

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Ecole doctorale des sciences exactes et leurs applications

Présentée et soutenue le 9 février 2017

par **Sacha RIGAL**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Energétique

Stockage par matériaux à changement de phase de l'énergie
thermique rejetée par l'industrie à basse température

DOCUMENT CONFIDENTIEL

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- M. Denis BRUNEAU Maître de conférences et habilité à diriger des recherches à l'université de Bordeaux
- M. Frédéric KUZNIK Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

EXAMINATEUR

- M. Vincent GOETZ Directeur de recherche au PROMES-CNRS, Perpignan

DIRECTEURS

- M. Jean-Pierre BEDECARRATS Professeur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
- M. Didier HAILLOT Maître de conférences de l'Université de Pau et des pays de l'Adour

CO-ENCADRANT

- M. Claude FAVOTTO Maître de conférences et habilité à diriger des recherches à l'Université de Toulon



Remerciements

Mes premiers remerciements vont vers mes encadrants, Didier Haillot et Jean-Pierre Bédécarrats, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée et le temps qu'ils ont su m'accorder, au cours de ces trois années de thèse, lorsque cela était nécessaire. Je remercie chaleureusement M. Bruneau ainsi que M. Kuznik pour avoir accepté de juger et de commenter ce travail de thèse, mais aussi M. Goetz pour avoir présidé le jury.

Je tiens également à remercier Stéphane Gibout et tout particulièrement Erwin Franquet, pour la précieuse aide qu'ils m'ont apportée lors de la réalisation du modèle numérique. Sans eux, l'aboutissement aurait été différent !

Je remercie également Virginie Pellerin de l'équipe de Physique et Chimie des Polymères de l'IPREM, d'avoir pris de son temps pour me former à l'utilisation du microscope électronique à balayage.

Je n'oublie pas non plus les partenaires du projet, avec qui nous avons travaillé et qui ont su apporter leur pierre à l'édifice. Je remercie tout particulièrement Claude Favotto de l'IM2NP pour l'avis éclairé qu'il a pu porter sur ce travail et ses conseils toujours pertinents. Merci à Frédéric Jay de chez CRISTOPIA pour sa réactivité et son implication dans le projet. Merci à Slimane Meziani et Fabien Couturier de chez CIAT pour nous avoir livré à temps les plaques d'inox et d'acier nous permettant de réaliser les essais de corrosion. Enfin, merci à Benjamin Brottes et Yannick Beucher de chez EDF pour le travail accompli sur l'identification des procédés rejetant de la chaleur fatale.

Merci à Pierre Cézac, directeur du LaTEP, pour le travail qu'il a effectué et l'ambiance conviviale qu'il a su mettre en place au sein de l'équipe. Nul doute qu'il laissera une empreinte indélébile de sa présidence du laboratoire. J'en profite pour remercier tous les membres du LaTEP, qu'ils soient professeurs, maîtres de conférences, doctorants, post-doctorants, assistantes, techniciens, pour leur bonne humeur et les bons moments partagés. Je remercie également Jean-Philippe Torré pour sa participation à mes différents comités de thèse et ses conseils avisés.

Ces trois années ont également été riches en émotions sportives. C'est donc tout naturellement que je remercie Benjamin Lacaze, président du Guidon Cyclosporitif Pyrénéen, ainsi que tous les adhérents pour les moments de fraîcheur passés sur, et à côté, du vélo. Je remercie également David Ducros et Helen Bevis pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'invitant, trois années consécutives, sur la Haute Route Pyrénées, la plus haute et la plus difficile épreuve cyclosporitive au monde.

En restant dans le milieu sportif, j'en profite également pour remercier Frédéric Fernandez et tous les membres de Pau triathlon pour les moments passés dans les lignes d'eau et sur les différents triathlons auxquels j'ai pu participer, même s'ils n'ont pas été nombreux !

Je tiens, du fond du cœur, à remercier mes parents, Florence et William, pour l'amour que vous m'avez apporté et que vous m'apportez encore aujourd'hui. Même si des centaines de kilomètres nous séparent, avec vous la locution « *loin des yeux, loin du cœur* » ne peut s'appliquer. Il m'est également agréable de remercier mes sœurs, mes neveux et toute la famille.

Enfin, et comme toujours, je garde le meilleur pour la fin. Je remercie Marie, l'amour de ma vie, pour tous ces moments partagés ensemble. A tes côtés, le temps semble suspendre son vol et chaque instant est rempli d'un amour véritable. Si je n'ai qu'une chose à regretter, c'est de ne pas t'avoir rencontrée plus tôt, tant mon bonheur c'est à toi que je le dois.

Résumé

Une grande quantité d'énergie est rejetée par l'industrie à bas niveau de température, en dessous de 200 °C. Afin d'améliorer le rendement énergétique global des procédés utilisés, il est envisageable de valoriser cette chaleur perdue appelée chaleur fatale. Cependant cette valorisation est souvent rendue difficile par la présence d'un décalage temporel entre le moment où l'énergie est rejetée et le moment auquel cette énergie pourrait être de nouveau utilisée. Associant de fortes capacités de stockage ainsi qu'une possible restitution d'énergie à température constante, la solution du stockage de l'énergie thermique par des Matériaux à Changement de Phase, appelés MCP, apparaît comme particulièrement attractive. Cependant, la mise en œuvre de ces systèmes de stockage se heurte à des verrous scientifiques et technologiques tant au niveau du matériau de stockage que du système mais également de son contrôle commande et de son insertion dans les procédés industriels.

L'objectif de la thèse est de mettre au point un système de stockage par MCP solide-liquide dans deux gammes de température : 70-85 °C et 120-155 °C. La première correspond aux températures des réseaux de chaleurs ou des chauffages domestiques alors que la deuxième s'applique au préchauffage des procédés industriels déjà existants. La thèse vise à démontrer la faisabilité technique du système de stockage. Le travail s'articule autour de différentes tâches allant de la sélection et la caractérisation des MCP jusqu'à leur mise en œuvre dans un organe de stockage et la simulation numérique de la solution de stockage.

Les MCP recensés dans la bibliographie à ces niveaux de températures ont été caractérisés finement par calorimétrie (DSC) afin de déterminer leurs propriétés thermo-physiques sur des échantillons de grade laboratoire. L'acide stéarique pour la gamme 70-85 °C et l'acide sébacique pour la gamme 120-155 °C ont été sélectionnés. Des analyses calorimétriques plus poussées sur le grade industriel de ces matériaux ont été réalisées avec notamment des analyses de vieillissement et de compatibilité avec leur encapsulation respective au sein d'un banc expérimental.

Le prototype expérimental de stockage thermique a été dimensionné et conçu pour répondre aux sollicitations simulant les rejets et les demandes d'un procédé industriel. Ce banc d'essais est composé principalement de deux organes de stockage que sont une cuve cylindrique et un échangeur multitubulaire et d'un thermostat servant à simuler le fonctionnement du procédé industriel. Dans l'échangeur multitubulaire, le MCP occupe tout le volume de la calandre tandis que le fluide caloporteur circule dans les tubes. La cuve, quant à elle, contient des capsules sphériques en polyoléfinés dans lesquelles le MCP est confiné. Elle est traversée par le fluide caloporteur procédant aux échanges thermiques. Ces capsules sphériques appelées nodules ne peuvent supporter plus de 100 °C et sont exclusivement réservées pour la gamme basse température. Ainsi, l'acide stéarique a été confiné dans les nodules afin de remplir la cuve de stockage. L'acide sébacique a lui été intégré dans la calandre de l'échangeur multitubulaire. Les campagnes expérimentales réalisées ont montré la faisabilité de ces types de stockage.

Enfin, un modèle numérique simulant les performances du module de stockage utilisant les MCP encapsulés a été réalisé. Il constitue la première étape d'un outil de simulation complet intégrant les briques technologiques du stockage latent.

Mots-clés : stockage de l'énergie thermique, MCP, récupération de la chaleur fatale, étude expérimentale, caractérisation thermique, DSC, banc d'essais, cuve de stockage, échangeur multitubulaire, modèle numérique.

Abstract

A large amount of energy is rejected by the industry at low temperature level, below a temperature of 200 °C. In order to improve the overall energy efficiency of industrial processes, it is possible to re-use this waste heat. However, this energy recovery is often made difficult because of the time difference between the process step at which the energy is lost and the process step at which this energy could be reused. Combining high energy storage capabilities and a possible energy recovery at constant temperature, thermal storage solution by phase change materials (PCM) is particularly attractive. However, this storage systems implementation faces scientific and technologic obstacles concerning both the storage material and system but also its command system and its integration into industrial processes.

This thesis aims to develop a thermal energy storage system using a solid-liquid PCM technology in two temperature ranges: 70-85 °C and 120-155 °C. The first one corresponds to temperatures of heating networks or domestic heating systems, while the second one could directly preheat existing industrial processes. The thesis aims to demonstrate the technical feasibility of the storage system. The purpose is divided into different tasks such as PCMs selection and characterization, PCM implementation in a storage system but also numerical simulation of the storage solution.

PCM documented in the literature at those temperature ranges were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) in order to determine thermo physical properties on laboratory grade samples. Stearic acid for the 70-85 °C temperature range and sebacic acid for the 120-155 °C temperature range were selected. Advanced differential scanning calorimetry analyses were carried out on those industrial grade materials including material ageing process analyses and their compliance with their respective encapsulation within an experimental test bench.

Thermal storage experimental prototype was designed in order to meet the demands simulating the rejects and needs of industrial processes. The test bench is mainly composed of two storage systems – a cylindrical tank, a multitubular heat exchanger - and a thermoregulator used to simulate industrial process functioning.

The PCM, in the multitubular heat exchanger, fills up the whole volume of the shell whereas the heat transfer fluid flows in tubes. The tank, for its part, contains polyolefin spherical capsules in which the PCM is contained. The tank is crossed by the heat transfer fluid conducting heat exchanges. Those spherical capsules called nodules cannot be exposed to temperatures exceeding 100 °C and are exclusively reserved for the low temperatures range. Thus, the stearic acid was confined in nodules so as to fill the storage tank. The sebacic acid was incorporated in the multitubular exchanger shell. Experimental campaigns carried out have demonstrated the feasibility of those storage types.

At last, a numerical model simulating the performances of the storage module using encapsulated PCM was implemented. It also represents the first part of a complete simulation tool integrating latent storage core technologies.

Key words: thermal energy storage, PCM, waste heat recovery, experimental study, thermal characterization, DSC, test bench, storage tank, shell and tube heat exchanger, numerical model

Sommaire

REMERCIEMENTS	III
RESUME	V
ABSTRACT	VII
NOMENCLATURE.....	XI
CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE ET ETAT DE L'ART	- 1 -
1 – CONTEXTE DE L'ETUDE.....	- 3 -
1.1. Introduction	- 3 -
1.2. Consommations thermiques dans l'industrie	- 4 -
1.3. Chaleur fatale dans l'industrie.....	- 5 -
1.4. Technologies de récupération de chaleur basse température.....	- 7 -
1.5. Présentation du projet STEEP dédié au stockage thermique	- 11 -
1.6. Objectifs de la thèse	- 13 -
2 - ETAT DE L'ART	- 15 -
2.1. Les différents types de stockages thermiques	- 15 -
2.2. Systèmes de stockages latents : des premiers pas à la valorisation de la chaleur fatale	- 18 -
2.3. Sélection de MCP dédiés au stockage thermique dans les gammes de température 70-85 °C et 120-155 °C	- 20 -
2.4. Etudes expérimentales des performances de systèmes de stockages thermiques intégrant un MCP	- 25 -
2.5. Modélisation numérique des performances thermiques de systèmes intégrant un MCP	- 32 -
3 – SYNTHÈSE DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 36 -
CHAPITRE II : CARACTERISATION ET SELECTION DES MCP DE GRADE LABORATOIRE	- 39 -
1 - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET PREMIERE SELECTION DES CANDIDATS	- 41 -
1.1. Critères de sélection des MCP.....	- 41 -
2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MCP	- 47 -
2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	- 47 -
2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG)	- 57 -
3 - CARACTERISATION DES CANDIDATS	- 60 -
3.1. Gamme 70-85 °C.....	- 60 -
3.2. Gamme 120-155 °C.....	- 65 -
4 - SYNTHÈSE ET SELECTION DES CANDIDATS LES PLUS PROMETTEURS	- 79 -
4.1. Gamme 70-85 °C.....	- 79 -
4.2. Gamme 120-155 °C.....	- 80 -
5 - CONCLUSION.....	- 83 -
CHAPITRE III : ETUDES APPROFONDIES SUR LES MCP DE GRADES INDUSTRIELS SELECTIONNES	- 85 -
1 - ACIDE STÉARIQUE DE GRADE INDUSTRIEL.....	- 87 -
1.1. Les méthodes calorimétriques pour l'analyse d'un mélange.....	- 87 -
1.2. Analyses calorimétriques de l'acide stéarique de grade industriel.....	- 88 -
1.3. Stabilité de l'acide stéarique de grade industriel seul	- 91 -
1.4. Etude de compatibilité entre l'acide stéarique et son contenant	- 94 -
1.5. Synthèse des résultats obtenus sur l'acide stéarique de grade industriel	- 98 -
2 - ACIDE SÉBACIQUE DE GRADE INDUSTRIEL.....	- 99 -
2.1. Analyses calorimétriques de l'acide sébacique Arkema	- 99 -
2.2. Vieillessement de l'acide sébacique Arkema seul.....	- 101 -

