(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 192 496**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **08.06.88**

(51) Int. Cl.⁴: **F 25 B 1/06**

(21) Numéro de dépôt: **86400005.4**

(22) Date de dépôt: **03.01.86**

(54) **Procédé de production de froid et/ou de chaleur mettant en oeuvre un mélange non azéotropique de fluides dans un cycle à éjecteur.**

(30) Priorité: **09.01.85 FR 8500330**

(43) Date de publication de la demande:
27.08.86 Bulletin 86/35

(45) Mention de la délivrance du brevet:
08.06.88 Bulletin 88/23

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI NL SE

(56) Documents cité:
EP-A-0 057 120
GB-A-2 044 907
US-A-2 301 839
US-A-4 089 186
US-A-4 248 049
US-A-4 344 292

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, 4, Avenue de Bois- Préau, F-92502 Rueil- Malmaison (FR)**

(72) Inventeur: **Cheron, Jacques, 76 bis, rue du Maréchal Foch, F-78600 Maisons Laffitte (FR)**
Inventeur: **Rojey, Alexandre, 29- 33 rue Henri Regnault, F-92380 Garches (FR)**

EP 0 192 496 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet europeen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

LIBER, STOCKHOLM 1988

Description

La présente invention est relative à un procédé de production de froid et/ou de chaleur, à partir d'une source de chaleur, mettant en oeuvre un nouveau fluide de travail selon un cycle comprenant un éjecteur (des moyens d'éjection), selon la première partie de la revendication1.

Le procédé peut être utilisé dans le domaine du chauffage de locaux ou de la réfrigération. Le principe du cycle avec éjecteur connu dans l'art antérieur est brièvement résumé comme suit.

Un fluide moteur à haute pression et haute température provenant d'un bouilleur est détendu dans la première section d'un éjecteur. La détente provoque la mise en vitesse de ce fluide qui est capable d'entraîner un deuxième fluide issu d'un évaporateur. Les deux fluides sont mélangés et pénètrent dans la deuxième section de l'éjecteur. En réduisant leur vitesse ou énergie cinétique leur pression est augmentée pour atteindre celle régnant dans le condenseur. Une source thermique apporte de la chaleur à haute température TB au bouilleur, une deuxième source thermique qui peut être le milieu ambiant apporte de la chaleur à basse température TE à l'évaporateur, enfin la somme de ces deux chaleurs est récupérable au condenseur à une température intermediaire TC. Le fluide issu du condenseur est en partie détendu et de nouveau évaporé à la température TE, et en partie élevé en pression par l'intermédiaire d'une pompe et vaporisé au bouilleur à la température TB.

Un procédé de ce type est décrit dans US-A-4 248 049. Selon ce procédé connu:

a) on soumet un fluide de travail (F) à l'état gazeux à une étape de condensation sous une pression (PC) en transmettant la chaleur de condensation du fluide (F) à un fluide extérieur,

b) on soumet la totalité du condensat résultant à un abaissement de pression, et on lui fournit de la chaleur sous cette pression abaissée (PE) pour obtenir une fraction vaporisée (F1) et une fraction (F2) en phase liquide,

c) on élève la pression de la fraction (F2) jusqu'à une pression (PB) plus élevée que la pression (PC) de l'étape (a) et on fournit de la chaleur à ladite fraction (F2), de manière à obtenir la fraction (F2) en phase vapeur et

d) on soumet la fraction (F2) en phase vapeur, issue de l'étape (c), à une détente dans des moyens d'éjection et on entraîne par cette détente la fraction (F1) en phase vapeur issue de l'étape (b), de manière à mélanger ces deux fractions et à reconstituer le fluide (F) à l'état gazeux, à la pression (PC) de l'étape (a).

Le présent procédé est caractérisé en ce que

(i) ledit fluide (F) comprend un mélange non-azéotropique de 5-95 % en fraction molaire d'un premier constituant et de 95-5 % en fraction molaire d'un second constituant miscible en phase liquide au premier constituant, les constituants dudit mélange étant chimiquement distincts et capables de s'évaporer et de ne pas cristalliser dans les conditions du procédé, et

(ii) on soumet la totalité du condensat résultant de l'étape (a) au passage dans une zone de vaporisation partielle, de manière à obtenir après passage dans ladite zone, une fraction vaporisée (F1) enrichie en constituant le plus volatil du mélange et une fraction liquide (F2) enrichie en constituant le moins volatil du mélange, et on sépare les fractions (F1) et (F2).

La différence entre les températures normales d'ébullition des deux constituants est, par exemple, de 10 à 150° C.

