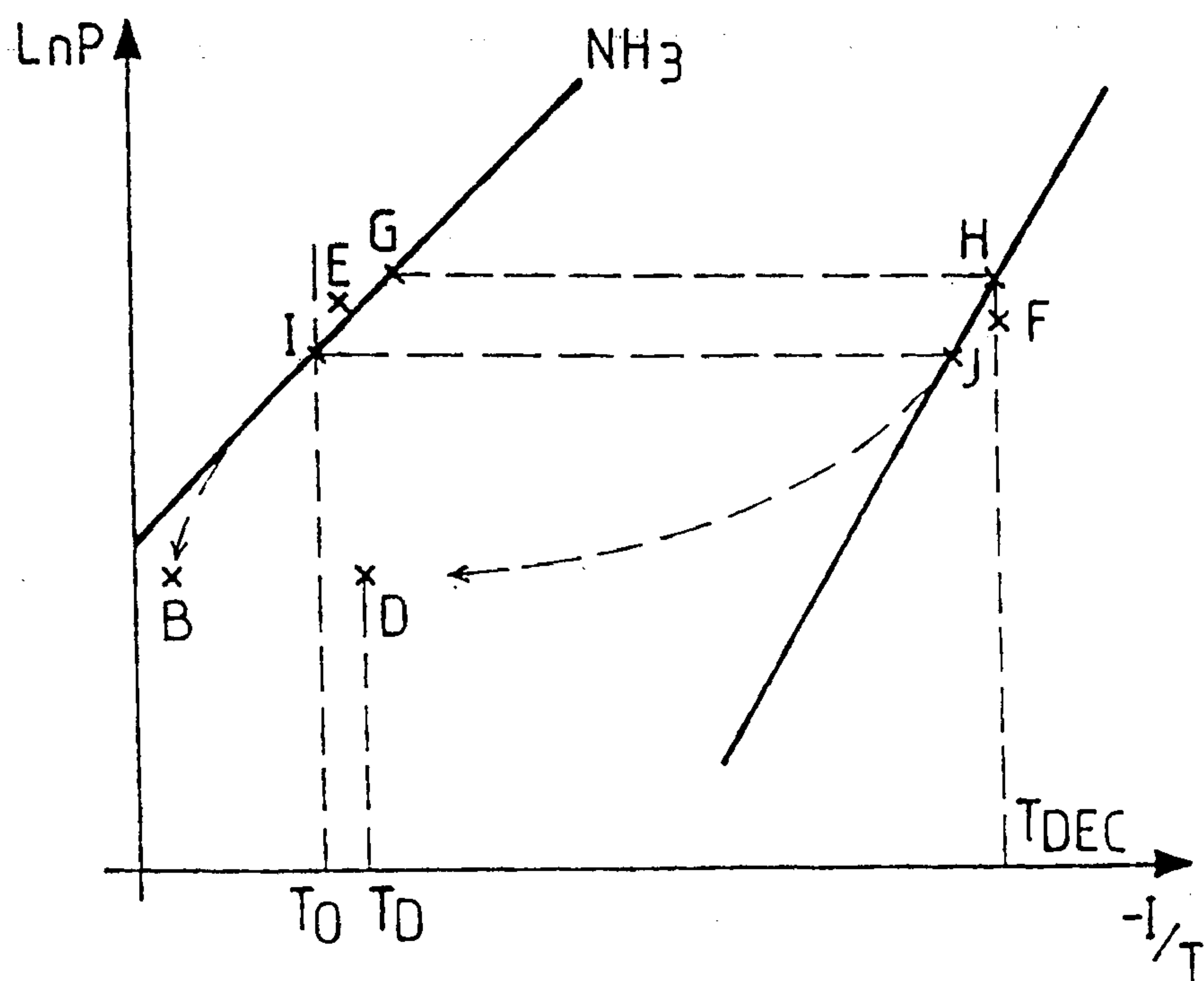


FIG. 4

12