2.3. Etude de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et son contenant.....	- 106 -
2.4. Synthèse des résultats sur l'acide sébacique de grade industriel	- 120 -
3 – CONCLUSION ET DISCUSSION.....	- 121 -
3.1. Synthèse des résultats sur l'acide stéarique de grade industriel	- 121 -
3.2. Synthèse des résultats sur l'acide sébacique de grade industriel	- 122 -
CHAPITRE IV : ETUDES THERMIQUES AU SEIN D'UN BANC EXPERIMENTAL INTEGRANT UN SYSTEME DE STOCKAGE THERMIQUE LATENT.....	- 123 -
1 – MISE EN PLACE DU BANC D'ESSAI INTEGRANT DEUX ORGANES DE STOCKAGE THERMIQUE	- 125 -
1.1. Réalisation du cahier des charges	- 125 -
1.2. - Réalisation du banc d'essais et installation au LaTEP	- 135 -
2 – EXPERIMENTATIONS REALISEES SUR LE SYSTEME DE STOCKAGE THERMIQUE DEDIE A LA GAMME 70-85 °C	- 142 -
2.1. Mise en place expérimentale de la cuve de stockage.....	- 142 -
2.2. Description détaillée des phases de stockage et de déstockage sur la cuve en position verticale ..	- 145 -
2.3. Essais et campagne expérimentale sur la cuve de stockage en position verticale	- 154 -
2.4 Influence de l'orientation de la cuve.....	- 164 -
2.5. Synthèse des résultats sur la cuve de stockage	- 166 -
3- EXPERIMENTATIONS REALISEES SUR LE SYSTEME DE STOCKAGE THERMIQUE DEDIE A LA GAMME 120-155 °C	- 168 -
3.1. Mise en place expérimentale et instrumentation de l'échangeur multitubulaire	- 168 -
3.2. Description détaillée des phases de stockage et de déstockage sur l'échangeur multitubulaire	- 170 -
3.3. Essais et campagne expérimentale sur l'échangeur multitubulaire	- 176 -
3.4. Synthèse des résultats sur l'échangeur multitubulaire.....	- 178 -
4 – CONCLUSION ET DISCUSSION.....	- 179 -
CHAPITRE V : ETUDE NUMERIQUE DU STOCKAGE PAR MCP ENCAPSULES.....	- 181 -
1 – OBJECTIFS.....	- 183 -
2 – ARCHITECTURE DU MODELE ET HYPOTHESES.....	- 184 -
3 – EQUATIONS PRINCIPALES RELATIVES AU MODELE.....	- 186 -
3.1. Evolution de la température au sein de la cuve de stockage.....	- 186 -
3.2. Flux d'énergie échangé par les nodules.....	- 188 -
4 – RESOLUTION NUMERIQUE	- 191 -
5 – COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS DU MODELE ET EXPERIMENTAUX	- 192 -
5.1. Déstockage lent.....	- 193 -
5.2. Stockage lent	- 195 -
5.3. Stockage rapide	- 196 -
5.4. Influence du débit.....	- 198 -
5.5. Influence de la température finale	- 200 -
6 – ETUDES PARAMETRIQUES.....	- 202 -
6.1. Influence du type de MCP	- 202 -
6.2. Influence de la conductivité de l'enveloppe des nodules	- 203 -
6.3. Influence de la conductivité thermique du MCP	- 206 -
6.4. Influence de la taille des nodules.....	- 208 -
6.5. Influence des dimensions de la cuve.....	- 209 -
6.6. Influence des pertes thermiques sur une cuve de taille industrielle	- 212 -
7 – SYNTHÈSE DU CHAPITRE V ET PERSPECTIVES	- 214 -
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	217
BIBLIOGRAPHIE	223
ANNEXES.....	239

Nomenclature

Acronymes

AS	Acide stéarique
ASEB	Acide sébacique
ATG	Analyse thermogravimétrique
DMT	Diméthyl téréphtalate
DSC	Differential scanning calorimetry
MCP	Matériau à changement de phase
ORC	Organic Rankine cycle
PAC	Pompe à chaleur
STEEP	Stockage thermique pour l'éco-efficacité des procédés
STL	Stockage thermique latent
TC	Thermocouple

Alphabet grec

α	Diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
β	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
γ	Niveau de confiance dans la loi de Student	-
δ	Incertitude de mesure expérimentale	-
Δ	Variation	-
ε	Coefficient correctif des pertes thermiques	-
ϕ	Flux thermique	W
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	Ecart type	-
Σ	Ecart relatif	-
τ	Temps caractéristique	s
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
χ	Taux de liquide	-

Alphabet latin

Cp	Chaleur spécifique	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
E	Energie	J
D	Diamètre	m
g	Accélération de la pesanteur	m.s ⁻²
h	Coefficient d'échange convectif	W.m ⁻² .K ⁻¹
L	Longueur	m
m	Masse	kg
\dot{m}	Débit massique	kg.s ⁻¹
N _{Nod}	Nombre de nodules	-
r	Rayon	m
R _{th}	Résistance thermique	m ² .K.W ⁻¹
S	Surface	m ²
T	Température	°C ou K
U	Variation d'énergie interne	J
t	Temps	s
V	Volume	m ³
x	Coordonnée cartésienne	m

Nombres adimensionnels

Nu	Nombre de Nusselt
Pr	Nombre de Prandtl
Ra	Nombre de Rayleigh
Re	Nombre de Reynolds
St	Nombre de Student

Indices et exposants

0	Première maille
acier	Acier
air	Air

b	Bas
c	Centre
C	Caractéristique (Longueur)
cris	Cristallisation
d	Droite
déstock	Déstockage
déstockée	Energie déstockée
E	Eutectique
eau	Eau
échangeur	Echangeur
entrée	Entrée de cuve
EXP	Relatif à l'expérimental
ext	Extérieur
fournie	Energie fournie
fus	Fusion
fusSP	Fusion du solvant pur
fc	Fluide caloporteur
g	Gauche
h	Haut
i	Indice relatif au nodule
in	Entrée du modèle
int	Intérieur
isolant	Isolant
j	Indice relatif à la maille
l	Liquide
L	Latent
max	Maximum
min	Minimum
MCP	Indice relatif au matériau à changement de phase
N	Dernière maille
Nod	Indice relatif au nodule

NUM	Relatif au modèle
onset	Indice relatif à la mesure de la température à l'onset
onset,c	Mesure de la température à l'onset à la cristallisation
onset,f	Mesure de la température à l'onset à la fusion
out	Sortie du modèle
p	Paroi
pertes	Pertes thermiques
recupérée	Energie récupérée
ref	Référence
s	Solide
S	Sensible
SP	Solvant pur
sortie	Sortie de cuve
stock	Stockage
stockée	Energie stockée
ti	Temps initial
tf	Temps final
∞	Loin de la paroi

Chapitre I : Contexte de l'étude et état de l'art

Table des matières du Chapitre I

CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE ET ETAT DE L'ART	- 1 -
1 – CONTEXTE DE L'ETUDE.....	- 3 -
1.1. <i>Introduction</i>	- 3 -
1.2. <i>Consommations thermiques dans l'industrie</i>	- 4 -
1.3. <i>Chaleur fatale dans l'industrie</i>	- 5 -
1.4. <i>Technologies de récupération de chaleur basse température</i>	- 7 -
1.4.a) Echangeurs de chaleur.....	- 7 -
1.4.b) Pompes à chaleur	- 7 -
1.4.c) Générateurs d'électricité	- 9 -
1.4.d) Stockage d'énergie thermique.....	- 11 -
1.5. <i>Présentation du projet STEEP dédié au stockage thermique</i>	- 11 -
1.5.a) Le consortium du projet STEEP	- 11 -
1.5.b) Objectifs et enjeux du projet STEEP.....	- 12 -
1.6. <i>Objectifs de la thèse</i>	- 13 -
2 - ETAT DE L'ART	- 15 -
2.1. <i>Les différents types de stockages thermiques</i>	- 15 -
2.1.a) Stockage par chaleur sensible.....	- 15 -
2.1.b) Stockage par chaleur latente	- 15 -
2.1.c) Stockage thermochimique	- 16 -
2.1.d) Comparaison des différents types de stockage	- 17 -
2.2. <i>Systèmes de stockages latents : des premiers pas à la valorisation de la chaleur fatale</i>	- 18 -
2.3. <i>Sélection de MCP dédiés au stockage thermique dans les gammes de température 70-85 °C et 120-155 °C</i>	- 20 -
2.3.a) Critères de sélection	- 20 -
2.3.b) Types de MCP	- 22 -
2.3.c) Caractérisations thermo-physiques des MCP	- 24 -
2.4. <i>Etudes expérimentales des performances de systèmes de stockages thermiques intégrant un MCP</i> -	25 -
2.4.a) Encapsulation du MCP	- 25 -
2.4.b) Stockage thermique latent de la chaleur fatale industrielle	- 29 -
2.5. <i>Modélisation numérique des performances thermiques de systèmes intégrant un MCP</i>	- 32 -
3 – SYNTHÈSE DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 36 -

1 – Contexte de l'étude

1.1. Introduction

Transition énergétique, réchauffement climatique, gaz à effet de serre, croissance verte, depuis le début des années 90 ces mots résonnent inlassablement et leur impact ne cesse de croître avec les années qui s'écoulent. En effet, la croissance démographique et le développement à grande vitesse des pays émergents, que sont notamment la Chine et l'Inde, accentuent le problème d'une consommation énergétique mondiale qui s'amplifie de façon exponentielle. A ce rythme, si rien n'est entrepris pour enrayer cette augmentation, la quantité de gaz à effet de serre devrait augmenter de 60 % d'ici 2050 ce qui entraînera un accroissement moyen de la température à la surface du globe de 5,5 °C selon l'Agence Internationale de l'Energie [IEA, 2016].

Les grandes instances nationales, européennes et mondiales ont donc décidé de réagir et d'imposer des réductions d'émissions de gaz à effet de serre. La création du groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (GIEC) en 1988 puis la ratification du Protocole de Kyoto, le 11 Décembre 1997, ont marqué un tournant dans la prise de conscience de l'impact de l'activité humaine sur le climat. Plus récemment, en 2008, l'Union Européenne (UE) avait fixé, via son plan d'action intitulé « paquet climat-énergie », une série d'objectifs de réduction de gaz à effet de serre à atteindre d'ici 2020. L'objectif principal était fixé par la directive des « 3x20 », à savoir : diminuer de 20 % les émissions de gaz à effet de serre des pays de l'UE, atteindre 20 % d'énergies renouvelables dans le mix énergétique et enfin réaliser 20 % d'économies d'énergie. En France, l'engagement avait déjà été validé en 2007 par le Grenelle de l'environnement, de diviser par un facteur 4 les émissions nationales de gaz à effet de serre relevées en 1990 d'ici 2050. En 2013, l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) a publié un rapport sur ses visions énergétiques et climatiques à l'horizon 2030-2050. Pour atteindre le facteur 4 précité, un déploiement massif des énergies renouvelables et une division par deux de la consommation énergétique étaient donc préconisés [ADEME, 2013]. Plus récemment, en 2015, l'ADEME est allée plus loin en imaginant un mix électrique 100 % renouvelable et analysant sa faisabilité technico-économique [ADEME, 2015a]. Cette démarche affirme et confirme la volonté de travailler avec ces énergies vertes afin de sortir rapidement des sources fossiles et nucléaires. Se pose alors irrémédiablement le problème du stockage de l'énergie. En effet, le phénomène intermittent de ces énergies renouvelables pourrait induire un différentiel temporel entre le moment où l'énergie serait produite et le moment où celle-ci serait utilisée par le consommateur. Le stockage permettrait de gommer cet écart temporel et faire correspondre la production avec la demande. Outre les batteries électriques bien connue du grand public car utilisées dans bon nombres de produits de consommation (smartphones, véhicules...), le stockage thermique est une solution pour faire correspondre le besoin énergétique à la demande. Un exemple d'application de ce type de technologie est le solaire à concentration.

