



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
28.09.2016 Bulletin 2016/39

(51) Int Cl.:
F25B 17/08 (2006.01) F25B 35/04 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16162489.5**

(22) Date de dépôt: **25.03.2016**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(71) Demandeur: **COLDINNOV**
31300 Toulouse (FR)

(72) Inventeurs:
• **JUILLARD, Jean-Louis**
21510 AIGNAY LE DUC (FR)
• **BATAILLE, Lionel**
31770 COLOMIERS (FR)

(30) Priorité: **27.03.2015 FR 1552592**

(74) Mandataire: **Ipside**
6, Impasse Michel Labrousse
31100 Toulouse (FR)

(54) **SYSTÈME DE PROTECTION D'UN MILIEU RÉACTIF SOLIDE POUR RÉACTEUR THERMOCHEMIQUE**

(57) La présente invention vise un ensemble (50) destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique (54), pour la production d'énergie thermique, comportant au moins un bloc (51) de milieu réactif solide apte à réagir avec un fluide pour produire de la chaleur. Ce

bloc (51) est contenu dans une enveloppe de protection (52) thermiquement conductrice comportant une membrane microporeuse (57) imperméable aux liquides et perméable aux gaz.

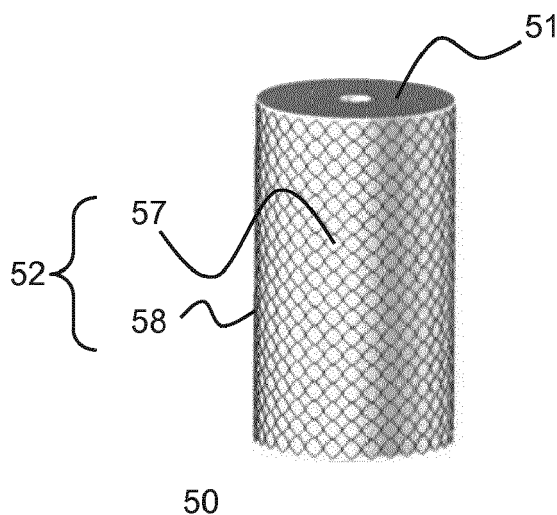


Fig. 5

Description**Domaine de l'invention**

5 **[0001]** La présente invention s'inscrit dans le domaine des appareils de transfert et stockage de l'énergie thermique, plus particulièrement le domaine des réacteurs thermochimiques.

[0002] Plus particulièrement, la présente invention vise un ensemble comprenant un milieu réactif solide destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique. La présente invention vise aussi un réacteur thermochimique comportant un tel ensemble ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel ensemble et une utilisation de ce dernier.

État de la technique

15 **[0003]** Il est connu d'utiliser des systèmes thermochimiques pour la production de froid et/ou de chaleur. Ces systèmes sont fondés sur les variations thermiques résultant de transformations physico-chimiques d'un couple de composés aptes à interagir l'un avec l'autre. Typiquement, l'un des composés est un fluide, et l'autre composé est un sel réactif s'associant avec le fluide quand ils sont mis en contact à une température donnée, mais se dissociant lorsque la température augmente.

20 **[0004]** Le fluide peut être sous forme gazeuse ou sous forme liquide selon les conditions de température et de pression auxquelles il est soumis. Dans certains systèmes, il est conservé à l'état liquide dans un réservoir qui est séparé par une vanne du réacteur contenant le sel réactif. A l'ouverture de la vanne, le fluide subit une expansion au cours de laquelle il se vaporise et va réagir chimiquement avec le sel réactif. Le changement d'état du fluide (de liquide à gazeux) consomme de l'énergie et induit par conséquent une baisse de température au niveau du réservoir ou de l'évaporateur si une vanne de détente du fluide est placée entre le réservoir et le réacteur. Au contraire, la réaction chimique entre le composé gazeux et le sel réactif est exothermique et provoque un dégagement de chaleur au niveau du réacteur. A l'équilibre, après vaporisation totale du fluide ou lorsque le sel réactif est saturé, la réaction chimique s'arrête ainsi que la production de froid et de chaleur.

25 **[0005]** Il est ensuite possible de régénérer le système en chauffant le sel réactif, ce qui provoque la séparation du sel réactif et du composé gazeux. De ce fait, on observe une montée de la pression dans le système et une condensation du gaz qui se retrouve à l'état liquide dans le réservoir. Le sel réactif ainsi régénéré est apte à réagir dans un nouveau cycle de réfrigération-chauffage.

30 **[0006]** Il est connu de mettre à profit les phases alternées de production et d'absorption de chaleur d'un tel système, selon les besoins pour chauffer ou refroidir un compartiment auquel on l'associe par l'intermédiaire d'un dispositif thermiquement conducteur.

35 **[0007]** Un tel procédé est divulgué par le Brevet Français n° FR 2 873 793, qui décrit le couplage d'un processus de transition de phase d'un fluide tel que l'ammoniac NH_3 (par évaporation et condensation), et d'une réaction chimique fortement exothermique d'absorption du fluide gazeux par un milieu réactif solide à base d'un sel réactif, notamment du chlorure de calcium CaCl_2 ou du chlorure de baryum BaCl_2 . Point essentiel, cette réaction est renversable et permet par chauffage de régénérer le sel réactif et de récupérer le gaz initial (phase de désorption du gaz).

40 **[0008]** Le milieu réactif solide présent dans le réacteur est communément constitué d'une matrice en graphite naturel expansé (GNE) dans laquelle un sel réactif est inséré.

45 **[0009]** Dans un milieu réactif solide composite à base de GNE et d'un sel réactif, les transferts massiques (en gaz) et thermiques (refroidissement du milieu réactif solide en phase d'absorption et chauffage en phase de régénération) s'effectuent de manière privilégiée selon une orientation radiale et non longitudinale. Ce phénomène bien connu s'explique par la structure en feuillets du graphite qui est responsable de l'anisotropie de toutes les propriétés physiques du graphite. En particulier, sa conductivité thermique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire.

[0010] Lors de la fabrication du milieu composite GNE/sel réactif, un mélange de granulats de GNE et d'un sel réactif est comprimé dans un moule, ce qui oriente les feuillets de graphite selon un plan perpendiculaire au sens de la compression, le sel réactif venant s'intercaler dans l'espace laissé entre ces feuillets. Les couches ainsi formées dans le bloc de milieu réactif solide ainsi formé se retrouvent orientées selon des plans perpendiculaires à l'axe longitudinal du réacteur cylindrique, ce qui va favoriser la conductivité thermique radiale.