Les fractions F1 et F2 peuvent représenter respectivement 5-95 % et 95-5 % en mole du mélange F, de préférence 20-80 % et 80-20 %.

De préférence l'un des constituants est l'eau (80-95 % en mole) et l'autre constituant (5-20 % en mole) peut être, par exemple, un alcool, une cétone, l'ammoniac, une amine ou un amide ou tout autre composé soluble dans l'eau dont le point d'ébullition normale est compris entre 100 et - 50°. Un autre mélange utilisable comprend deux hydrocarbures halogénés distincts ou un hydrocarbure et un hydrocarbure halogéné.

Le présent procédé permet un fonctionnement de longue durée sans intervention, comme par exemple le chauffage de locaux domestiques. Un mélange, par exemple, eau-alcool permet en effet d'obtenir simultanément la stabilité thermique nécessaire à la longévité, une basse pression acceptable au niveau de l'évaporateur, l'absence de corrosion, l'absence de risque de cristallisation et une simplicité mécanique indispensable à la longévité. En effet, le fluide F, lorsque par exemple l'un des constituants est l'eau, présente le premier avantage d'être un mélange de fluides chimiquement et thermiquement stables dans la gamme de température comprise entre celle régnant à l'évaporateur, par exemple 0° C a -5° C, et celle régnant au bouilleur, par exemple 150-180° C.

Un autre avantage est l'augmentation de la pression à l'évaporateur en comparaison d'un système utilisant de l'eau comme fluide unique de travail. En effet, aux basses températures de l'évaporateur (vers 0° C), la pression de vapeur saturante de l'eau est très faible (proche de 600 Pascals). L'eau, quand elle est utilisée seule, nécessite donc des systèmes dont le volume doit être largement dimensionné pour éviter toute perte de charge entre les différents éléments. L'augmentation de la pression de travail permet la réduction du volume du système et se traduit par un coût d'investissement inférieur.

Un autre avantage est la possibilité de sélectionner des mélanges non corrosifs, tels que les solutions eau-ammoniac, eau-alcool ou eau-cétone, par exemple. Les matériaux de construction courants comme l'acier au carbone ou le cuivre peuvent être utilisés selon les fluides retenus sans faire appel à l'acier inoxydable ou à des revêtements de matériaux coûteux comme agents de protection contre la corrosion.

Un autre avantage, lorsque l'un des constituants est l'eau, est l'emploi d'un fluide de travail dont les propriétés thermodynamiques

sont proches de celles de l'eau si celle-ci est le constituant principal mais sans crainte de cristallisation.

En cas de fonctionnement en pompe à chaleur, on préfère les mélanges dont le point de cristallisation est inférieur à -5° C, température couramment observée à l'évaporateur lorsque l'air ambiant est à une température proche de 0° C. Ceci est un avantage décisif par rapport aux systèmes à absorption utilisant le couple-eau-bromure de lithium dans lequel le fluide de travail est l'eau pure, ce qui limite à 0° C la température la plus basse de fonctionnement de l'évaporateur.

Un autre avantage est la simplicité mécanique de l'éjecteur qui permet une compression du fluide de travail sans organe mécanique mobile tel que celui utilisé dans les pompes à chaleur classiques à compresseur à membrane, à piston ou à vis. Le compresseur est souvent la cause d'une moindre fiabilité de l'ensemble et nécessite de plus une lubrification adaptée qui peut perturber les équilibres des fluides de travail.

Un autre avantage est la réduction des irréversibilités thermodynamiques du système par l'emploi du type de fluide de travail proposé. Un tel type de fluide présente la particularité de passer de l'état liquide à l'état vapeur (et inversement) avec variation de température lorsque la pression reste sensiblement constante. De ce fait il est possible de réaliser un échange thermique à contre courant entre les fluides, limitant l'écart thermique entre ces fluides.

Ces avantages se trouvent réunis dans le présent procédé. Les figures 1 à 4 décrivent divers modes de réalisation de l'invention.

Un premier mode de réalisation, illustré par la Figure 1, est décrit ci-après.

Le fluide de travail F constitué d'un mélange non-azéotropique d'eau et d'un produit soluble dans l'eau sort par la conduite 1 du condenseur (C) à l'état liquide, à la température TC et la pression PC.