En plus de son intérêt pour le développement des énergies renouvelables, le stockage thermique pourrait permettre de favoriser la compétitivité industrielle. En effet, les industries utilisent majoritairement de l'énergie thermique dans leurs process avec une part qui s'élève à 75 % de l'énergie totale consommée dans le secteur industriel [Dupont and Sabora, 2009]. Cependant, une grande partie de l'énergie thermique générée au sein des procédés industriels n'est pas utilisée. Cette énergie est appelée chaleur fatale [BCS Incorporated, 2008]. Pour les industriels, la récupération de cette chaleur fatale est une solution pour réduire leur consommation énergétique mais aussi leur empreinte carbone. Cela pourrait également diminuer les coûts de production et par conséquent augmenter leur productivité et leur compétitivité. Les pouvoirs publics ont, eux aussi, d'ores et déjà compris l'importance de la valorisation la chaleur fatale. En effet l'article L. 100-4 de la loi n°2015-992 du 17

août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, cite les objectifs de la politique énergétique nationale et identifie parmi eux le besoin « de multiplier par cinq la quantité de chaleur et de froid renouvelables et de récupération livrée par les réseaux de chaleur et de froid à l'horizon 2030 » [Legifrance, 2015]. S'ajoutent à cette loi les dispositions du décret n° 2014-1363 du 14 novembre 2014 relatif au raccordement d'installations rejetant de l'énergie fatale à des réseaux de chaleur. Ce décret stipule que les exploitants d'installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) d'une puissance supérieure à 20 MW, devront réaliser une analyse de coûts-avantages de leurs nouvelles installations pour la valorisation de leur chaleur fatale [Legifrance, 2014]. Cette analyse permettra ainsi d'évaluer la rentabilité de la récupération de la chaleur fatale et du raccordement à un réseau de chaleur.

Ces aspects législatifs et ces perspectives de réductions de consommations énergétiques mettent en avant la volonté des pouvoirs publics, mais aussi des industriels, de développer d'une part les énergies renouvelables (et donc du stockage d'énergie) et d'autre part la valorisation de la chaleur fatale.

Afin de mieux appréhender les possibilités de récupérer cette chaleur perdue, le paragraphe suivant détaillera la consommation et les pertes thermiques dans l'industrie.

1.2. Consommations thermiques dans l'industrie

En 2014, la consommation énergétique finale de la France s'élevait à 1 907 TWh. Cette consommation est répartie entre le résidentiel-tertiaire (45,1 %), les transports (32,6 %), l'industrie (19,2 %) et l'agriculture (3,1 %). Ainsi, avec plus de 19 % de la consommation d'énergie finale, la consommation de l'industrie se chiffre à 366 TWh par an [CGDD, 2015]. Cette consommation énergétique est en grande partie constituée de chaleur. En effet, selon le dernier rapport de l'ADEME relatif à la chaleur fatale, 271 TWh serviraient à produire de la chaleur, dont près de 190 TWh seraient utilisés pour alimenter des fours et des séchoirs [ADEME, 2015b]. Il faut cependant noter que pour produire la chaleur, l'industrie utilise principalement des combustibles fossiles à hauteur de 58 % : 33 % de gaz, 7 % de pétrole et 18 % de charbon. L'électricité et les énergies renouvelables ne représentent respectivement que 35 % et 7 % de la consommation industrielle totale [CGDD, 2015]. Il apparaît donc important d'améliorer l'efficacité énergétique des procédés industriels afin de baisser la consommation énergétique globale. Cela entraînerait une réduction des émissions de gaz à effet de serre engendrées par l'utilisation massive de combustibles fossiles. Il faut par ailleurs préciser que le rendement des procédés industriels est loin d'être parfait comme il sera expliqué dans le chapitre suivant. Par exemple, dans le cas d'un four, seule 20 à 40 % de l'énergie consommée est utile pour le procédé (figure I-1), il demeure donc un potentiel de récupération de la chaleur fatale conséquent compris entre 60 et 80 %.

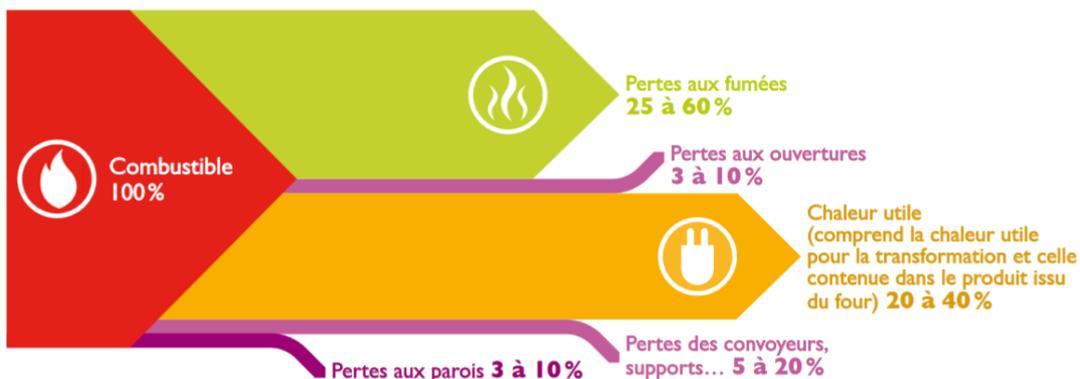


Figure I-1 : Diagramme de Sankey d'un four [ADEME, 2015b]

1.3. Chaleur fatale dans l'industrie

La quantité exacte de chaleur fatale est difficilement quantifiable, mais certaines études ont estimé ces valeurs. Aux Etats-Unis, ce ne serait pas moins de 20 à 50 % de l'énergie consommée par l'industrie qui serait perdue [BCS Incorporated, 2008 ; Hill, 2011], pour environ 30 % en France [Dupont and Sapora, 2009].

La figure I-2 représente la part des rejets des procédés industriels des Etats-Unis, de la France et du Japon selon trois gammes de température : entre 100 et 200 °C, entre 200 et 500 °C puis au-dessus de 500 °C. Les chiffres sont parlants, la part des rejets dits « basse température », i.e. inférieurs à 200 °C est prépondérante. Ils représentent 60 % des rejets totaux pour les Etats-Unis, plus de 50 % pour la France et plus de 70 % pour le Japon, faisant de ces rejets basse température une source d'énergie importante et durable.

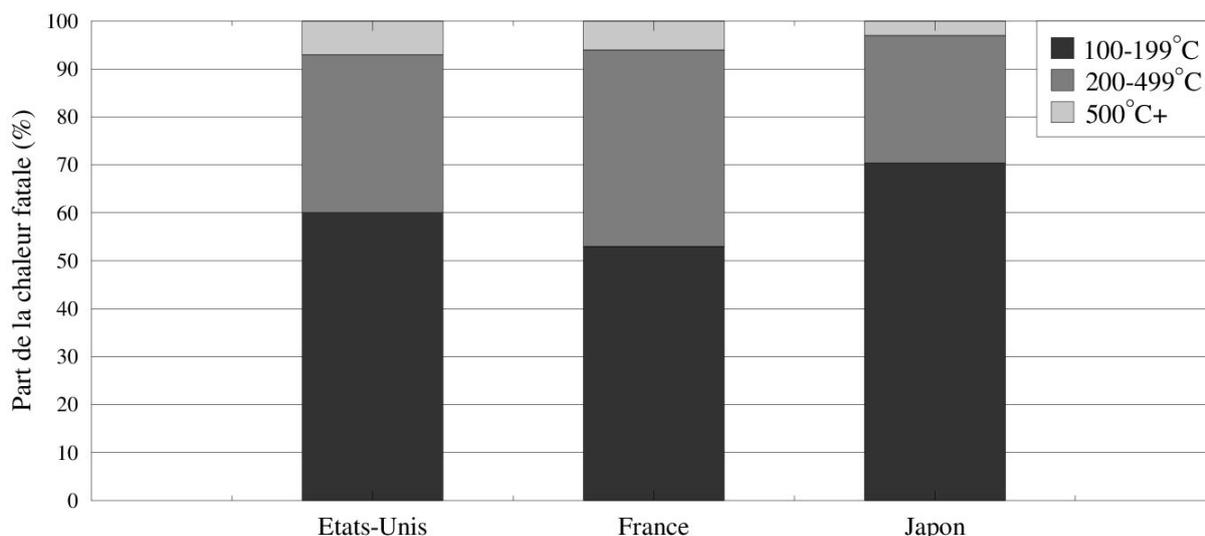


Figure I-2 : Part de la chaleur fatale par niveau de température aux Etats-Unis, en France et au Japon [ADEME, 2015b ; Hill, 2011 ; FUJIFILM, 2016]

En France, l'estimation de la chaleur fatale ayant une température supérieure à 100 °C a été évaluée en 2015 par l'ADEME à 51 TWh par an, soit 16 % de la consommation énergétique industrielle annuelle. Parmi ces 51 TWh, près de 55 % du gisement de chaleur se situe entre 100 et 200 °C [ADEME, 2015b]. Cette chaleur fatale se retrouve dans différents secteurs industriels.

L'identification des secteurs les plus énergivores et les plus gaspilleurs en énergie (2012) est synthétisée dans la figure I-3.

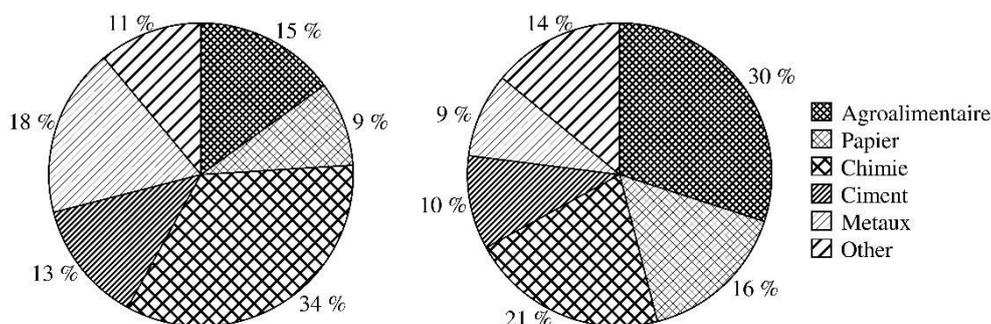


Figure I-3 : Consommation énergétique globale (gauche) et chaleur fatale (droite) des secteurs industriels français [Berthou and Bory, 2012]

Les principaux secteurs consommateurs d'énergie sont : la chimie (34 %), l'industrie des métaux (18 %), l'agroalimentaire (15 %), l'industrie du ciment (13 %) et enfin celle des pâtes à papier (9 %). Comme cela est visible sur la figure I-3, les rejets de chaleur ne sont pas proportionnels aux consommations. Dans le cas de l'industrie agroalimentaire, la consommation d'énergie est sensiblement la même que celle de l'industrie du ciment, mais ses rejets de chaleur sont trois fois supérieurs.

Ces rejets se retrouvent sous différentes formes, comme présentés sur la figure I-4. On y retrouve des rejets liquides, gazeux ou encore diffus. Les effluents liquides se retrouvent principalement dans les eaux de refroidissement des compresseurs à air, des pompes et des fours, mais aussi dans les condensats de vapeur ou des purges de chaudières. Les effluents gazeux, quant à eux, proviennent essentiellement des gaz de combustion, de buées, de séchages et de refroidissements de pièces. Enfin, les rejets diffus sont issus des pertes par rayonnement, des défauts d'isolation ou encore du refroidissement naturel des produits.