50 **[0011]** La fabrication de ce bloc de milieu composite GNE/sel réactif est assez délicate à réaliser, et de nombreuses difficultés de mise en oeuvre apparaissent, en particulier en raison de la friabilité du produit solide obtenu et du caractère fortement hydrophile du sel utilisé (chlorure de calcium CaCl_2 par exemple), provoquant un phénomène d'absorption d'humidité, d'exsudation du bloc de milieu réactif et de gonflement associé.

55 **[0012]** Suivant un protocole de fabrication courant du milieu réactif solide, le sel réactif est ainsi d'abord séché dans une étuve réglée entre 150°C et 200°C environ pendant plusieurs heures, puis broyé pour atteindre une granulométrie de l'ordre de 100 μm , ou inséré dans une matrice feuilletée primaire. Il est alors maintenu en température pour éviter

toute absorption d'humidité. Dans une seconde étape du mode opératoire, le sel est mélangé au GNE, puis l'ensemble est comprimé comme décrit précédemment.

[0013] Il peut ainsi être réalisé plusieurs blocs (ou morceaux) de milieu réactif de géométrie complémentaire pour se conformer, une fois associés, à la géométrie du logement de réception du réacteur thermochimique dans lequel ce milieu réactif est destiné à être mis en oeuvre.

[0014] Ces morceaux sont ensuite classiquement maintenus en température pour les protéger le mieux possible d'une reprise d'humidité ambiante. La troisième étape du mode opératoire consiste à assembler, dans le réacteur ouvert, les blocs préalablement formés, puis de fermer le réacteur par soudure ou collage/moulage dans le cas d'un matériau thermodurcissable. Cette étape doit être réalisée rapidement après la fabrication des blocs de milieu réactif, et dans le même atelier, ou dans un atelier géographiquement proche du lieu de fabrication. En effet, on observe classiquement une dégradation rapide des blocs de milieu réactif après leur fabrication, par frottement/abrasion lors de leur manipulation.

[0015] Or dans le cadre d'un processus industriel, il pourrait être avantageux de pouvoir préparer par avance des blocs de milieu réactif solide, bien avant l'opération d'intégration finale dans le réacteur, ceci afin de permettre une diminution des coûts de production. De même, il pourrait s'avérer intéressant de dissocier géographiquement l'atelier de fabrication du milieu réactif de l'atelier de soudure ou de fabrication de la paroi du réacteur (par exemple dans le cas d'une paroi en matériau composite thermodurcissable).

Objet de l'invention

[0016] La présente invention vise à permettre une telle dissociation des opérations de préparation des blocs de milieu réactif et d'intégration de ces blocs dans le réacteur thermochimique, en assurant que ces blocs puissent être stockés, manipulés et même transportés facilement, ceci sans dégradation importante du milieu réactif.

[0017] À cet effet, selon un premier aspect, la présente invention vise un ensemble destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique, pour la production d'énergie thermique, comportant au moins un bloc de milieu réactif solide apte à réagir avec un fluide pour produire de la chaleur. Ledit bloc est contenu dans une enveloppe de protection thermiquement conductrice comprenant une membrane microporeuse imperméable aux liquides et perméable aux gaz.

[0018] Cette enveloppe de protection a pour avantage de protéger le milieu réactif solide des dégradations liées au transport, au stockage et à la manutention, tout en permettant une intégration aisée ultérieure dans le réacteur. En effet, cette enveloppe de protection protège le milieu réactif solide qu'elle contient en empêchant, ou au moins diminuant, le contact direct du milieu réactif solide avec les manipulateurs du milieu réactif solide et de manière générale, avec tout élément contenu dans le milieu extérieur à l'enveloppe de protection et avec lequel elle est susceptible d'être mise en contact.

[0019] Cette enveloppe de protection facilite également avantageusement la manipulation du milieu réactif solide, car elle est plus facilement saisissable et manipulable. L'ensemble est ainsi plus facile à manipuler et à insérer dans un réacteur thermochimique.

[0020] Il doit être compris par milieu réactif solide, un milieu réactif solide, composite ou non, apte à absorber par combinaison chimique un fluide réactif et à désorber ce fluide réactif par réaction chimique inverse, sous l'effet d'une élévation de température. La mise en contact du milieu réactif solide avec le fluide provoque un dégagement de chaleur.

[0021] On entend dans la présente description par « enveloppe de protection thermiquement conductrice », le fait que cette enveloppe de protection ne constitue pas une barrière thermique, si bien que l'ensemble selon l'invention peut être mis en place tel quel dans le réacteur thermochimique, sans séparer le milieu réactif solide de l'enveloppe de protection, et que l'enveloppe de protection n'influe alors pas sur les échanges de chaleur se produisant dans le réacteur thermochimique. On englobe notamment, dans l'expression « enveloppe de protection thermiquement conductrice », les enveloppes de protection formées dans un matériau thermiquement conducteur.

[0022] L'enveloppe de protection peut consister en la membrane microporeuse ou être du type multicouches, dont une couche est constituée par une telle membrane microporeuse. On entend par enveloppe multicouches, une enveloppe comportant au moins deux couches, chaque couche pouvant être ajoutée à des moments différents lors de la fabrication de l'ensemble selon l'invention. Toutes les couches ne sont pas forcément positionnées en même temps autour du milieu réactif solide.

[0023] On entend dans la présente description, par « membrane microporeuse » le fait que cette membrane est percée de micropores, de préférence de nombreux micropores au centimètre carré, par exemple d'un diamètre compris entre 0,02 micromètres et 40 micromètres. Un liquide (par exemple une goutte d'eau) ne peut pas traverser cette membrane, tandis qu'un gaz, étant constitué de molécules fortement distantes les unes des autres (par exemple la vapeur d'eau), est apte à traverser la membrane.

[0024] La membrane microporeuse est de préférence fermée de façon hermétique autour du milieu réactif solide.

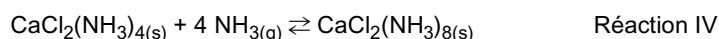
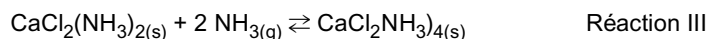
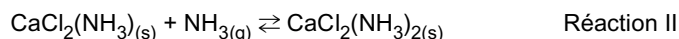
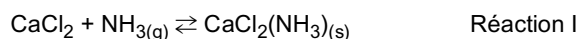
[0025] Une telle membrane s'avère particulièrement avantageuse en ce qu'elle assure un haut degré de protection du milieu réactif solide, notamment vis-à-vis des dégradations liées à l'humidité.

[0026] En effet, la reprise d'humidité par le milieu réactif solide est un problème récurrent tout au long de la mise en

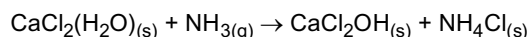
oeuvre de ce dernier.