Le fluide F est conduit par la canalisation 1 à l'organe de détente D qui abaisse la pression du fluide F à PE. Un début de vaporisation peut éventuellement se produire dans la conduite 3. Le fluide F est partiellement vaporisé dans l'évaporateur EV par apport thermique d'un fluide externe entrant par la conduite 10 et sortant par la conduite 11. Une circulation à contre-courant du fluide interne F et du fluide externe est préférable pour augmenter les performances énergétiques du cycle. Cependant l'évaporation du fluide de travail F peut être réalisée également dans un évaporateur d'un autre type, par exemple un évaporateur à air à courants de fluides croisés. Le fluide F, qui sort par la conduite 4 est fractionné dans le ballon R en une fraction vapeur F1 et une fraction liquide F2, évacuées respectivement par les conduites 5 et 7.

Selon le principe connu de fonctionnement de l'éjecteur le fluide gazeux F1 introduit par le conduit 5 est aspiré par le fluide gazeux F2 à haute pression de la canalisation 9, mélangé à celui-ci et ressort par le conduit 6 à une pression intermédiaire entre celles régnant dans les conduites 9 et 5 respectivement. Il y a un effet de compression du fluide F1 introduit par la conduite 5, le travail de compression provenant de la détente du fluide F2 introduit par la conduite 9. Le mélange résultant (conduite 6) est à une pression PC supérieure à PE.

Dans le conduite 6, le fluide F, dont le débit massique et la composition globale sont les mêmes que celles du fluide F issu du condenseur C, est en phase vapeur. Par échange thermique avec un fluide externe circulant entre les conduits 12 et 13, les chaleurs introduites dans le système à l'évaporateur EV et au bouilleur B sont cédées au fluide externe par la condensation et le refroidissement du fluide de travail. Ce fluide de travail F étant composé d'un mélange non-azéotropique de fluides, la condensation n'est pas isotherme et une circulation à contre-courant est préférable lors de l'échange thermique avec le fluide externe.

Le cycle est complété par la circulation dans les conduits 7 et 8 et la pompe P d'une fraction F2 du fluide F, issue du ballon R. Ce fluide F2, à l'état liquide, est porté dans le bouilleur B à une pression PB supérieure à PC et à une température élevée TB qui permet la transformation du fluide F2 en une phase gazeuse amenée par le conduit 9 à l'éjecteur.

La phase liquide recueillie dans le réservoir R est, selon les lois de la thermodynamique, en équilibre de température et de pression avec les conditions de sortie d'évaporateur. Celà signifie en particulier que la phase liquide est enrichie en constituant le moins volatil du mélange non-azéotropique formant le fluide de travail. La température du bouilleur nécessaire à la vaporisation du fluide moteur F2 est plus élevée, permettant ainsi l'accroissement du rendement thermodynamique du système.

Un autre mode de réalisation (illustré par la figure 2) est caractérisé par l'adjonction simultanée d'un réservoir R en sortie de l'évaporateur (assurant la séparation des phase liquide et vapeur) et d'un échangeur E1 sur la ligne 1 pour le transfert thermique entre le liquide chaud issu du condenseur et la vapeur froide issue du réservoir R.

Un autre mode de réalisation (illustré par la figure 3) est caractérisé par l'adjonction simultanée du réservoir R en sortie d'évaporateur et de l'échangeur E1 permettant le transfert thermique entre le liquide issu du condenseur et la phase liquide froide issue du réservoir R et portée à haute pression par la pompe P.

La figure 4 illustre le principe d'un mode de réalisation caractérisé par l'ajonction d'un réservoir R1 en sortie de l'évaporateur, d'un réservoir R2 en sortie du condenseur et d'un échangeur E1 pour le sous-refroidissement du condensat issu du condenseur.

Un tel mode de réalisation permet en particulier une auto-adaptation du système aux

contraintes opératoires variables en puissance et en niveau de température. Les compositions des phases liquides et gazeuses dans les deux réservoirs R1 et R2 sont en effet liées aux conditions de température, pression et volume internes ainsi qu'au respect des masses des constituants initialement introduits dans le système.

Revendications

1. Procédê de production de froid et/ou de chaleur mettant en oeuvre un fluide de travail (F), dans lequel:

a) on soumet un fluide de travail (F) à l'état gazeux à une êtape de condensation sous une pression (PC) en transmettant la chaleur de condensation du fluide (F) à un fluide extérieur,

b) on soumet la totalité du condensat résultant à un abaissement de pression, et on lui fournit de la chaleur sous cette pression abaissée (PE) pour obtenir une fraction vaporisée (F1) et une fraction (F2) demeurée en phase liquide,

c) on élève la pression de la fraction (F2) jusqu'à une pression (PB) plus élevée que la pression (PC) de l'étape (a) et on fournit de la chaleur à ladite fraction (F2), de manière à obtenir la fraction (F2) en phase vapeur et

d) on soumet la fraction (F2) en phase vapeur, issue de l'étape (c), à une détente dans des moyens d'éjection et on entraîne par cette détente la fraction (F1) en phase vapeur issue de l'étape (b), de manière à mélanger ces deux fractions et â reconstituer le fluide (F1) à l'état gazeux, à la pression (PC) de l'étape (a), caractérisé en ce que:

(i) ledit fluide (F) comprend un mélange non-azéotropique de 5-95 % en fraction molaire d'un premier constituant et de 95-5 % en fraction molaire d'un second constituant miscible en phase liquide au premier constituant, les constituants dudit mélange étant chimiquement distincts et capables de s'évaporer et de ne pas cristalliser dans les conditions du procédé, et

(ii) on soumet la totalité du condensat résultant de l'étape (a) au passage dans une zone de vaporisation partielle, de manière à obtenir après passage dans ladite zone, une fraction vaporisée (F1) enrichie en constituant le plus volatil du mélange et une fraction liquide (F2) enrichie en constituant le moins volatil du mélange, et on sépare les fractions (F1) et (F2).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction en phase liquide (F2) à la pression (PB), avant d'être soumise à la vaporisation de l'étape (c), est mise en contact d'échange thermique avec la phase liquide de condensation du fluide (F), avant abaissement de la pression de cette dernière.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la fraction vaporisée (F1), avant d'être envoyée aux moyens d'éjection, est mise en contact d'échange thermique avec la phase liquide de condensation du fluide (F), avant abaissement de la pression de cette dernière.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le fluide de travail (F) est constitué d'un mélange non-azéotropique contenant 80-95 % (en fraction molaire) d'eau et 5-20 % d'au moins un composé soluble dans l'eau dont le point d'ébullition normale est compris entre 100° C et - 50° C.

5. Procédé sel on l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le fluide de travail (F) est constitué d'un mélange d'eau et d'au moins un alcool.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le fluide de travail (F) est constitué d'un mélange d'eau et d'ammoniac.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le fluide de travail (F) est constitué d'un mélange d'eau et d'au moins une cétone.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les fractions F1 et F2 représentent respectivement 20-80 % et 80-20 % en mole du mélange F.

Claims

1. A cold and/or heat production process using a working fluid (F) and comprising:

a) subjecting a working fluid (F) in the gaseous state to a condensation stage under a pressure (PC) by transmitting the condensation heat of fluid (F) to an outer fluid,

b) subjecting the total resulting condensate to a pressure drop and supplying heat under the lowered pressure (PE) in order to get a vaporized fraction (F1) and a fraction (F2) in the liquid phase,

c) increasing the pressure of fraction (F2) to a pressure (PB) which is higher than pressure (PC) of stage (a) and supplying heat to the said fraction (F2) in order to obtain said fraction F2 in the vapor phase and

d) subjecting fraction (F2) in the vapor phase, obtained at stage (c), to a release in ejection means, which produces the carrying over of fraction (F1) in the vapor phase, obtained at stage (b), so that both fractions are blended and fluid (F) in the gaseous state of stage (a), at a pressure (PC), can be reconstituted,

characterized by the following features:

(i) the said fluid (F) comprises a non-constant boiling mixture with 5-95 % by molar fraction of a given constituent and 95-5 % by molar fraction of another constituent miscible in the liquid phase with the first constituent, the constituents of the said mixture being chemically distinct, able to evaporate and not to crystallise in the process conditions

(ii) the total condensate resulting from stage (a) is sent through a partial vaporisation zone, in order to obtain a vaporized fraction (F1) enriched

in the most volatil constituent of the mixture and a liquid fraction (F2) enriched in the least volatil constituent of the mixture; fractions (F1) and (F2) are then separated.

2. The process of claim 1 wherein the fraction in the liquid phase (F2) at pressure (PB) is brought into a heat exchange contact, before being subjected to stage (c) vaporisation, with the condensation liquid phase of fluid (F), before the pressure drop of the said phase.

3. The process of claim 1 or 2 wherein the vaporized fraction (F1) is brought into a heat exchange contacts before being sent to the ejection means with the condensation liquid phase of fluid (F), before the pressure drop of the said phase.

4. The process of one of claims 1 to 3 wherein the working fluid (F) is composed of a non-constant boiling mixture with 80-95 % (molar fraction) of water and 5-20 % (molar fraction) of at least one water soluble compound the normal boiling point temperature of which is comprised between 100 and -50° C.

5. The process of one of claims 1 to 4 wherein the working fluid (F) is composed of a mixture of water and at least one alcohol.