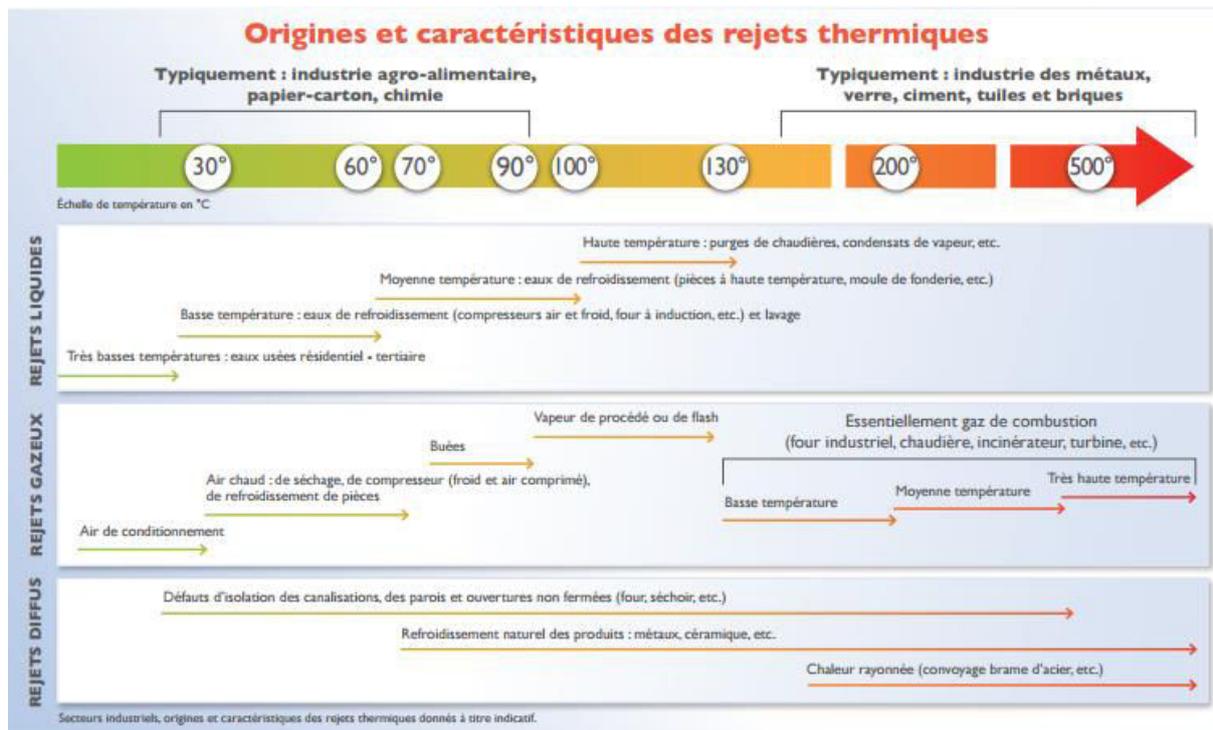


Figure I-4 : Origines et caractéristiques de la chaleur fatale [ADEME, 2015b]

Afin de mettre en place un système de récupération de chaleur fatale, des informations supplémentaires sont nécessaires pour chaque flux thermique : sa composition (phase thermodynamique et composition chimique), son débit mais aussi sa température. Ces informations permettent de déterminer la technologie qui sera la plus adaptée à la récupération et la valorisation de cette chaleur fatale. Ainsi, le paragraphe suivant s'attachera à présenter les différentes technologies existantes pour la récupération de chaleur basse température.

1.4. Technologies de récupération de chaleur basse température

Comme présenté dans le chapitre précédent, la chaleur fatale industrielle représente un potentiel énergétique très important, notamment en dessous de 200 °C. A l'heure actuelle, il existe des systèmes de récupération qui ciblent uniquement des procédés à hautes températures (> 300 °C) alors qu'à plus basse température (< 200 °C), hormis les technologies d'échangeurs, les solutions commencent à peine à émerger et sont toujours à l'état de recherche et d'étude. Le chapitre suivant décrit ces différentes solutions.

1.4.a) Echangeurs de chaleur

Ces appareils bien connus sont principalement utilisés pour transférer l'énergie thermique entre deux fluides. Une large panoplie d'échangeurs existe, couvrant toutes les dimensions et les géométries. Les plus connus sont les échangeurs multitubulaires ou les échangeurs à plaques [Shah and Sekulić, 2003 ; Kakac and Liu, 2002].

La plupart des études dédiées à la récupération de chaleur fatale ont été réalisées pour les hautes températures [Swithenban et al., 2013]. Cependant, Fang et al. ont récemment étudié le potentiel de la récupération de chaleur basse température (entre 30 et 150 °C) à l'aide d'échangeurs de chaleur [Fang et al., 2013 ; Fang et al., 2015]. Une méthode analogue à l'analyse pinch, nommée diagramme TQ, a été créée pour identifier le potentiel optimal de récupération de chaleur. Ensuite, cela a été appliqué à une étude de cas, une fonderie de cuivre en Chine, permettant d'alimenter le réseau de chaleur du centre-ville de Chifeng (700000 habitants). Ils ont montré que 85 MW de chaleur fatale pouvaient être sauvés, i.e. 7 % de la capacité nominale de chauffe (1156 MW) du réseau de chaleur existant. Quatre sources de chaleurs sont considérées, deux d'entre elles alimentent directement les échangeurs de chaleur et les deux autres voient leurs puissances rehaussées grâce à des pompes à chaleur, présentées dans le paragraphe suivant, avant d'être récupérées.

1.4.b) Pompes à chaleur

L'insertion d'une pompe à chaleur (PAC) dans un procédé industriel permet d'améliorer la qualité de la chaleur fatale grâce à une augmentation du niveau d'énergie et facilite les économies d'énergie quand une récupération de chaleur n'est pas faisable directement avec un échangeur de chaleur. Les technologies de pompes à chaleur les plus connues sont : la PAC mécanique et la PAC à absorption.

Les PAC mécaniques sont composées de quatre éléments : un évaporateur, un compresseur mécanique, un condenseur et un détendeur. Le flux thermique à basse température est absorbé par le fluide caloporteur à bas niveau de pression dans l'évaporateur. Ce fluide caloporteur est ensuite comprimé et restitué à un plus haut niveau d'énergie au condenseur où il se liquéfie à haute pression (figure I.5).

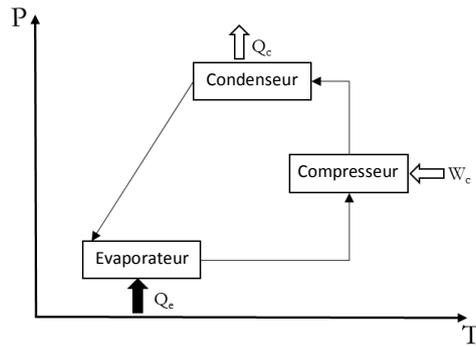


Figure I.5 – Diagramme d'une PAC mécanique, la flèche noire représente le flux thermique émanant de la chaleur fatale

Les PAC à absorption fonctionnent sur le même principe que les PAC mécaniques, mais le compresseur mécanique est remplacé par un compresseur thermique composé d'un absorbeur, d'un générateur et d'une pompe (figure I.6)

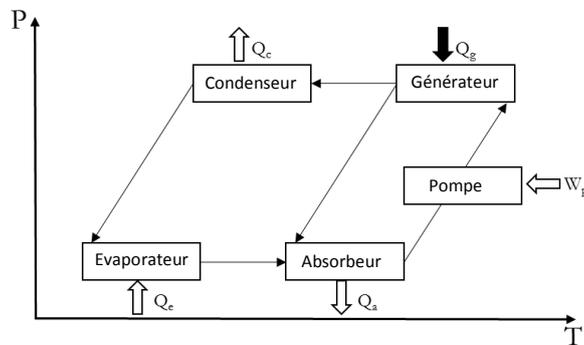


Figure I.6 – Diagramme d'une PAC à absorption

Dans le compresseur thermique, le fluide réfrigérant sortant de l'évaporateur est dilué, à basse pression, dans le solvant au niveau de l'absorbeur et restitue la chaleur associée au phénomène d'absorption (réaction exothermique). La solution formée est ensuite compressée et désorbée à haute pression dans le générateur, grâce à la source de chaleur fatale, libérant le gaz réfrigérant.

Les PAC mécaniques sont largement commercialisées et utilisées dans les secteurs du résidentiel, du tertiaire et de l'industrie. La puissance des unités disponibles sur le marché peut varier de quelques kilowatts à quelques centaines de kilowatts. Il y a dix ans de cela, les PAC étaient simplement des installations de réfrigération où les pressions étaient augmentées pour délivrer de la chaleur condensée à des températures comprises entre 35 et 50 °C [Kleefkens and Spoelstra, 2014]. Avec l'intérêt croissant porté à la récupération de la chaleur fatale, les récents développements opérés sur les PAC mécaniques ont porté sur l'augmentation de la température délivrée (> 100 °C). Pour parvenir à cet objectif, de nombreux efforts ont été réalisés pour améliorer l'efficacité énergétique du cycle thermodynamique grâce à l'utilisation de cycles à plusieurs étages, de nouveaux fluides réfrigérants et aux progrès réalisés sur le compresseur [Chua et al., 2010].

Récemment, Chamoun et al. ont validé expérimentalement une PAC mécanique basée sur un cycle fermé à compression de vapeur utilisant un nouveau compresseur à double vis [Chamoun et al., 2014], dans lequel le fluide caloporteur utilisé est de l'eau. Dans un banc expérimental, ce système sert à récupérer de la chaleur fatale à une température de 90 °C pour satisfaire une demande de chauffe à un plus haut niveau de température, atteignant une température de condensation de 145 °C et une

puissance moyenne de chauffe de 320 kW. Ce système atteint un coefficient de performance (COP) environ égal à 5. Un nouveau fluide de réfrigération appelé BY-4 a également été testé par Xiaohui et al. sur un simple cycle fermé à compression. La température maximale de sortie du condenseur est de 110 °C avec une pression maximale de 1,73 MPa. A cette température, la puissance de chauffe est de 122 kW pour un COP de 3,61 [Xiaohui et al., 2014].

Des systèmes à plusieurs étages existent également et utilisent plusieurs étages de compression, permettant d'augmenter le ratio global de compression et par conséquent la température entre l'évaporateur et le condenseur. Différentes configurations de cycle ont été étudiées numériquement par Kondou et Koyama pour atteindre une température de 160 °C avec une chaleur fatale d'une température de 80 °C. Les meilleures performances ont été atteintes avec un cycle à trois étages utilisant le R1234ze(Z) comme fluide réfrigérant. Cette configuration leur a permis d'atteindre un COP de 5,19 [Kondou and Koyama, 2015].

Une PAC à absorption est une solution efficace pour produire du chaud ou du froid grâce à de la chaleur fatale. Ces systèmes, disponibles dans le commerce avec différents niveaux de puissance (de quelques kW à quelques MW), utilisent la faculté de liquides ou de sels d'absorber la vapeur du fluide de travail. Le couple le plus connu pour les systèmes à absorption est le couple eau/bromure de lithium, où le bromure de lithium est l'absorbant et l'eau le fluide frigorigène [Iyoki et al., 1994]. Le couple eau/ammoniac est également utilisé dans les PAC à absorption. En 1999, la première PAC à absorption à échelle industrielle (5 MW) a été construite et utilisée dans une usine de fabrication de caoutchouc synthétique de l'entreprise Beijing Yanshan Petrochemical, basée en Chine. Le système à absorption récupère la chaleur fatale des vapeurs de décapage afin de chauffer de l'eau de 95 à 110 °C [Zhang et al., 2016a]. Ma et al. ont développé un modèle numérique et une étude expérimentale sur ce système à absorption. Les résultats numériques et expérimentaux ont montré que le COP du système est de 0,47 et que la consommation de vapeur par tonne de caoutchouc a été réduite de 2,53 tonnes à 1,04 tonne, présentant un retour sur investissement de 2 ans [Ma et al., 2003]. A la suite de cette étude, deux PAC à absorption de 7 MW chacune ont été construites pour répondre à cette demande.

1.4.c) Générateurs d'électricité

La production d'électricité à l'aide de chaleur fatale basse température est réalisée avec des technologies basées sur la thermoélectricité ou encore le cycle thermodynamique de Rankine.

- *Unités thermoélectriques*

Les unités thermoélectriques fonctionnent sur le même principe qu'un thermocouple dans lequel une différence de température entre les faces chaudes et froides du semi-conducteur produit un courant électrique. Ce phénomène est appelé effet Seebeck. Les unités thermoélectriques standards sont composées d'un grand nombre de thermocouples en parallèle permettant d'accroître la production de courant électrique. Une seule unité, présentant une largeur et une hauteur de 7,5 cm et une épaisseur de 0,5 cm peut fournir un courant de 20 à 50 W pour des sources de chaleur à des températures d'environ 200 °C, tandis que des unités en séries peuvent produire jusqu'à 1 kW d'électricité [Hi-Z Technology.INC].