[0027] On sait que les systèmes thermochimiques mettent en oeuvre un gaz (ammoniac, méthylamine,...) et un milieu réactif solide comprenant en particulier des ions chlorure qui dans certaines conditions, en particulier d'humidité résiduelle, sont chimiquement agressifs.

[0028] En prenant l'exemple du chlorure de calcium, un sel réactif couramment utilisé dans les systèmes thermochimiques concernés, la littérature scientifique montre, que le chlorure de calcium pur forme quatre complexes différents en réagissant avec l'ammoniac sec. Les réactions réversibles sont les suivantes :



[0029] L'étude bibliographique montre que l'octo- et le tétraammoniacate sont peu stables, ce qui fait que ces composés d'addition sont à la base des réacteurs thermochimiques. Par contre, le chlorure de calcium est un produit très hygroscopique et même déliquescant s'il est exposé assez longtemps à l'air, et le composé $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{(\text{s})}$ est quant à lui très stable avec une liaison $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ très difficile à rompre : pour dessécher complètement 500g de CaCl_2 , il faut maintenir une température de 170°C sous un vide primaire pendant 48 heures. Ces précautions sont essentielles sinon la non-réversibilité des réactions I à IV apparaît. Si le chlorure n'est pas complètement déshydraté avant l'absorption d'ammoniac, il se produit une décomposition des produits de départ suivant la réaction suivante :



[0030] Cette réaction est non-réversible et entraîne une dégradation importante des performances du réacteur thermochimique.

[0031] De manière tout à fait avantageuse, grâce au fait que l'enveloppe de protection du milieu réactif comprend une membrane microporeuse, une telle dégradation du milieu réactif est fortement diminuée car elle empêche l'eau sous forme liquide de pénétrer dans l'enveloppe, au contact du milieu réactif solide. De plus, lors du protocole de fabrication, l'étape de maintien à température pour éviter la reprise d'humidité du milieu réactif après sa compression et insertion dans l'enveloppe de protection reste nécessaire mais peut être raccourcie. Le fait qu'une telle membrane soit perméable aux gaz permet que sous l'effet de la chaleur, par exemple lors d'un maintien en température, l'eau sous forme de vapeur provenant du milieu réactif puisse traverser la membrane vers le milieu extérieur. Ainsi, la membrane permet l'évacuation de l'eau sous forme gazeuse depuis le milieu réactif solide vers le milieu extérieur et maintient ainsi une atmosphère faible en humidité pour le milieu réactif solide contenu dans la membrane et donc permet de préserver ce milieu réactif de la dégradation liée à l'humidité.

[0032] Une telle membrane imperméable aux liquides, en particulier à l'eau sous forme liquide, peut être formée dans des matériaux respirant au sens de la norme internationale ISO 11092 liée aux textiles (par exemple le Gore-Tex®).

[0033] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le milieu réactif solide comprend du graphite naturel expansé (GNE) et un sel réactif. Le sel réactif est choisi de préférence parmi les chlorures ammoniacates, par exemple, CaCl_2 , LiCl , CuCl_2 , SrCl_2 , ZnCl_2 ,... Des milieux réactifs comportant de tels sels réactifs sont en particulier susceptibles de s'expanser lors de l'absorption du fluide réactif et de se rétracter lors de la désorption du fluide réactif.

[0034] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le milieu réactif solide contenu dans l'enveloppe de protection thermiquement conductrice est sous forme d'une pluralité de blocs dans une même enveloppe de protection. Il doit être compris par « bloc », un morceau compact de milieu réactif solide. Dans le cas d'une pluralité de blocs, ceux-ci sont de préférence de géométrie complémentaire pour se conformer, une fois associés, à la géométrie du logement de réception du milieu réactif solide dans le réacteur thermochimique.

[0035] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la membrane microporeuse est formée de sorte à ce que sa Résistance Évaporative Thermique (RET) soit comprise entre 6 et 12 $\text{m}^2.\text{Pa}/\text{W}$. Le test RET (Résistance Évaporative Thermique) quantifie de manière classique en elle-même la résistance d'une membrane à la transmission de la vapeur d'eau, c'est-à-dire sa capacité à limiter le passage d'une molécule de vapeur d'eau d'une zone très humide à une zone moins humide. Plus la résistance à la transmission de la vapeur d'eau (la valeur RET) est faible, plus la membrane est respirante. L'appareil de mesure permettant de réaliser le test RET est couramment appelé « skin model ». Comme décrit dans le brevet français FR 0 408 628, une plaque métallique poreuse de 20cm de côté est chauffée à 35°C par des résistances électriques internes et sa surface est maintenue saturée en humidité par un dispositif d'alimentation annexe, qui compense l'évaporation se produisant à la surface de la plaque. Une éprouvette est posée sur

la plaque de mesure, sa face supérieure étant balayée par un flux d'air parallèle de 1 m/s. Les conditions ambiantes pendant le test sont de 35°C et 40% d'humidité relative. Sous l'effet de la différence d'humidité entre la plaque saturée (35°C, 100% HR) et l'air ambiant plus sec (35°C, 40% HR), un transfert de vapeur d'eau s'effectue à travers l'éprouvette. L'évaporation qui se produit à la surface de la plaque transpirante refroidit cette dernière, et l'on mesure l'énergie

électrique fournie à la plaque pour conserver sa température initiale de 35°C.

[0036] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, l'enveloppe de protection thermiquement conductrice est de type multicouche et comporte une couche externe perforée de sorte qu'elle forme un maillage. On entend par « externe » le fait que ladite couche n'est pas comprise dans la membrane microporeuse avec le milieu réactif solide. La couche externe est autour de la membrane microporeuse, elle est donc moins proche du milieu réactif solide que la membrane et elle est visible lorsque la membrane microporeuse est fermée autour du milieu réactif solide. Cette couche externe est alors avantageusement configurée de sorte à ne pas créer une résistance thermique entre le milieu réactif solide qu'elle contient et la paroi interne du réacteur thermochimique. L'enveloppe de protection n'influe donc pas sur le fonctionnement thermochimique du réacteur et elle n'influe pas sur les échanges de chaleur dans le réacteur. De préférence, l'espace vide occupé par les perforations représente 60% à 95% de la surface de la couche externe de l'enveloppe de protection.

[0037] L'enveloppe de protection est de préférence fermée autour du milieu réactif solide, par exemple par un lien formant une ligature.

[0038] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la couche externe perforée est constituée en un matériau ou un assemblage de matériaux extensible.