6. The process of one of claims 1 to 4 wherein the working fluid (F) is composed of a mixture of water and ammonia.

7. The process of one of claims 1 to 4 wherein the working fluid (F) is composed of a mixture of water and at least one ketone.

8. The process of one of claims 1 to 7 wherein the fractions F1 and F2 respectively represent 20-80 % and 80-20 % by mol of the mixture F.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kälte und/oder von Wärme bei Verwendung eines Arbeitsfluides (F), in welchem:

a) man ein Arbeitsfluid (F) in gasförmigem Zustand einer Stufe der Kondensation unter einem Druck (PC) unterwirft unter Übertragung der Kondensationswärme des Fluids (F) auf ein äußeres Fluid,

b) man die Gesamtheit des resultierenden Kondensates einer Druckminderung unterwirft und man es mit Wärme versorgt unter diesem reduzierten Druck (PE) zum erhalten einer verdampften Fraktion (F1) und einer in flüssiger Phase zurückbleibenden Fraktion (F2),

c) man den Druck der Fraktion (F2) erhöht, bis zu einem Druck (PB) der höher ist als der Druck (PC) der Stufe (a) und man der genannten Fraktion (F2) Wärme zuführt, in der Weise, um die Fraktion (F2) in dampfförmiger Phase zu erhalten, und

d) man die Fraktion (F2) in Dampfphase, die von der Stufe (c) ausgeht, einer Entspannung in Ejektionsmitteln unterwirft, und man durch diese Entspannung die Fraktion (F1) in gasförmiger Phase, die von der Stufe (b) ausgeht, mitreißt, in der Weise, daß diese beiden Fraktionen gemischt werden und das Fluid (F) in gasförmigem Zustand beim Druck (PC) der Stufe (a) wiederhergestellt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

(i) genanntes Fluid (F) ein nicht azeotropes Gemisch von 5 bis 95 % an molarem Anteil eines ersten Bestandteils und von 95 bis 5 % an molarem Anteil eines zweiten Bestandteils, in flüssiger Phase mischbar mit dem ersten Bestandteil, enthält, wobei die Bestandteile genannter Mischung chemisch unterschieden sind und geeignet sind zu verdampfen, und sich nicht zu kristallisieren unter den Bedingungen des Verfahrens und

(ii) man die Gesamtheit des resultierenden Kondensates der Stufe (a) einem Übergang in eine Zone partieller Verdampfung unterwirft, in der Weise, um nach Übergang in die genannte Zone eine verdampfte Fraktion (F1) zu erhalten, die angereichert ist am flüchtigeren Bestandteil des Gemisches und eine flüssige Fraktion (F2), angereichert am weniger flüchtigen Bestandteil des Gemisches, und man die Fraktionen (F1) und (F2) trennt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem die Fraktion in flüssiger Phase (F2) beim Druck (PB), bevor sie der Verdampfung der Stufe (c) unterworfen wird, in thermischen Austauscherkontakt gebracht wird, mit der flüssigen Kondensationsphase des Fluides (F), vor Reduzierung des Druckes dieses letzteren.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, in welchem die verdampfte Fraktion (F1), bevor sie zu den Ejektionsmitteln geschickt wird, in thermischen Austauscherkontakt gebracht wird mit der flüssigen Kondensationsphase des Fluides (F), vor Erniedrigung des Drucks dieser letzteren.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in welchem das Arbeitsfluid (F) besteht aus einer nicht azeotropen Mischung enthaltend 80 bis 95 % (in molarem Anteil) an Wasser und 5 bis 20 % von wenigstens einer Verbindung löslich im Wasser, deren normaler Verdampfungspunkt liegt zwischen 100° und -50° C.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das Arbeitsfluid (F) besteht aus einer Mischung von Wasser und wenigstens einem Alkohol.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das Arbeitsfluid (F) besteht aus einer Mischung von Wasser und Ammoniak.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das Arbeitsfluid (F) besteht aus einer Mischung von Wasser und wenigstens einem Keton.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, in welchem die Fraktionen (F1) und (F2) 20 bis 80 % bzw. 80 bis 20 % in Molen des Gemisches (F) darstellen.