Beaucoup d'applications de génération d'électricité par voie thermoélectrique existent dans le domaine automobile et utilisent les effluents gazeux à haute température comme source d'énergie [Liu et al., 2015]. Cependant, en considérant seulement les basses températures, le nombre d'études décroît. Ebrahimi et al. ont présenté la conversion en électricité de la chaleur fatale provenant des data centers. La face chaude est couplée à la chaleur fatale avec une température comprise entre 80 et 175 °C, et la face froide est couplée à l'air ambiant. Cependant, à cause de la faible efficacité des

modules thermoélectriques (entre 2 et 5 %), leur utilisation dans des data centers a du mal à se développer [Ebrahimi et al., 2014].

Finalement, la plupart des recherches ciblent l'augmentation du rendement des modules thermoélectriques afin d'obtenir une plus grande quantité d'électricité pour une quantité de chaleur identique. Par conséquent, des optimisations numériques des systèmes thermoélectriques ont été étudiées, dont principalement la composition de la cellule [André et al., 2009], la géométrie de la cellule [Jang and Tsai, 2013 ; Gou et al., 2010] et le flux alimentant la cellule [Amaral et al., 2014]

- *Cycle de Rankine*

Dans un cycle de Rankine, la source de chaleur est utilisée pour évaporer le fluide de travail qui alimente ensuite une turbine pour générer de l'électricité (figure 1.7). Le fluide de travail est ensuite refroidi et liquéfié avant de retourner à la source de chaleur servant d'évaporateur.

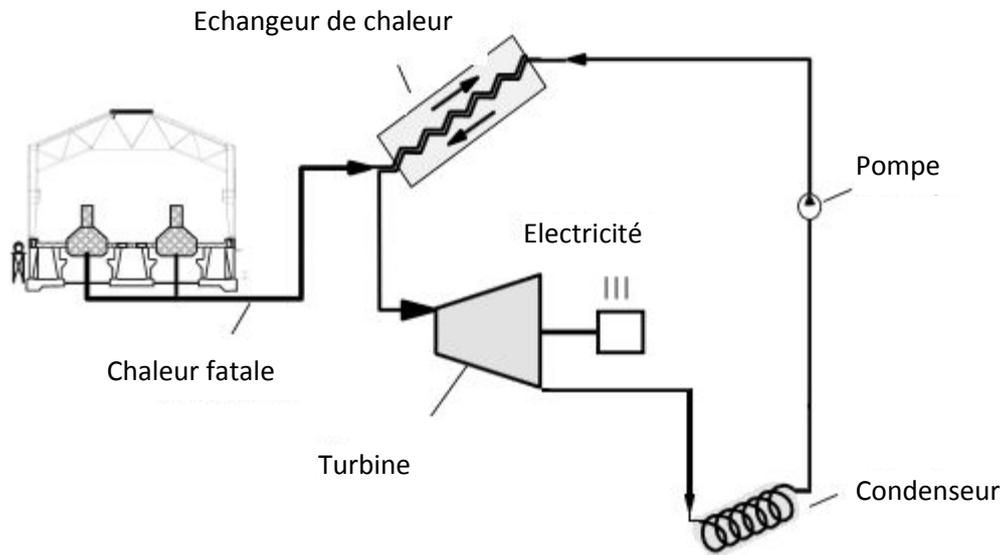


Figure 1.7 – Diagramme d'un cycle de Rankine. Adapté de [Ammar et al., 2012]

Le cycle de Rankine traditionnel utilise de l'eau comme fluide de travail et n'est pas adapté aux sources de chaleur en-dessous de 250 °C [Ammar et al., 2012 ; Nguyen et al., 2010], signifiant qu'il se situe en-dehors de notre intervalle d'étude (limité à la chaleur fatale basse température, inférieure à 200 °C).

Depuis plusieurs années, les recherches se sont intensifiées sur le cycle organique de Rankine (ORC), qui s'est imposé comme la principale technologie pour convertir la chaleur fatale basse température en électricité [Tchanche et al., 2011 ; Lecompte et al., 2015].

Le cycle organique de Rankine est un dérivé du cycle de Rankine traditionnel. Il utilise différents fluides de travail organiques comme le benzène, le toluène, le p-xylène, le R113 ou le R123 [Cataldo et al., 2014]. Pour Saleh et al., un ORC peut fonctionner entre 30 et 100 °C [Saleh et al., 2007], mais son principal inconvénient réside dans sa faible efficacité globale [Elsayed et al., 2013], comprise entre 5 et 9 % [Madhawa et al., 2007]. Ainsi, plusieurs améliorations ont été proposées pour une utilisation plus efficace de la chaleur fatale basse température. Braimakis et al. ont étudié de nouvelles alternatives aux ORC comme les cycles supercritiques et l'utilisation de mélanges binaires zéotropiques [Braumakis et al., 2015].

Gutierrez-Arriaga et al. ont proposé une approche systématique pour coupler un ORC à un procédé industriel [Gutierrez-Arriaga et al., 2015]. Leur approche considère les objectifs d'intégration

énergétiques (chauffe, chaleur fatale qui peut être couplée à l'ORC, liquide de refroidissement utilisant de l'eau et réfrigération) et optimise les conditions opératoires relatives à l'ORC pour obtenir un profit maximal. Les résultats de l'étude de cas ont montré que l'intégration de l'ORC dans le procédé industriel entraîne une réduction des coûts de fonctionnement causée par la production d'électricité.

Peris et al. ont également mené une étude expérimentale sur un ORC intégré à une industrie de céramique afin de transformer en électricité la chaleur fatale du procédé à une température de 150 °C. Les performances de l'ORC ont été caractérisées expérimentalement dans un banc d'essais, avec l'atteinte d'une efficacité électrique maximale de 12,5 % et un temps de retour sur investissement légèrement supérieur à quatre ans [Peris et al., 2015].

1.4.d) Stockage d'énergie thermique

Comme cela a été abordé précédemment, une grande quantité d'énergie est rejetée par les procédés industriels à bas niveau de température. Afin d'améliorer l'efficacité énergétique globale de ces procédés, il est possible de réutiliser la chaleur fatale à l'aide des systèmes décrits plus tôt (échangeurs de chaleur, pompes à chaleur, ORC, unités thermoélectriques). Cependant, dans de nombreux procédés industriels, il existe un décalage temporel entre l'étape du procédé à laquelle l'énergie thermique est rejetée et l'étape du procédé à laquelle l'énergie pourrait être réutilisée. La mise en place d'un stockage thermique dans ce type de procédé est alors indispensable pour permettre de la valorisation de la chaleur perdue.

Le stockage d'énergie thermique, dont les détails seront présentés dans la partie 2, pourrait ainsi permettre la récupération des rejets de chaleur des procédés industriels qui opèrent de façon intermittente. Cette technologie est l'objet du projet STEEP qui sera présenté dans la suite de ce chapitre.

1.5. Présentation du projet STEEP dédié au stockage thermique

STEEP est l'acronyme de Stockage Thermique pour l'Eco-Efficacité des Procédés. Ce projet s'articule autour de la récupération de la chaleur fatale basse température (< 200 °C) à l'aide d'un système de stockage thermique basé sur l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP).

1.5.a) Le consortium du projet STEEP

Le projet STEEP, d'une durée de 42 mois, financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) et coordonné par le LaTEP (Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés), est composé de trois entreprises, EDF, CIAT et CRISTOPIA et de deux laboratoires de recherche, l'IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence) et le LaTEP. La synergie opérée par les diverses compétences des membres du consortium a pour objectif de casser les verrous scientifiques et de proposer un système de stockage efficace et pérenne.



EDF, leader français de la production et de la distribution d'électricité, participe au projet en s'appuyant sur ses compétences en recherche et développement et plus précisément sur l'expertise de son département EPI (Eco-efficacité et Procédés Industriels). Les missions principales de ce département sont de contribuer aux offres d'efficacité énergétique développées pour le secteur industriel et de développer des technologies énergétiquement efficaces et à basses émissions de CO₂.



Le cœur d'activités du Groupe CIAT est la maîtrise du chaud et du froid dans une démarche de développement durable. A cet effet, le groupe conçoit, fabrique et commercialise des solutions visant à assurer le confort thermique et la qualité de l'air tout en optimisant la consommation énergétique pour les marchés du bâtiment résidentiel et tertiaire, de la santé et de l'industrie. Avec près de 80 ans d'existence, le groupe a développé un savoir-faire reconnu dans le domaine des systèmes thermodynamiques de production de chaleur et de froid, les systèmes de traitement de l'air (CTA) et de distribution de confort en zone de vie.



CRISTOPIA conçoit, fabrique et vend des systèmes de stockage d'énergie thermique pour la climatisation et la réfrigération industrielle. L'expertise de CRISTOPIA porte sur les systèmes de stockage d'énergie thermique par Matériaux à Changements de Phase (MCP), mais aussi sur l'intégration de ces systèmes dans une boucle hydraulique avec analyse des modes de fonctionnement afin de réguler et piloter la production et le stockage. Pour ce projet, CRISTOPIA apportera son expérience dans l'encapsulation des MCP, la conception de leur mode de stockage et leur intégration dans les procédés industriels.



Dans le cadre du projet, le laboratoire IM2NP est représenté par deux physico-chimistes appartenant au Département matériaux de l'UMR 7334 (CNRS, Université de Toulon, Université Aix-Marseille). L'IM2NP apportera son expertise sur le comportement des MCP, notamment grâce à la mise en place d'un nouveau calorimètre de grande taille, dit XL, afin de caractériser les MCP dans des conditions d'utilisation industrielle.



Le LaTEP est une équipe d'accueil (EA1932) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour qui a historiquement axé une partie de ses recherches sur l'énergie et ses transformations. Il œuvre pour une utilisation plus rationnelle de l'énergie (production, consommation, stockage, énergies renouvelables...).

1.5.b) Objectifs et enjeux du projet STEEP

Ce projet de recherche a pour objectifs de développer et de mettre au point un système de stockage de chaleur fatale par MCP solide-liquide pour deux gammes de températures distinctes :

- l'énergie thermique récupérée à une température comprise entre 70 et 85 °C permettra d'alimenter des réseaux de chaleur dans le but de chauffer des maisons ou des ballons d'eau chaude sanitaire.
- entre 120 et 155 °C, l'énergie thermique récupérée, servira en interne, au sein même de l'industrie, pour le chauffage de procédés déjà existants.

Ce projet s'articule autour de différentes tâches, présentées sur la figure I.8 que sont, l'étude des rejets thermique (Tâche 1), la sélection et l'amélioration des MCP (Tâche 2), jusqu'à leur mise en œuvre dans un pilote de laboratoire (Tâche 3), puis un démonstrateur (Tâche 4), ainsi que l'évaluation numérique des performances d'un procédé intégrant un module de stockage par MCP (Tâches 5 et 6).

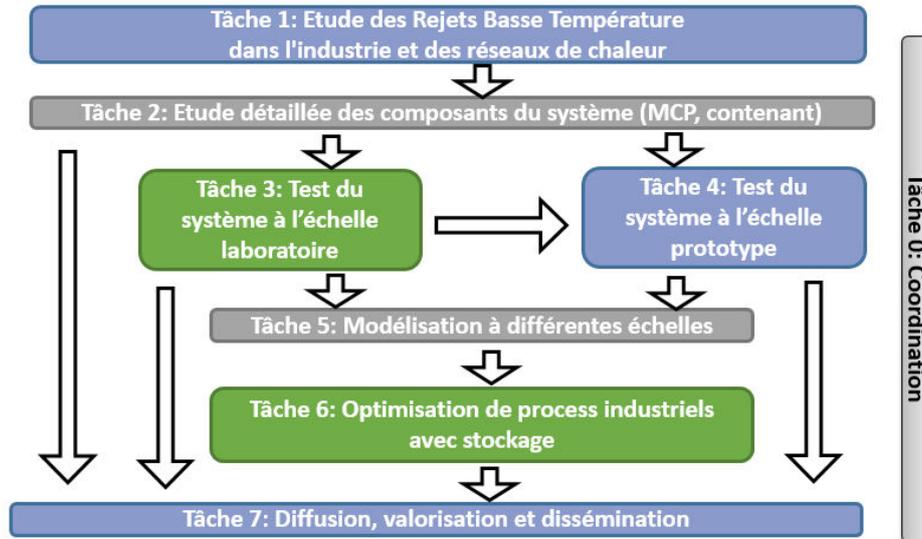


Figure 1.8 : Organigramme technique du projet STEEP

En démontrant la faisabilité technique et économique d'un système de stockage utilisant un MCP solide-liquide adapté à la valorisation de la chaleur fatale, le projet STEEP couvre plusieurs objectifs. Le premier d'entre eux est relatif aux économies d'énergies qui pourraient être obtenues au moyen d'une récupération des rejets thermiques industriels plus efficace, qui permettrait à la fois de réduire la demande de puissance et d'augmenter l'efficacité énergétique globale des procédés industriels. Bien que l'ajout d'un stockage engendrerait un coût supplémentaire, celui-ci serait rentabilisé par les économies d'énergies réalisées sur le long terme ; économies pouvant par ailleurs être bonifiées par l'utilisation des plages tarifaires heures creuses/heures pleines, rendues possibles par cette fonctionnalité de stockage.