[0039] Selon un deuxième aspect, la présente invention vise un réacteur thermochimique contenant au moins un ensemble objet de la présente invention. Il est possible, dans des modes de réalisations particuliers, que le réacteur thermochimique contienne plusieurs ensembles selon l'invention, chaque ensemble pouvant contenir un ou plusieurs blocs de milieu réactif. Par exemple, dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le réacteur thermochimique contient plusieurs enveloppes de protection, chacune contenant un bloc de milieu réactif solide, lesdits blocs étant de préférence de géométrie complémentaire pour se conformer, une fois associés, à la géométrie du logement de réception du milieu réactif solide dans le réacteur thermochimique.

[0040] Selon un autre aspect, la présente invention vise un procédé de fabrication d'un ensemble objet de la présente invention, comportant les étapes suivantes :

- insertion d'au moins un bloc de milieu réactif solide dans l'enveloppe de protection thermiquement conductrice et;
- fermeture de l'enveloppe de protection comportant le milieu réactif solide.

[0041] Ce procédé de fabrication engendre un produit final qui peut être stocké dans des conditions avantageuses. En effet, l'ensemble obtenu par ce procédé comprend une enveloppe de protection empêchant ou au moins diminuant le contact du milieu réactif solide qu'elle contient, avec les manipulateurs du milieu réactif solide et de manière générale, avec tout élément contenu dans le milieu extérieur à l'enveloppe de protection et avec lequel elle est susceptible d'être mise en contact. Le risque de dégradation du milieu réactif solide est ainsi diminué.

[0042] La fermeture de l'enveloppe de protection peut être effectuée par un lien ou plusieurs liens formant ligature(s).

[0043] Selon un autre aspect, la présente invention vise l'utilisation d'un ensemble objet de la présente invention pour produire de l'énergie thermique, selon laquelle ledit ensemble est disposé dans un réacteur thermochimique puis mis en présence d'un composé gazeux apte à réagir avec ledit milieu réactif solide pour produire de la chaleur.

[0044] Un avantage de cette utilisation est la manipulation plus aisée du milieu réactif solide due à sa présence au sein d'une enveloppe de protection. En effet, il est plus facile pour une personne de saisir l'enveloppe de protection comprenant le milieu réactif solide par une extrémité fermée, que directement le milieu réactif solide sans enveloppe de protection. Il est donc plus aisé de mettre en place l'ensemble dans le logement de réception du milieu réactif solide dans le réacteur thermochimique.

[0045] La mise en place de l'ensemble objet de la présente invention dans un réacteur thermochimique est typiquement réalisée de façon à ce que le volume occupé par le milieu réactif solide dans le réacteur soit inférieur au volume du logement de réception du milieu réactif solide dans ce réacteur pour permettre le gonflement du milieu réactif solide lorsqu'il absorbe le fluide réactif. Cette particularité est mise à profit pour loger la géométrie irrégulière d'une extrémité fermée de l'enveloppe de protection, par exemple par un lien formant une ligature.

Breve description des figures

[0046] D'autres avantages, buts et caractéristiques particuliers de l'invention ressortiront de la description non-limitative qui suit d'au moins un mode de réalisation particulier d'un ensemble et d'un procédé, en regard des dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente, un mode de mise en oeuvre particulier d'un procédé de fabrication d'un ensemble destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique, pour la production d'énergie thermique, comportant au moins un bloc de milieu réactif solide apte à réagir avec un fluide pour produire de la chaleur, ledit bloc étant contenu dans une enveloppe de protection thermiquement conductrice.
- 5 - la figure 2 représente, selon un mode de réalisation de l'invention, un bloc de milieu réactif solide de forme cylindrique destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique dont le logement de réception du milieu réactif solide est de forme cylindrique.
- la figure 3 représente, selon un mode de réalisation de l'invention, un bloc de milieu réactif solide de forme cylindrique, communément appelé « galette », destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique dont le logement de réception du milieu réactif solide est de forme cylindrique.
- 10 - la figure 4 représente, selon un mode de réalisation de l'invention, un milieu réactif solide de forme cylindrique sous forme de blocs assemblés ou empilés les uns sur les autres, destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique dont le logement de réception du milieu réactif solide est de forme cylindrique.
- la figure 5 représente, selon un mode de réalisation de l'invention, un ensemble comportant un bloc de milieu réactif solide de forme cylindrique contenu dans une enveloppe de protection comprenant une membrane microporeuse imperméable aux liquides et perméable aux gaz, recouverte d'une couche externe perforée de sorte qu'elle forme un maillage, et les extrémités de l'enveloppe n'étant pas fermées.
- 15 - la figure 6 représente, selon un mode de réalisation de l'invention, une vue en coupe longitudinale d'un réacteur thermochimique de forme cylindrique comportant un ensemble comprenant un bloc de milieu réactif solide contenu dans une enveloppe de protection, ladite enveloppe de protection étant constituée d'une membrane microporeuse imperméable aux liquides et perméable aux gaz.
- la figure 7 représente, selon un mode de réalisation de l'invention, un ensemble selon l'invention comportant au moins un bloc de milieu réactif solide de forme cylindrique compris dans une enveloppe de protection, ladite enveloppe de protection étant constituée d'une membrane microporeuse imperméable aux liquides et perméable aux gaz.
- 20 - la figure 8 représente, selon un mode de réalisation particulier, une étape d'introduction d'un ensemble selon l'invention dans un réacteur thermochimique.