FIG.1

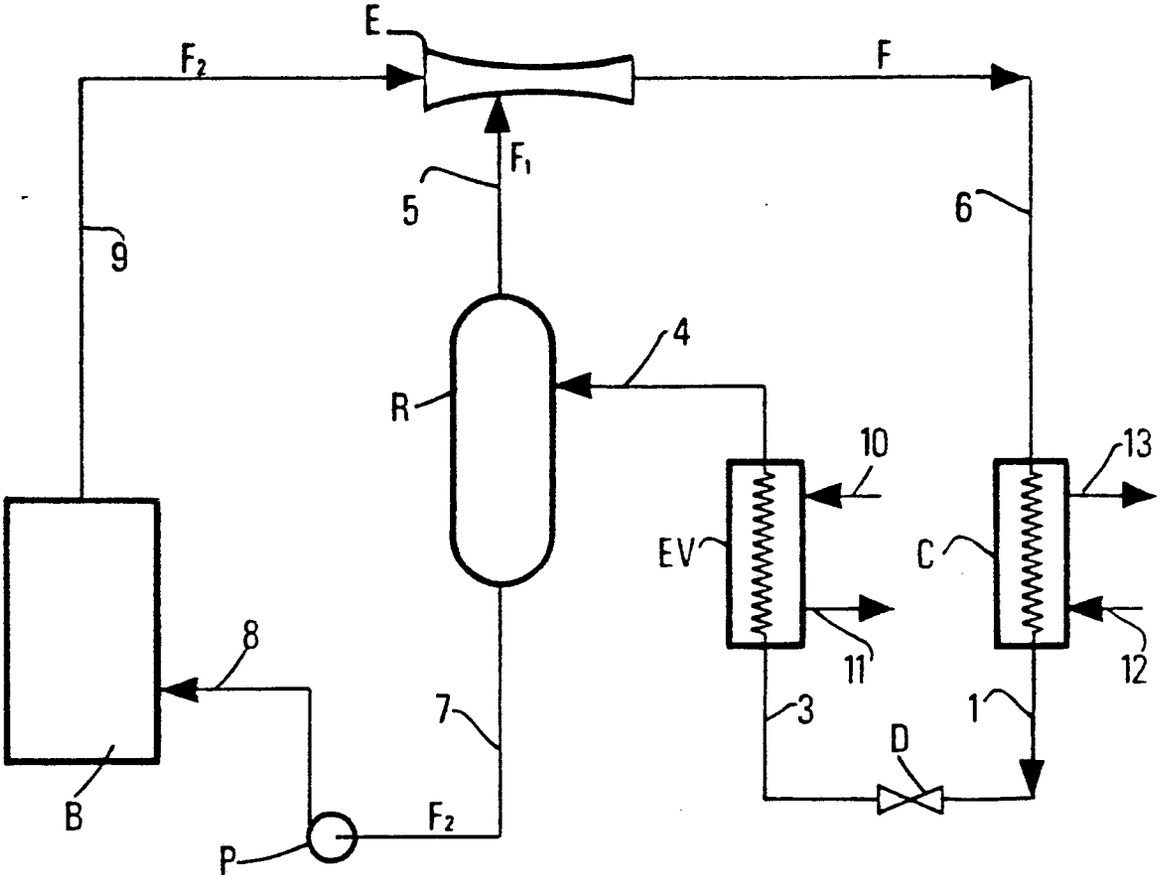

E
F2
F
F1
5
6
9
4
R
10
13
EV
C
8
11
12
7
3
1
D
B
F2
P

FIG.2

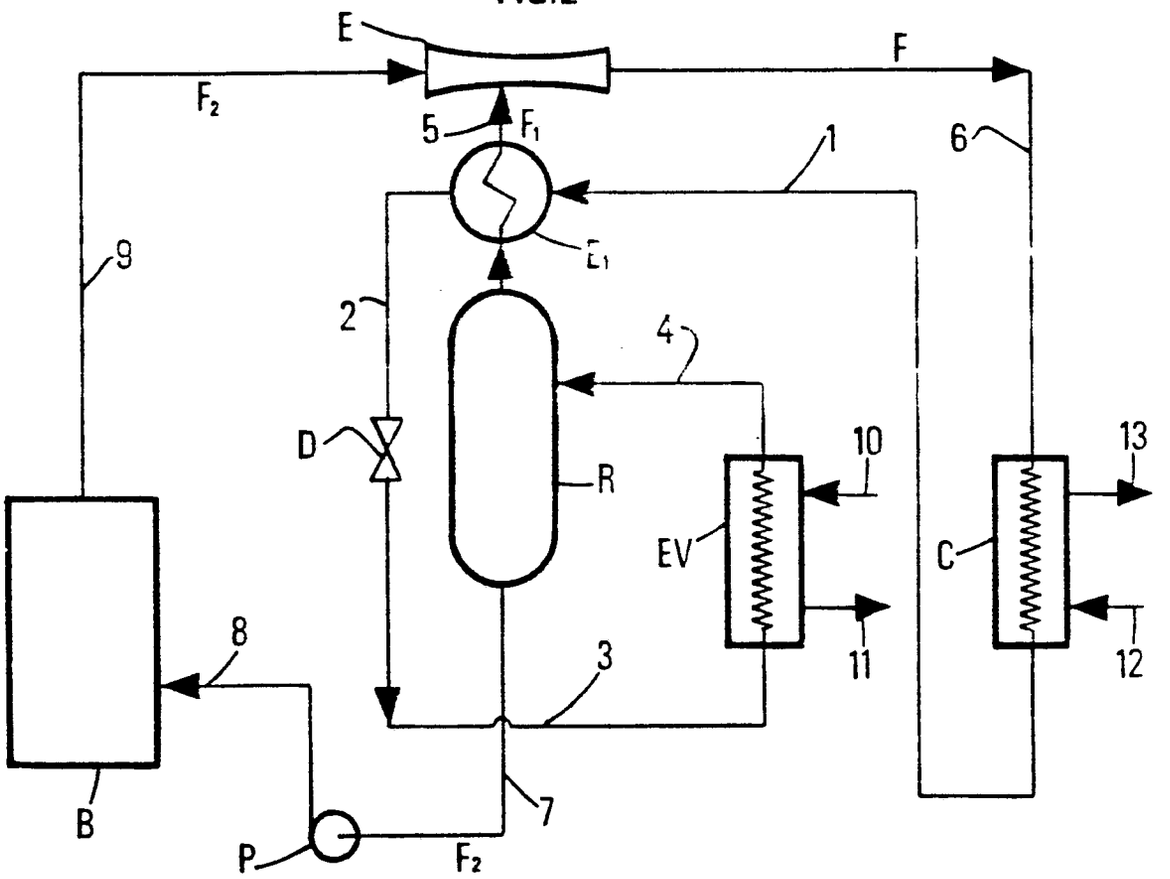