Le deuxième objectif du projet concerne la réduction de la consommation en période de pointe (l'effacement de consommation électrique). Le stockage de l'énergie thermique dans des procédés industriels permettrait le lissage des courbes de charges par réduction de la puissance maximale appelée (i.e. peak shaving) sur les réseaux électriques et les réseaux de chaleur, et aurait pour conséquence de limiter le recours aux moyens de pointes fortement carbonés.

Le troisième objectif découle des deux premiers : l'économie d'énergie, qui plus est en période de pointe, permettrait une réduction des émissions de gaz à effets de serre.

1.6. Objectifs de la thèse

Les objectifs de la thèse sont étroitement liés aux attentes du projet STEEP, avec pour finalité la mise en place d'un stockage par MCP solide-liquide de la chaleur fatale industrielle dans les deux gammes de température citées précédemment, i.e. 70-85 °C et 120-155 °C.

La suite de ce chapitre propose un état de l'art sur le stockage thermique. Les différentes technologies existantes y seront exposées, développées puis comparées. Les critères de sélection des MCP seront détaillés puis les différentes techniques de caractérisation permettant d'obtenir leurs propriétés thermo-physiques seront présentées. Les principales méthodes d'encapsulation du MCP seront aussi abordées. Ensuite, une description des études numériques réalisées dans ce domaine sera faite, puis ce chapitre se terminera sur l'utilisation du stockage latent avec un tour d'horizon des études qui ont été menées pour stocker et valoriser la chaleur fatale industrielle.

La première partie du travail de thèse, recensée dans le Chapitre II, a pour objectif la sélection des MCP qui seront utilisés dans la suite du projet : au minimum un MCP dans la gamme 70-85 °C et un autre dans la gamme 120-155 °C. Ce travail sera réalisé en partant d'une synthèse bibliographique des matériaux répertoriés dans la littérature pour ces deux gammes de température. Des critères de sélection seront choisis et appliqués, afin de réduire la liste des candidats potentiels. Des études de caractérisation des MCP de grade laboratoire seront effectuées à l'aide de méthodes calorimétriques, afin de ne retenir que le meilleur de chaque gamme de température.

Le Chapitre III sera dédié à la caractérisation des MCP de grade industriel, préalablement sélectionnés. L'étude de ce grade de matériau est une étape prépondérante en vue de notre application car certains matériaux présentent de grandes disparités entre le grade laboratoire et le grade industriel. Une analyse de vieillissement sera réalisée afin d'extrapoler sa durée de vie. Enfin, une étude de compatibilité et de corrosion entre le MCP et les matériaux constitutifs du système dans lequel il sera inséré permettra de conclure notre analyse.

Conformément à la logique du projet, la poursuite de l'étude consistera à intégrer le MCP choisi au sein d'un banc expérimental à échelle laboratoire. Ainsi, dans le Chapitre IV, les objectifs inhérents au banc d'essais seront abordés. Banc d'essais qu'il a fallu penser, dimensionner et concevoir pour qu'il puisse répondre aux nombreuses attentes du projet. Composé de deux organes pouvant accueillir le MCP, un échangeur multitubulaire et une cuve, il sera détaillé afin de permettre une meilleure compréhension des différents essais qui y seront effectués. Ces essais permettront de tester le comportement thermique du matériau lors des phases de stockage et de déstockage. Des études paramétriques seront réalisées en faisant varier le débit de fluide caloporteur, les températures opératoires ou encore les vitesses de chauffe et de refroidissement.

Pour conclure, le Chapitre V sera dédié à la modélisation du système de stockage. La première étape consistera à simuler le comportement du banc d'essais afin de comparer les résultats fournis par le modèle et ceux fournis expérimentalement. Cette comparaison permettra de valider le modèle. Une fois validé, des études seront réalisées afin d'analyser l'influence de certains paramètres sur les performances du stockage.

2 - Etat de l'art

Comme mentionné dans la partie introductive, le stockage d'énergie permet une adaptation dans le temps entre la production de l'énergie et son utilisation. Le stockage d'énergie thermique est réalisé par le transfert d'énergie au sein d'un système incluant un matériau dit de stockage. Ce stockage peut être réalisé sous trois formes : le stockage par énergie sensible lorsque la quantité de chaleur échangée s'effectue sans transition de phase du matériau ; le stockage par énergie latente lorsque l'échange d'énergie entraîne un changement de phase du matériau ; et enfin le stockage thermochimique réalisé grâce à l'énergie échangée lors d'une réaction chimique réversible.

2.1. Les différents types de stockages thermiques

2.1.a) Stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible est basé sur la variation d'enthalpie causée par un changement de température d'un matériau inerte, le plus souvent liquide ou solide. La quantité d'énergie mise en jeu pour chauffer à pression constante de la température T_1 à la température T_2 un matériau de masse m et de capacité calorifique massique c_p , est donnée par la relation :

$$E_{sensible} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p(T) \cdot dT \quad (Eq. I-1)$$

Si la variation de la capacité calorifique est négligeable sur l'intervalle de température considéré, l'équation I-1 devient (Eq. I-2) :

$$E_{sensible} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (Eq. I-2)$$

La sélection des matériaux pour réaliser un stockage sensible dépend de facteurs tels que le niveau de température de l'application visée, la valeur de la capacité calorifique, le volume et la masse de matériau nécessaires s'il y a des contraintes d'espace (les matériaux les plus denses stockeront une plus grande quantité d'énergie que les matériaux les moins denses) et le coût [Fernandez et al., 2010].

Pour des températures inférieures à 100 °C, l'eau est le matériau le plus largement utilisé, notamment grâce à sa grande capacité calorifique (à 20 °C, 4,18 kJ.kg⁻¹.K⁻¹). Sa plage d'utilisation convient ainsi particulièrement aux applications domestiques comme le chauffage ou encore l'eau chaude sanitaire. L'eau peut être mise en œuvre dans des systèmes de grandes capacités tels que les réservoirs souterrains dans des aquifères naturels, nommés ATES pour Aquifer Thermal Energy Storage, qui sont souvent utilisés. Par exemple, l'ATES de Neubrandenburger en Allemagne met en œuvre une puissance de stockage de 4 MW à une température comprise entre 60 et 80 °C et alimente une centrale de cogénération [GTN, 2004]. Comme c'est le cas pour l'ATES précité, ce type de stockage sensible de grande capacité est généralement utilisé pour du stockage saisonnier.

Pour des températures plus élevées pour lesquelles l'eau ne peut être liquide que sous pression contrôlée, d'autres matériaux sont utilisés. En phase liquide, les huiles organiques [Ashmore et al., 2013 ; Ashmore, 2016] ou les sels fondus [Ushak et al., 2015 ; Yan et al., 2016] sont généralement employés, tandis que le béton [Niyas et al., 2015 ; Ayyapan et al., 2016] ou les céramiques réfractaires [Yang et al., 2014 ; Meffre et al., 2015] le sont principalement en phase solide.

2.1.b) Stockage par chaleur latente

Si lorsqu'il est chauffé un matériau change de phase à une certaine température, alors une certaine quantité d'énergie est absorbée lors de ce processus de changement de phase. Cette énergie

absorbée est appelée chaleur latente. En réalisant le procédé inverse, l'énergie est déstockée quand, à la température de changement d'état, le matériau refroidi retourne à l'état d'origine [Zalba et al., 2003]. Ce type de matériau de stockage est connu sous le nom de Matériau à Changement de Phase (MCP) et constitue la base du stockage par chaleur latente.

L'énergie mise en jeu lors du changement de phase d'un matériau de masse m est donnée par la relation suivante :

$$E_{latent} = m.L \quad (Eq. I-3)$$

Avec L la variation d'enthalpie massique lors du changement de phase.

Les transformations solide-liquide, liquide-gaz, solide-gaz ou encore solide-solide peuvent avoir lieu. Ces changements de phase du matériau se déroulent, pour les corps purs, à température constante. Pour la plupart des matériaux, l'énergie échangée est importante si on la compare à celle échangée par chaleur sensible. Par exemple, pour l'eau, la quantité d'énergie mise en jeu lors de la fusion de 1 kilogramme de glace à 0 °C est équivalente à l'énergie nécessaire pour porter la température de 1 kilogramme d'eau liquide de 0 à 83 °C.

La plupart des transitions liquide-gaz et solide-gaz, bien qu'intéressantes en termes énergétiques, demandent des volumes imposants du fait de l'expansion volumique lors de la vaporisation du matériau. A cela s'ajoutent des contraintes considérables au niveau des pressions mises en jeu [Regin et al., 2007 ; Kuta and Wojcik, 2015].

La transition solide-solide, quant à elle, se développe depuis quelques années car elle présente des avantages certains : expansion volumique quasi inexistante, pas de génération de liquide ou de gaz [Cardenas and Leon, 2013]. Cependant, les MCP à transition de phase solide-solide proposent généralement des vitesses de transformation relativement lentes et des chaleurs latentes souvent trop faibles [Kuta and Wojcik, 2015].

La transition solide-liquide est finalement celle qui présente les meilleures propriétés pour le stockage d'énergie. Même si l'énergie mise en jeu lors de la fusion est moindre que celle mise en jeu lors de l'évaporation, les contraintes de pression sont nettement moins importantes avec une expansion volumique limitée lors du changement de phase et inférieure à 10 % [Sharma et al., 2007].

2.1.c) Stockage thermochimique

Le stockage thermochimique repose sur l'utilisation d'une réaction chimique endothermique réversible (Eq. I-4) :



Le processus mis en jeu lors de ce stockage est plus complexe que pour les précédents, avec une séparation des produits lors du stockage et une mise en contact des réactants lors du déstockage. Les matériaux les plus utilisés sont les sels hydratés dans lesquels l'énergie thermique est stockée en déshydratant le sel et stockant le sel séché et l'eau séparément [Trausel et al., 2014]. Comme l'énergie est stockée par un processus de réaction chimique, les produits peuvent être stockés à température ambiante et il n'y a pas de perte thermique. Ainsi, grâce à ces avantages, le stockage thermochimique a particulièrement été étudié pour le stockage inter-saisonnier, permettant de stocker l'énergie l'été pour la restituer l'hiver [Bales et al., 2008].

Cependant, pour que le processus soit complètement réversible la réaction doit être totale. Or, aujourd'hui encore, des progrès doivent être réalisés pour rendre possible cette parfaite irréversibilité

[Wentworth and Chen, 1976 ; Felderhoff et al., 2013]. Même si l'application du stockage de l'énergie thermique par voie thermochimique pour le chauffage et le refroidissement des bâtiments à l'aide de l'énergie solaire présente un potentiel remarquable, les essais sur les systèmes thermochimiques se déroulent encore principalement à échelle laboratoire [Lahmidi et al., 2006 ; Michel et al., 2014]. Si quelques études expérimentales ont émergé à l'échelle pilote [Mauran et al., 2008], le degré de maturité de la technologie thermochimique apparaît bien en-deçà des technologies de stockage par voie sensible et latente et ne permet pas encore de l'envisager dans une installation de stockage à échelle industrielle [Niedermeier et al., 2016].

2.1.d) Comparaison des différents types de stockage

L'énergie thermique peut être stockée dans une plage de température allant de -40 °C à plus de 1400 °C sous forme de chaleur sensible, chaleur latente ou encore d'énergie thermochimique [Hasnain, 1998a ; Prieto et al., 2016].