Description d'exemples de réalisation de l'invention

- 30 **[0047]** On note dès à présent que les figures ne sont pas à l'échelle.
- [0048]** La présente description est donnée à titre non limitatif, chaque caractéristique d'un mode de réalisation pouvant être mise en oeuvre isolément ou combinée à toute autre caractéristique de tout autre mode de réalisation de manière avantageuse.
- [0049]** On note que le terme « un » est utilisé au sens « au moins un ».
- 35 **[0050]** La présente invention a pour objet un ensemble 50 (figure 5) destiné à un réacteur thermochimique dont les phases alternées d'absorption et de dégagement de chaleur sont utilisées pour réaliser un appareil de chauffage et/ou de refroidissement, ledit ensemble 50 comportant au moins un bloc 51 (figures 2 et 3) d'un milieu réactif solide apte à réagir avec un fluide pour produire de la chaleur, compris dans une enveloppe de protection 52 thermiquement conductrice comportant une membrane microporeuse 57 imperméable aux liquides et perméable aux gaz. Cette enveloppe de protection 52 peut être multicouche et comporter en plus de la membrane microporeuse 57 une couche externe 58 perforée de sorte qu'elle forme un maillage. La membrane microporeuse 57 représente dans ce cas là une couche interne de l'enveloppe de protection 52. La couche externe 58 est de préférence constituée d'un matériau ou d'un assemblage de matériaux extensible.
- 40 **[0051]** On entend dans la présente description par « enveloppe de protection 52 thermiquement conductrice », le fait que cette enveloppe de protection 52 ne constitue pas une barrière thermique si bien que l'ensemble 50 selon l'invention peut être mis en place tel quel dans le réacteur thermochimique, sans séparer le milieu réactif de l'enveloppe de protection 52, et que l'enveloppe de protection 52 n'influe alors avantageusement pas sur les échanges de chaleur se produisant dans les réacteurs thermochimiques. On englobe notamment, dans l'expression, les enveloppes de protection 52 formées dans un matériau thermiquement conducteur.
- 45 **[0052]** Dans des modes de réalisation, cette enveloppe de protection 52 est formée en un matériau conférant à l'enveloppe de protection 52 l'aptitude d'être déformée élastiquement.
- [0053]** Un procédé 40 de fabrication d'un ensemble 50 destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique, pour la production d'énergie thermique, comportant au moins un bloc 51 de milieu réactif solide apte à réagir avec un fluide pour produire de la chaleur, dans lequel ledit bloc 51 est contenu dans une enveloppe de protection 52 thermiquement conductrice, est illustré en figure 1. Optionnelle, la première étape 41, du procédé 40, consiste à la synthèse du milieu réactif solide. Cette synthèse peut être réalisée selon un des modes opératoires connus de l'art antérieur de synthèse d'un milieu réactif solide destiné aux réacteurs thermochimiques. Par exemple, cette synthèse peut comprendre le séchage préalable d'un sel réactif suivi d'un broyage du sel pour atteindre une granulométrie désirée, le sel étant par
- 55

la suite inséré dans une matrice à base de GNE tout en maintenant à une température permettant d'éviter l'absorption d'humidité. Le mélange obtenu subi dans une étape finale une compression dans un moule adapté à la forme du réacteur thermochimique auquel est destiné le milieu réactif solide synthétisé. Le bloc 51 de milieu réactif solide ainsi obtenu se présente sous la forme cylindrique lorsqu'il est destiné à un réacteur thermochimique dont la forme du logement de réception du milieu réactif solide est cylindrique, et sous la forme sphérique lorsqu'il est destiné à un réacteur thermo-

5 chimique dont le logement de réception du milieu réactif solide est sphérique, etc. Il est industriellement avantageux que le milieu réactif solide soit réalisé sous forme d'un ou plusieurs blocs 51. Dans le cas de plusieurs blocs (figure 4), ceux-ci sont de géométries complémentaires pour se conformer, une fois associés, à la géométrie du logement de réception du milieu réactif solide dans le réacteur. Un bloc 51 résultant de la première étape 41 du procédé 40, et étant

10 destiné à un logement de réception cylindrique d'un réacteur thermochimique, se présente par exemple sous la forme d'une tranche de cylindre, communément appelée « galette » comme présenté en figure 3, ou encore sous la forme d'un quartier de cylindre (non représenté sur les figures), destiné à être juxtaposé avec d'autres blocs en forme de quartier de cylindre pour reconstituer un cylindre. Les blocs 51 sont par exemple sous la forme de quartiers de sphère lorsque le milieu réactif solide est destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique dont la forme du logement

15 de réception du milieu réactif solide est sphérique.

[0054] Dans une deuxième étape, 42, le ou les bloc(s) 51 de milieu réactif solide est inséré dans l'enveloppe de protection 52. La technique de mise en place du milieu réactif solide dans une enveloppe de protection 52 dépend de la forme générale du logement de réception du réacteur thermochimique auquel il est destiné. A cette étape, l'enveloppe de protection 52 peut ne comporter que la membrane microporeuse 57. Le ou les bloc(s) 51 sont alors insérés dans la

20 membrane microporeuse 57. La couche externe 58 peut être rajoutée par la suite. Ou bien, l'enveloppe de protection 52 peut déjà comporter la membrane microporeuse 57 et la couche externe 58. Le ou les bloc(s) 51 sont alors insérés dans la membrane microporeuse 57 et par conséquent dans la couche externe 58 située par dessus la membrane 57 du côté opposé à celui du milieu réactif solide par rapport à cette dernière.

[0055] Dans des modes de réalisation particuliers où le logement de réception du milieu réactif solide dans le réacteur est de forme cylindrique, on place l'enveloppe de protection 52 autour d'un tube, de diamètre égal ou légèrement inférieur au diamètre dudit logement de réception du réacteur, contenant les blocs, en utilisant la déformation élastique du matériau constitutif de l'enveloppe de protection 52. Dans un mode de réalisation avantageux, ce tube a servi de gabarit pour la compression uniaxiale du milieu réactif solide.

25

[0056] Dans le cas de blocs 51 d'un milieu réactif solide, sous forme de quartiers de cylindre, géométrie avantageuse pour constituer un réacteur cylindrique de fort diamètre résistant à la pression des systèmes thermochimiques sans mettre en oeuvre un milieu réactif solide présentant un volume difficile à manipuler et à comprimer, ce tube à la forme du quartier de cylindre ayant servi à la compression uniaxiale de chaque quartier.

30

[0057] Après avoir positionné l'enveloppe de protection 52 autour du tube, dans le cas où l'enveloppe de protection 52 possède deux extrémités ouvertes, une première extrémité de l'enveloppe de protection 52 est fermée (par exemple par ligature) puis le milieu réactif solide sous forme d'au moins un bloc 51, est poussé dans l'enveloppe de protection 52 par un effet de piston avant de désolidariser l'enveloppe de protection 52 du tube.

35

[0058] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape 42 est réalisée en utilisant un dispositif permettant l'embossage direct d'un milieu réactif solide dans une enveloppe de protection 52. Alors, le mélange comportant le GNE et le sel réactif est directement inséré dans un dispositif d'embossage à la sortie duquel est disposée une enveloppe de protection 52 réceptionnant au moins un bloc de milieu réactif. Ce mode de réalisation a pour avantage un gain de temps au niveau de la réalisation industrielle des réacteurs thermochimiques mais aussi une meilleure homogénéité du mélange de matrice de GNE avec le sel réactif et une suppression de l'étape de formage des blocs 51 de milieu réactif solide.

40

[0059] Dans une troisième étape, 43, l'enveloppe de protection 52 comportant le milieu réactif solide est fermée autour du milieu réactif solide qu'elle contient.