E
F
F2
5
F1
1
6
9
E1
2
4
D
10
13
R
EV
C
8
11
12
3
7
B
P
F2

FIG.3

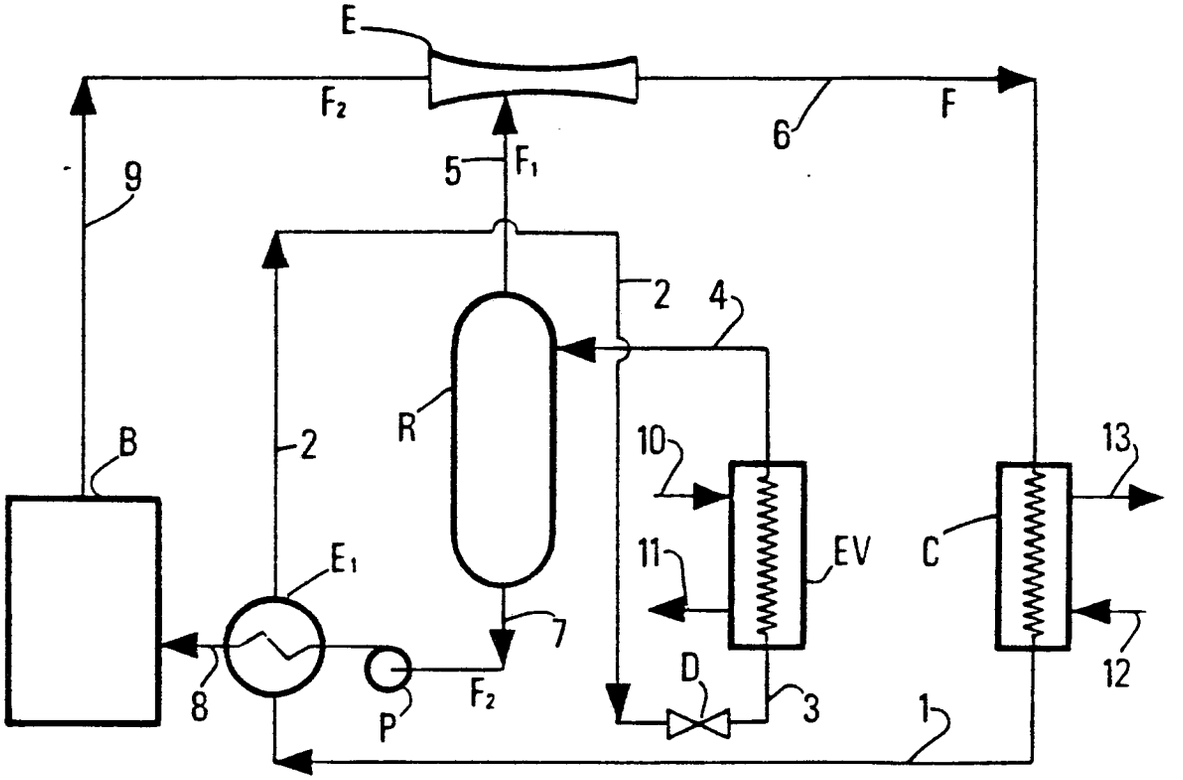
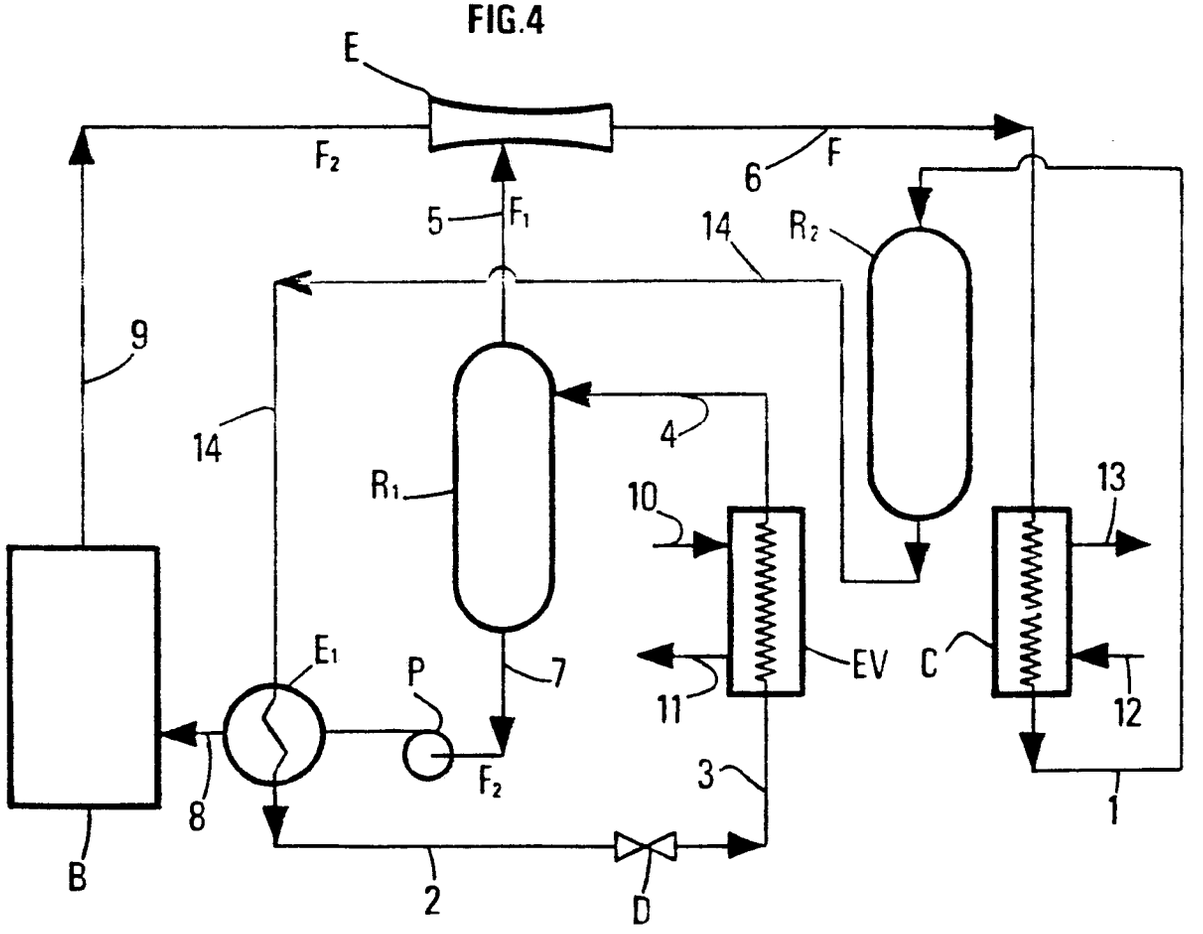

E
F2
6
F
5
F1
9
2
4
R
B
2
10
13
11
EV
C
E1
7
8
P
F2
D
3
12
1

FIG.4


E
F2
6
F
5
F1
14
R2
9
14
4
R1
10
13
E1
P
7
EV
C
11
12
8
F2
3
B
2
D
1