Le stockage par chaleur sensible a déjà atteint un degré de maturité élevé avec bon nombre d'applications industrielles et résidentielles déjà existantes. Cependant, ce type de stockage offre une capacité de stockage qui est limitée par la capacité calorifique du matériau de stockage relativement faible. Les MCP, quant à eux, peuvent offrir une plus grande capacité de stockage, qui est associée avec la variation d'enthalpie lors du changement de phase. De plus, ils offrent un déstockage de l'énergie à une température ciblée grâce à un processus de changement de phase se déroulant à température constante, dans le cas des corps purs. Du fait d'enthalpies de réactions relativement importantes, le stockage thermochimique offre des capacités de stockage encore plus grandes. Pour un même volume de stockage, les matériaux thermochimiques ont une densité de stockage huit fois supérieure aux matériaux de stockage sensible et deux fois supérieure aux matériaux de stockage latent [Aydin et al., 2015]. En effet, cette densité volumique est comprise entre 15 et 60 kWh.m⁻³ dans le cas des stockages par chaleur sensible, entre 50 et 150 kWh.m⁻³ pour le stockage par chaleur latente et entre 100 et 500 kWh.m⁻³ pour le stockage par voie thermochimique [Pardo, 2013]. Cependant, le stockage thermochimique se situe à un stade de maturité trop faible. Du fait de sa complexité de mise en œuvre, ainsi que des problèmes de transfert thermique et de stabilité dans le temps, cette technologie semble loin de franchir le cap d'une application industrielle [Andre et al., 2016].¹

Le tableau I-1 présente une comparaison des différents types de stockage thermique.

Tableau I-1: Comparaison des différents types de stockage thermique. Adapté de [Pardo et al., 2014 ; Prieto et al., 2016]

Types de stockage	Sensible	Latent	Thermochimique
Enthalpie volumique (kWh.m ⁻³)	15 à 60	50 à 150	100 à 500
Maturité	Echelle industrielle	Echelle pilote	Echelle laboratoire
Période de stockage	Limitée (pertes thermiques)	Limitée (pertes thermiques)	Théoriquement illimitée
Technologie	Simple	Moyenne	Complexe
Inconvénients	Pertes thermiques. Volume important	Pertes thermiques	Complexité de mise en œuvre à échelle industrielle

A travers ce tableau de synthèse, il est possible de constater que le stockage latent est le stockage qui présente le plus d'aptitudes à être utilisé dans le cadre de la valorisation de la chaleur fatale. Il présente une variation d'enthalpie volumique bien plus intéressante que celle du stockage sensible, et son degré de maturité offre une meilleure visibilité quant à son utilisation à moyen terme au sein de procédés industriels que le stockage thermochimique.

2.2. Systèmes de stockages latents : des premiers pas à la valorisation de la chaleur fatale

La technologie utilisant les MCP pour le stockage thermique de l'énergie a été proposée par Maria Telkes dès les années 1960. L'objectif était de stocker l'énergie solaire dans un sel hydraté, en le faisant fondre le jour et en récupérant cette énergie en soirée lors de la cristallisation du matériau [Lane, 1983].

Depuis, l'idée s'est imposée dans beaucoup de domaines [Zalba et al., 2003 ; Dumas et al., 2004 ; Mehling and Cabeza, 2008] que l'on peut classer suivant le niveau de température de fusion des MCP : l'industrie du froid pour des températures allant de -33 °C à 27 °C [Saito, 2002 ; CRISTOPIA ; Hasnain, 1998b], l'habitat pour des températures comprises entre 18 et 38 °C [Khudair and Farid, 2004 ; Tyagi and Buddhi, 2007 ; Hawes et al., 1993 ; Neeper, 2000 ; Hasnain, 1998a], les applications d'eau chaude sanitaire pour des températures avoisinant 70 °C [Haillot, 2009 ; Frazzica et al., 2016], ou pour des températures supérieures à 300 °C comme celles rencontrées dans les centrales solaires thermodynamiques [Liu et al., 2012].

Les applications industrielles de MCP se sont récemment diversifiées dans de nouveaux secteurs tels que le textile, l'électronique ou encore l'habitat. Par exemple, dans le domaine du textile, la société Outlast® développe des vêtements intégrant ces matériaux sous forme micro-encapsulée [Outlast, 2016]. De tels textiles protègent le corps des variations de température extérieure. Une autre application concerne la régulation de la température de composants électroniques. La société Chromerics® a ainsi développé une gamme complète d'interfaces thermiques incluant des MCP, s'adaptant à différents types de composants électroniques tels que les microprocesseurs et les convertisseurs de tension [Chromerics]. Ces interfaces ont pour rôle de maintenir les composants de puissance à leur température de fonctionnement. La société Rubitherm® est elle aussi impliquée sur le marché et développe des applications diverses telles que des planchers chauffants, des bouillottes ou encore des poches isothermes pour le transport du sang [Rubitherm, 2016].

La société CRISTOPIA®, une filiale du groupe CIAT®, partenaire du projet, propose une solution industrielle pour les applications de réfrigération basée sur des nodules de stockage à base de MCP macro-encapsulés et placés dans une cuve [CRISTOPIA, 2016]. Le stockage a lieu la nuit lorsque les besoins sont faibles (énergie moins chère et meilleur fonctionnement des groupes de compression), et l'énergie est restituée la journée dès que la demande présente des pics de consommation.

L'utilisation des MCP pour des températures positives et inférieures à 200 °C est pour l'instant peu répandue dans le domaine industriel. Et pourtant, comme cela a été évoqué dans la partie introductive, un excédant important de chaleur sous forme de fumée, vapeur ou effluent liquide est rejeté par de nombreux procédés industriels (En France, 51 TWh pour des températures supérieures à 100 °C, soit 16 % de la consommation industrielle [ADEME, 2015b]). La valorisation de cette chaleur fatale est donc essentielle.

Une preuve de l'intérêt de travailler à cette valorisation est l'acceptation par l'Etat français en septembre 2012 du projet VALENTIN (VALorisation ENergétique des rejets Thermiques INdustriels), déposé en réponse à l'appel à projets « projet de recherche structurant des pôles de compétitivité ». VALENTIN a pour ambition de développer une filière technologique française de valorisation énergétique, interne ou externe aux entreprises, des rejets thermiques industriels liquides ou gazeux ayant une température comprise entre la température ambiante et 200 °C. L'objectif de ce projet est d'étudier les nouvelles voies et technologies de récupération et de valorisation thermique et électrique

des énergies fatales. Sur la même thématique, le projet de recherche et développement (R&D) ALTERECO [ALTERECO, 2011], visant à mettre au point des techniques permettant de valoriser les rejets d'effluents à basses températures, a permis de démontrer que la valorisation énergétique des rejets à bas niveaux thermiques représente un gisement énorme et accessible grâce à l'utilisation de technologies innovantes.

Ce potentiel n'a pas échappé aux chercheurs du monde entier qui s'intéressent de plus en plus à la valorisation de la chaleur fatale à l'aide de stockage thermique, comme illustré sur la figure I-9. Cette figure présente l'évolution biannuelle du nombre de publications recensées par le moteur de recherche SCOPUS lors d'une recherche avec les mots clés : « waste heat » et « thermal storage » ainsi qu'avec les mots clés « waste heat » et « PCM ».

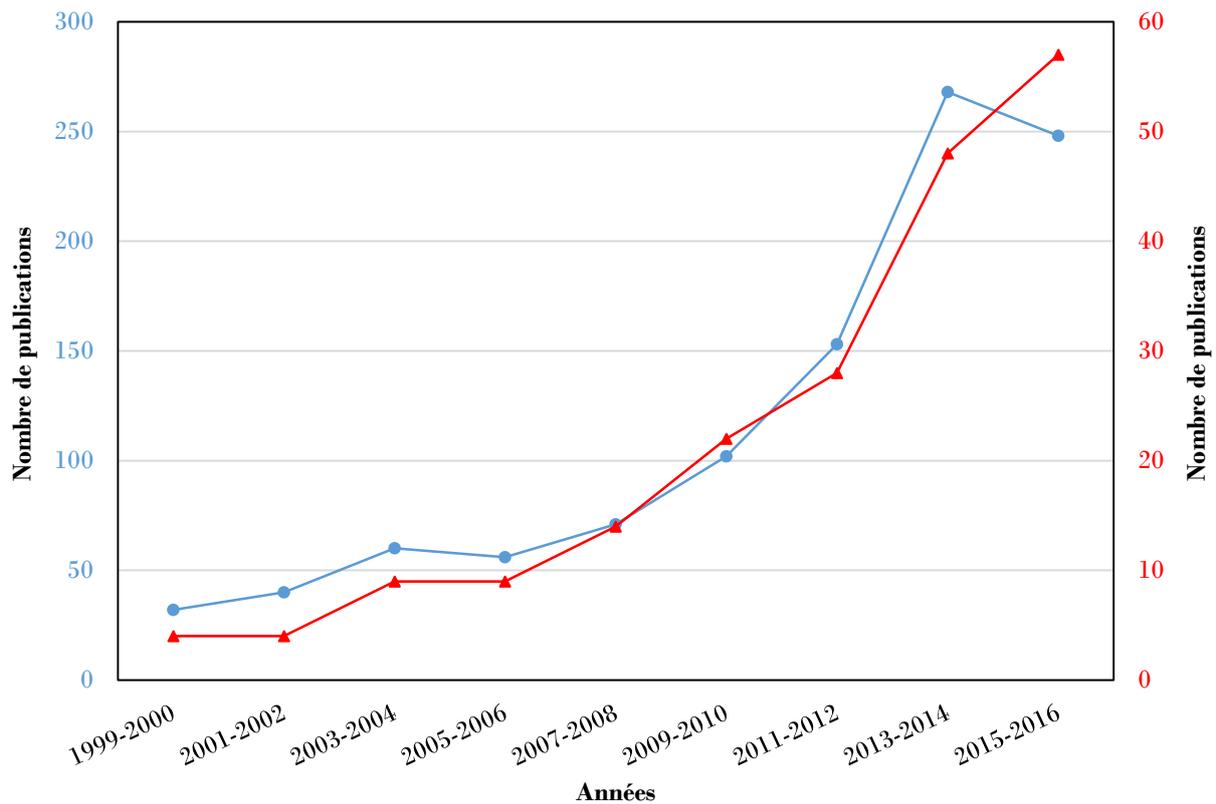


Figure I-9 : Evolution du nombre de publications recensées par SCOPUS entre 1999 et 2016, par période de deux ans, relatives au stockage de la chaleur fatale avec les mots clés : ● « waste heat » et « thermal storage » ; ▲ « waste heat » et « PCM »

L'intérêt porté au stockage thermique par MCP dédié à la récupération de chaleur fatale s'est intensifié depuis les dix dernières années. Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse s'insère donc dans cette démarche de valoriser les flux thermiques industriels actuellement perdus en mettant au point un système de stockage latent couplé à un procédé industriel rejetant de la chaleur fatale.

Ce travail repose sur trois axes principaux à savoir :

- la détermination d'un MCP adapté au stockage thermique dans nos gammes de températures, i.e. entre 70 et 85 °C et entre 120 et 155 °C ;
- l'étude des performances des MCP sélectionnés dans un banc expérimental à échelle pilote ;
- la modélisation numérique des performances énergétiques de l'installation de stockage expérimentale.

Ces axes sont présentés dans les trois parties suivantes dans lesquelles sont recensées les publications les plus pertinentes.

2.3. Sélection de MCP dédiés au stockage thermique dans les gammes de température 70-85 °C et 120-155 °C

Depuis la publication de référence de Lane en 1983 qui liste plus de 20 000 substances pouvant potentiellement être utilisée comme MCP, plusieurs auteurs ont approfondi le sujet de la sélection du matériau de stockage le plus adéquat :

- Abhat et al. ont réalisé une revue de littérature sur les substances potentiellement utilisables en tant que MCP solide-liquide avec 42 matériaux recensés entre 0 et 120 °C [Abhat, 1983] ;
- Garg et al. ont résumé les principes généraux du stockage d'énergie solaire et des techniques permettant de la stocker [Garg et al., 1985] ;
- Hasnain a synthétisé les avantages et les inconvénients des différentes familles de MCP mentionnées dans la bibliographie pour les applications de chauffage et d'eau chaude sanitaire [Hasnain et al., 1998a] ;
- Dincer et Rosen ont listé les différents critères de sélections (thermodynamiques, chimiques, cinétiques, techniques, économiques) auxquels doivent répondre les MCP afin d'être utilisés dans un système de stockage thermique [Dincer and Rosen, 2002] ;
- Zalba et al. ont effectué une revue de littérature recensant 150 substances pouvant être utilisées en tant que potentiels MCP entre 0 et 897 °C, mais aussi 45 MCP déjà disponibles sur le marché entre -33 °C et 112 °C [Zalba et al., 2003] ;
- Farid et al. ont réalisé une revue de littérature relative au stockage thermique latent en se focalisant sur trois aspects principaux : les MCP, leur encapsulation et les applications visées [Farid et al., 2004].