45

[0060] Dans un mode de réalisation particulier, comme illustré en figures 6 et 7, l'enveloppe de protection 52 ne comporte pas de couche externe 58. L'enveloppe de protection 52 illustrée sur ces figures 6 et 7, est constituée d'une membrane microporeuse 57 comportant une face interne en vis-à-vis du milieu réactif solide et une face externe opposée. Lorsque l'ensemble 50 comporte la couche externe 58, c'est ladite face externe de la membrane microporeuse 57 qui est en vis-à-vis de la couche externe 58. La membrane microporeuse 57 est thermoconductrice. La membrane 57 ne crée pas une résistance thermique préjudiciable à la performance du réacteur 54 dans son fonctionnement thermo-

50 chimique et n'influe pas sur les échanges de chaleur, de matière ou de diffusion de gaz liés au réacteur 54. En effet, cette membrane 57 peut être constituée en un matériau thermoconducteur.

[0061] On entend dans la présente description par « membrane microporeuse 57 » le fait que cette membrane 57 est percée de micropores, de préférence de nombreux micropores au centimètre carré, par exemple d'un diamètre compris entre 0,02 micromètres et 40 micromètres. Un liquide (par exemple une goutte d'eau) ne peut pas traverser cette membrane 57, tandis qu'un gaz, étant constitué de molécules fortement distantes les unes des autres (par exemple la vapeur d'eau), est apte à traverser la membrane 57. Une telle membrane microporeuse 57 peut être constituée en un matériau respirant au sens de la norme ISO 11092. Ces matériaux, comme le Gore-Tex®, permettent des échanges

55

gazeux à travers eux mais sont imperméables aux liquides. Selon un mode de réalisation particulier, la membrane 57 est formée de sorte à ce que sa Résistance Evaporative Thermique (RET) soit comprise entre 0 et 20 m².Pa/W, préférentiellement entre 0 et 12 m².Pa/W, plus préférentiellement entre 0 et 6 m².Pa/W. Dans un mode de réalisation particulier, sa Résistance Evaporative Thermique (RET) est comprise entre 6 et 12 m².Pa/W.

[0062] La membrane 57 est fermée de façon hermétique autour du milieu réactif solide.

[0063] Un avantage de ce procédé de fabrication est que le produit final obtenu de ce procédé, l'ensemble 50, peut passer par une étape de stockage 44, avant d'être inséré dans un réacteur thermochimique 54. De façon optimale, ce stockage est réalisé dans un lieu fermé en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique, sous atmosphère inerte (azote ou équivalent) et sec pour éviter l'hydratation du milieu réactif solide. Dans des modes de réalisation particuliers, le stockage est effectué à une température supérieure à 25°C.

[0064] La membrane microporeuse 57 est hermétiquement fermée sur le milieu réactif solide cependant, le fluide réactif apte à réagir avec le milieu réactif solide doit pouvoir atteindre le milieu réactif solide. L'art antérieur enseigne que dans un milieu réactif solide composite à base de GNE et d'un sel réactif, les transferts massiques et thermiques s'effectuent de manière privilégiée selon une orientation radiale et non longitudinale et cela à cause de la structure en feuillets du GNE. Il est donc avantageux qu'un élément déverseur 56 du dispositif d'alimentation en fluide réactif (par exemple amoniac) du réacteur thermochimique 54, soit positionné dans une lumière centrale 53 du milieu réactif solide pour que les flux thermiques partent de manière radiale de la lumière centrale 53 vers la paroi interne du réacteur 54. Dans les modes de réalisation illustrés par les figures 6 et 7, l'élément déverseur 56 est situé dans la lumière centrale 53 du milieu réactif solide au niveau de l'axe longitudinal du cylindre formé par le milieu réactif solide.

[0065] Dans des modes de réalisation, la membrane 57 est fermée hermétiquement autour de l'élément déverseur 56 du dispositif d'alimentation en fluide (par exemple ammoniac) réactif du réacteur thermochimique 54. L'élément déverseur 56 peut être dissocié du dispositif d'alimentation en fluide et ainsi être stocké avec l'ensemble 50 tout en étant dans la lumière centrale 53 du milieu réactif et hermétiquement attaché à la membrane. Cet élément déverseur 56, lorsqu'il est stocké avec l'ensemble 50 tout en étant dans la lumière centrale 53 du milieu réactif et hermétiquement attaché à la membrane 57, ne doit pas être ouvert afin de conservée l'imperméabilité de la membrane 57. Dans des modes de réalisation particuliers, la membrane 57 est fermée hermétiquement autour de l'élément déverseur 56 du dispositif d'alimentation du réacteur thermochimique 54 par un lien 55. Dans d'autres modes de réalisation la membrane 57 est fermée hermétiquement autour de l'élément déverseur 56 par des moyens de vissage (non représentés sur les figures). Dans d'autres modes de réalisation particuliers la membrane 57 est fermée hermétiquement par un dispositif d'opercule apte à être percé par l'élément déverseur 56 du dispositif d'alimentation du réacteur thermochimique 54.

[0066] Dans des modes de réalisation particuliers, l'ensemble 50 est stocké de façon suspendu verticalement par l'enveloppe de protection 52. Cette suspension peut être effectuée par exemple par un lien 55 ayant servi à la fermeture d'une extrémité de l'enveloppe de protection 52 sur les tiges horizontales en hauteur. Ce dernier mode de réalisation apporte un avantage par gain de place et absence de contact avec des surfaces dures pouvant déformer ou dégrader le milieu réactif solide réactif.

[0067] On observe sur la figure 5, un mode de réalisation particulier d'un ensemble 50 comportant un bloc 51 de milieu réactif solide cylindrique et une enveloppe de protection 52 dont les extrémités ne sont pas encore fermées.

[0068] Comme illustré sur la figure 5, dans des modes de réalisation particuliers, l'enveloppe de protection 52 comprend une couche externe 58 perforée de sorte qu'elle forme un maillage, de préférence dont l'espace vide dû à la perforation représente entre 60% et 95% de la surface de la couche externe 58 de l'enveloppe de protection 52. L'entraxe des mailles du maillage est de préférence compris entre 0,5 et 30 millimètres (mm), de préférence entre 1 et 20 mm, de préférence entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 3 mm. Cette enveloppe de protection 52 autorise des échanges thermiques entre le milieu réactif solide et la paroi intérieure du réacteur thermochimique 54 grâce au matériau thermoconducteur de la membrane 57 et grâce aux perforations de la couche externe 58.

[0069] La mise en place dans un réacteur thermochimique 54, d'un ensemble 50 selon un mode de réalisation de l'invention, est illustré en figure 8. En effet, la figure 8 présente un réacteur thermochimique 54 cylindrique dans lequel est inséré un ensemble 50 comportant une enveloppe de protection 52 thermiquement conductrice contenant un bloc 51 de milieu réactif solide cylindrique. L'enveloppe de protection 52 est fermée autour du bloc 51 de milieu réactif avec un lien 55 formant une ligature. Le lien 55 effectue une fermeture de la membrane microporeuse 57 et de la couche externe 58. Le volume occupé par le milieu réactif solide dans le réacteur 54 est typiquement inférieur au volume du logement de réception du milieu réactif solide dans ce réacteur 54 pour permettre le gonflement du milieu réactif solide lorsqu'il absorbe le fluide réactif. Cette particularité est mise à profit pour loger la géométrie irrégulière d'une extrémité fermée, par exemple par un lien 55, de l'enveloppe de protection 52.

Revendications

1. Ensemble (50) destiné à être mis en place dans un réacteur thermochimique (54), pour la production d'énergie

thermique, comportant au moins un bloc (51) de milieu réactif solide apte à réagir avec un fluide pour produire de la chaleur **caractérisé en ce que** ledit bloc (51) est contenu dans une enveloppe de protection (52) thermiquement conductrice comprenant une membrane microporeuse (57) imperméable aux liquides et perméable aux gaz.

- 5 **2.** Ensemble (50) selon la revendication 1, dans lequel le milieu réactif solide comprend du graphite naturel expansé (GNE) et un sel réactif.
- 10 **3.** Ensemble (50) selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le milieu réactif solide contenu dans l'enveloppe de protection (52) thermiquement conductrice est sous forme d'une pluralité de blocs (51) dans une même enveloppe de protection (52).
- 15 **4.** Ensemble (50) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la membrane microporeuse (57) est formée de sorte à ce que sa Résistance Évaporative Thermique (RET) soit comprise entre 6 et 12 m².Pa/W.
- 20 **5.** Ensemble (50) selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'enveloppe de protection (52) est de type multicouches et comprend une couche externe (58) perforée de sorte qu'elle forme un maillage.
- 25 **6.** Ensemble (50) selon la revendication 5, dans lequel la couche externe (58) est constituée d'un matériau ou d'un ensemble de matériaux extensible.
- 30 **7.** Réacteur thermochimique (54) contenant au moins un ensemble (50) selon l'une des revendications 1 à 6.
- 35 **8.** Procédé (40) de fabrication d'un ensemble (50) selon une des revendications 1 à 6, comportant les étapes suivantes :
 - insertion d'au moins un bloc (51) de milieu réactif solide dans l'enveloppe de protection (52) thermiquement conductrice et ;
 - fermeture de l'enveloppe de protection (52) comportant le milieu réactif solide.
- 40 **9.** Utilisation d'un ensemble (50) selon une des revendications 1 à 6, pour produire de l'énergie thermique, selon laquelle ledit ensemble (50) est disposé dans un réacteur thermochimique puis mis en présence d'un composé gazeux apte à réagir avec ledit milieu réactif solide pour produire de la chaleur.
- 45
- 50
- 55

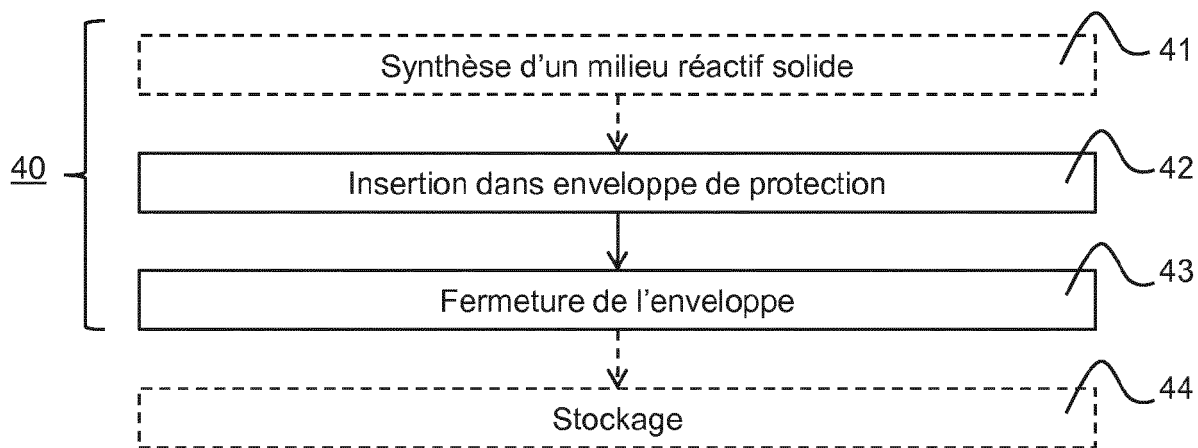


Fig. 1

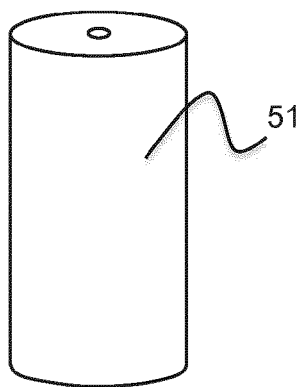


Fig. 2



Fig. 3

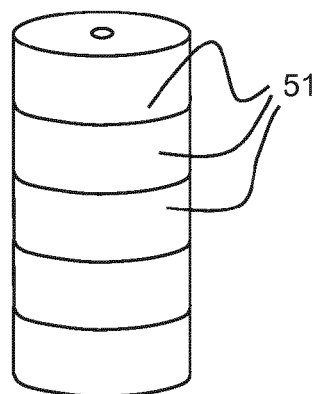


Fig. 4

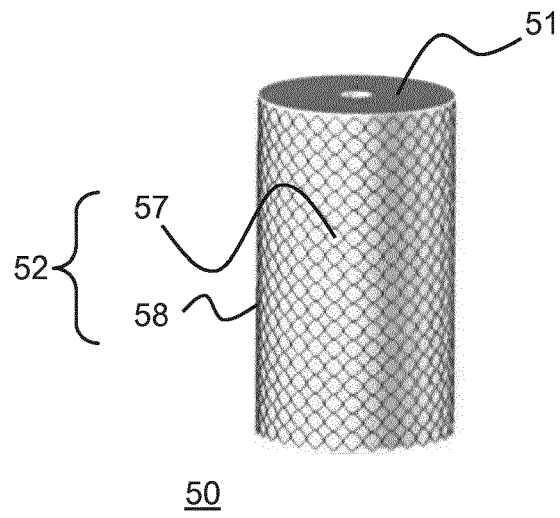


Fig. 5

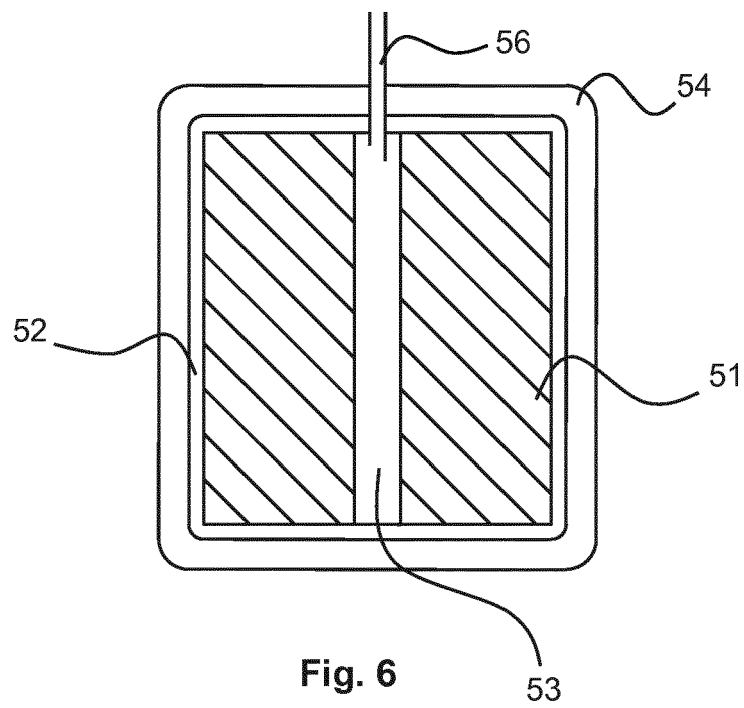


Fig. 6

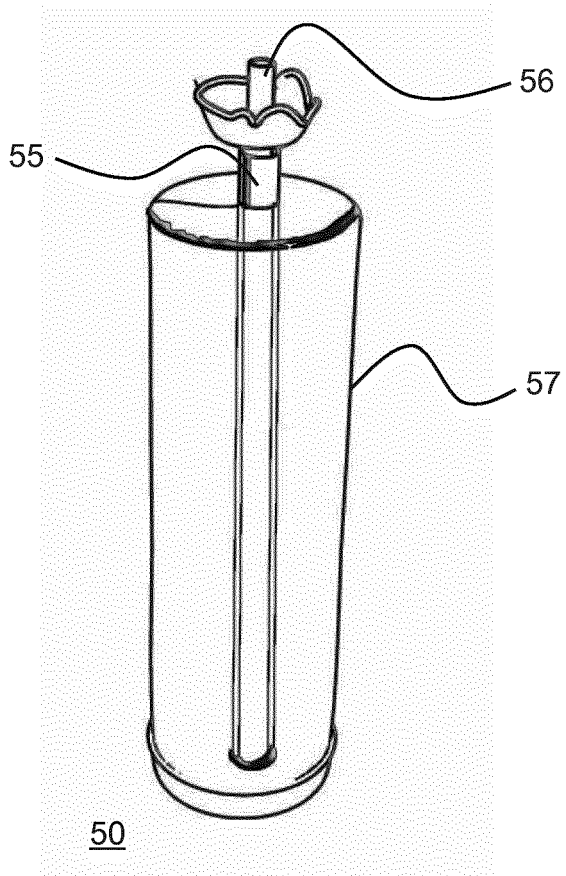


Fig. 7

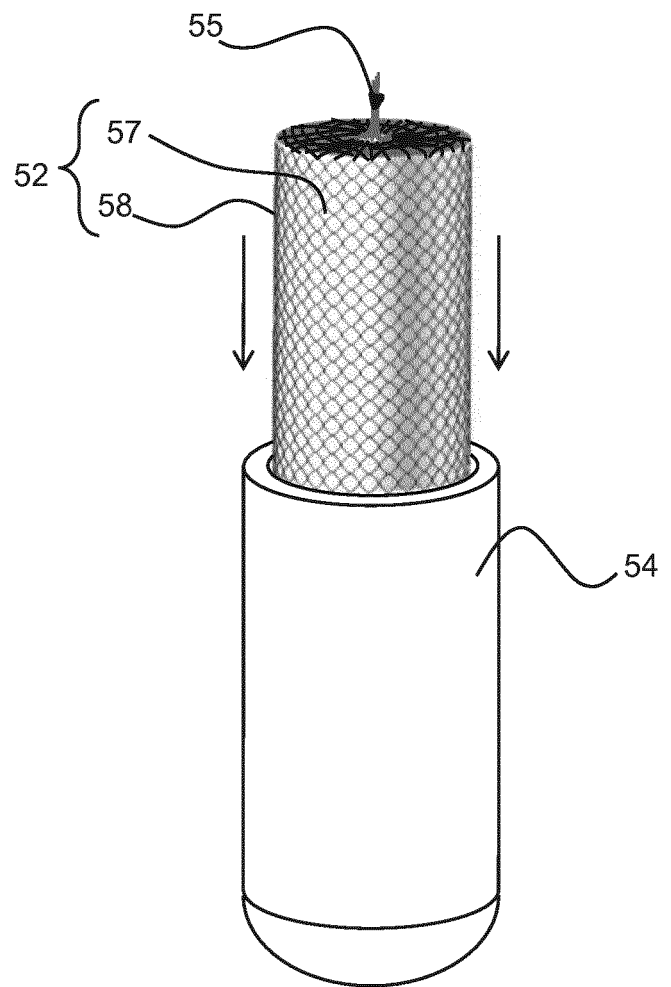


Fig. 8



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 16 2489

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	FR 2 455 713 A1 (WALLSTEN HANS [CH]) 28 novembre 1980 (1980-11-28) * page 2 - page 9; figures 2,3 *	1-9	INV. F25B17/08 F25B35/04
X	WO 2012/052633 A2 (COLDWAY [FR]; RIGAUD LAURENT [FR]; KINDBEITER FRANCIS [FR]; DUTRUY LAU) 26 avril 2012 (2012-04-26) * page 4 - page 9; figures 2,3 *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			F25B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 27 mai 2016	Examineur Amous, Moez
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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 & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 16 16 2489

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-05-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2455713 A1	28-11-1980	DE 3016290 A1	20-11-1980
		FR 2455713 A1	28-11-1980
		US 4367079 A	04-01-1983
-----	-----	-----	-----
WO 2012052633 A2	26-04-2012	CA 2815332 A1	26-04-2012
		CN 103477163 A	25-12-2013
		EP 2630421 A2	28-08-2013
		FR 2966572 A1	27-04-2012
		JP 2014500787 A	16-01-2014
		US 2013269369 A1	17-10-2013
		WO 2012052633 A2	26-04-2012
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2873793 [0007]
- FR 0408628 [0035]