Il existe donc une multitude de candidats pouvant remplir le rôle de MCP pour le stockage d'énergie, cependant, de nombreux critères, qu'ils soient économiques, environnementaux, thermiques, chimiques ou physiques, en fonction de l'application visée, vont permettre de réduire cette palette de MCP utilisables pour ne sélectionner que le(s) plus adapté(s).

2.3.a) Critères de sélection

- *Température de fusion*

La température de fusion est un paramètre essentiel lorsque le MCP est utilisé dans une application industrielle précise. Il faut impérativement que la température de transition de phase concorde avec la température de fonctionnement du système, sous peine de ne pas utiliser le changement de phase du matériau et donc de travailler uniquement en sensible. La détermination préalable de la température de fonctionnement du système s'avère donc déterminante.

- *Chaleur latente de fusion*

La chaleur latente, qui représente la quantité d'énergie mise en jeu lors du changement de phase, est également un paramètre important car il va conditionner la performance globale du système de stockage. Cette propriété est à relier directement à la masse volumique du matériau. En effet, plus un matériau sera dense et plus la quantité d'énergie stockée par unité de volume sera importante, ce qui permettra de réduire l'encombrement du système de stockage.

Cependant, d'autres propriétés thermo-physiques sont essentielles dans le milieu industriel pour assurer les performances du stockage lorsque les durées de charge et de décharge sont limitées.

- *Conductivité thermique*

Pour des applications industrielles, la puissance de stockage est une donnée essentielle pour charger efficacement et en un temps réduit la chaleur rejetée par le process industriel. Ainsi, une bonne conductivité thermique du MCP engendrera une accélération des transferts thermiques, ce qui permettra d'accroître les vitesses de stockage et de déstockage par augmentation de la puissance échangée [Velraj et al., 1999 ; Agyenim et al., 2010]. La revue de littérature proposée par Agyenim et al. illustre les différentes techniques imaginées par la communauté scientifique afin d'améliorer la conductivité thermique des MCP : utilisation de différentes configurations de tubes à ailettes, insertion de particules de graphite ou d'armatures métalliques dans le MCP, agitation mécanique à l'aide de bulles de vapeur d'eau ou micro-encapsulation du MCP. Velraj et al. ont étudié expérimentalement puis comparé l'amélioration de la conductivité thermique d'une paraffine selon trois techniques que sont l'utilisation de tubes à ailettes, l'insertion d'une matrice métallique dans le MCP et l'agitation mécanique avec des bulles de vapeur d'eau. Le temps de cristallisation de la paraffine a été réduit d'un facteur quatre avec les tubes à ailettes et d'un facteur neuf avec la matrice métallique. Il faut cependant noter que la réduction du temps de cristallisation est couplée à une diminution de respectivement 7 % et 20 % de l'énergie stockée, causée par la présence des métaux qui engendrent une diminution de la quantité de MCP. Les résultats avec les bulles de vapeur d'eau montrent une accélération du processus de fusion grâce à l'augmentation des phénomènes convectifs dans la phase liquide, mais également une décélération du processus de cristallisation car l'agitation des bulles réduit les transferts conductifs car la vapeur d'eau présente une faible conductivité thermique.

- *Surfusion*

Contrairement à la fusion qui s'amorce presque toujours à la même température, la cristallisation, quant à elle, présente souvent des retards à la nucléation, entraînant une surfusion du liquide [Lane, 1992]. En d'autres termes, il s'agit de la différence entre la température de fusion du matériau et la température à laquelle il va cristalliser. Cet état, dit métastable, peut être rompu par action mécanique (onde, choc) ou lors de l'atteinte de la température de nucléation à laquelle le premier germe de solide apparaît. La réduction de la surfusion est nécessaire pour que la chaleur soit restituée à la même température que lors du stockage. L'absence de cristallisation aurait en effet pour conséquence d'empêcher de tirer parti de la chaleur latente du MCP. Bédécarrats a montré, lors d'études statistiques, qu'un même échantillon subissant plusieurs cycles de fusion/cristallisation, ne cristallise pas toujours à la même température, soulignant le phénomène stochastique de la cristallisation [Bédécarrats, 1993]. De plus, le volume du récipient contenant le MCP a une grande influence sur le degré de surfusion. En effet, Dumas a démontré que plus le volume de l'échantillon refroidi est petit, plus le degré de surfusion est grand [Dumas, 1976].

- *Sécurité et environnement*

Dans le cadre d'une utilisation industrielle, les quantités de MCP mises en jeu sont importantes. Ainsi, il est primordial de s'assurer que le matériau utilisé ne présente aucun danger potentiel, tant pour l'Homme que pour l'environnement, sur lequel l'impact écologique doit être le plus faible possible.

- *Stabilité au cyclage thermique*

Le cyclage thermique dans une installation de stockage correspond aux cycles successifs de fusion et de cristallisation du matériau lors des phases de stockage et de déstockage de l'énergie. La

conservation des caractéristiques thermique du système tout au long de sa durée de vie est essentielle. Ces caractéristiques sont majoritairement dépendantes du MCP qui va subir des cycles de transformation quotidiennement et doit conserver ses propriétés thermo-physiques. Pour cela, il ne doit pas être soumis aux phénomènes de dégradation thermique, d'oxydation ou encore de ségrégation dans le cas des MCP composés.

- **Encapsulation et stabilité chimique**

Dans un système de stockage thermique, le MCP est en contact avec le matériau constituant l'enceinte de confinement. Selon les niveaux de température, ce matériau peut être des composés plastiques, du béton, de l'acier, de l'aluminium, etc. Il faut donc s'assurer de la compatibilité du MCP retenu avec la matière qui composera son encapsulation, et que la corrosion entraînée avec ladite matière est réduite.

- **Coûts et disponibilité**

La finalité industrielle du projet STEEP nécessite une disponibilité à grande échelle du matériau de stockage. De plus, au vu des quantités mises en jeu, un coût jugé acceptable par l'industriel doit être atteint afin d'obtenir une rentabilité rapide. Des durées de retour sur investissement trop importantes auraient pour conséquence de limiter l'attractivité du dispositif de stockage thermique.

2.3.b) Types de MCP

Les MCP ont été classifiés pour la première fois par Abhat en 1983 selon deux familles distinctes : les organiques et les inorganiques [Abhat, 1983]. Plus récemment Zalba et al. [Zalba et al., 2003] puis Sharma et al. [Sharma et al., 2007] ont repris puis complété cette classification en y incorporant les eutectiques. Cette classification, désormais largement répandue dans la littérature, est détaillée dans la figure I-10 ci-dessous.

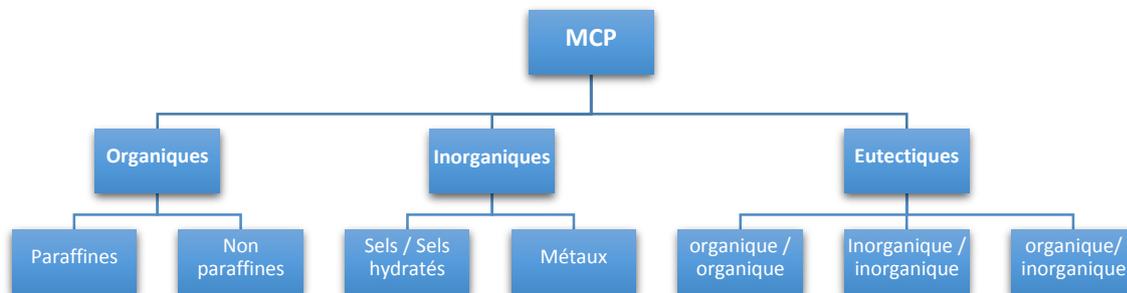


Figure I-10 : Classification des MCP. Adapté de [Abhat, 1983 ; Zalba et al., 2003 ; Sharma et al., 2007]

Ce classement distingue les matériaux suivant leur nature : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et les eutectiques. Ces trois familles sont elles-mêmes constituées de sous-groupes qui présentent des propriétés thermo-physiques bien distinctes qui auront des répercussions sur la conception du système de stockage.

- **Les corps organiques**

Les corps organiques peuvent être classifiés en deux catégories : les paraffines et les non-paraffines.

Les paraffines sont des sous-produits de la distillation du pétrole et font partie de la famille des alcanes. Ce sont des molécules de formule brute C_nH_{2n+2} et de formule développée $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$. Une des principales propriétés de ces matériaux est que plus la chaîne carbonée est longue, plus la température de fusion est élevée. Les paraffines sont non toxiques et chimiquement stables et inertes en dessous de 500 °C [Himran et al., 1994]. Leur surfusion est généralement faible et contenue dans un intervalle

de 2 à 5 °C en dessous du point de fusion [Yuan et al., 2014]. Cependant, il est à noter qu'elles possèdent une conductivité thermique relativement basse ($0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et une expansion volumique lors du changement de phase qui peut s'élever jusqu'à 15 % [Agyenim et al., 2010].

Le sous-groupe, non paraffine, est celui qui répertorie le plus de MCP dans la littérature, car il est lui-même composé de plusieurs sous familles, dont notamment les acides gras et les polyols qui sont des alcools de sucre.

Les acides gras, de formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ et de formule semi développée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{2n}-\text{COOH}$, ont largement été utilisés du fait de leurs bonnes propriétés thermo-physiques : grande capacité thermique, bonne stabilité thermique et chimique, non-toxique, non-corrosif, faible degré de surfusion et coût peu élevé [Yuan et al., 2014]. Ils possèdent également une chaleur latente de fusion meilleure que celle des paraffines [Cunha and Eames, 2016]. Ils sont inflammables, possèdent une faible conductivité thermique, présentent différents niveaux de toxicité, et sont instables aux hautes températures [Himran et al., 1994].

Les polyols sont des composés de formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$. Ces matériaux sont de plus en plus étudiés dans le cadre de la récupération de la chaleur fatale industrielle car ils possèdent une plage de température de fusion allant de -15 à 245 °C et une enthalpie de changement d'état pouvant aller jusqu'à $413 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une masse volumique bien souvent supérieure à $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [Gunasekara et al., 2016]. Leur enthalpie volumique est donc très intéressante. Ces MCP sont par ailleurs non toxiques et non dangereux pour l'Homme et l'environnement. Ils présentent cependant un degré de surfusion important et une expansion volumique lors du changement de phase pouvant aller jusqu'à 15 % [Jankowski and McCluskey, 2014]

- *Les corps inorganiques*

Ce groupe est principalement composé des sels ou des sels hydratés et des métaux.

Les sels hydratés sont des composés salins inorganiques qui contiennent de l'eau et qui sont caractérisés par la formule du type $\text{M}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Bien que les sels hydratés présentent une grande enthalpie volumique de changement d'état, une bonne conductivité thermique, une faible expansion volumique lors de la transformation de phase, leur fusion est très souvent incongruente. Lorsque le sel n'est pas entièrement soluble dans son eau d'hydratation à la température de fusion, un phénomène de décomposition apparaît, entraînant la formation d'une phase aqueuse saturée et d'une nouvelle phase solide, généralement un hydrate du même sel mais d'ordre inférieur. La transformation est donc incomplète et par différence de masse volumique, un dépôt de sel se forme au fond du réservoir empêchant la reformation du sel hydraté initial. Il est également possible de noter une tendance à la surfusion qui peut être résolue en ajoutant des agents nucléants afin d'amorcer le processus de cristallisation [Roget, 2012].

Les sels sont des corps purs de structure ionique formés à partir d'anions et de cations. Ces matériaux présentent des propriétés semblables aux sels hydratés, cependant l'absence de molécules d'eau permet leur utilisation à plus haute température. L'exemple du NaNO_3 pour les centrales solaires thermodynamiques peut par exemple être cité [Lomonaco, 2015]. Les sels présentent des températures de fusion supérieures à 250 °C, ce qui ne permet donc pas de les envisager au cours de cette étude [Kenisarin, 2010].

Notamment à cause de contraintes de poids, de conditionnement et de coûts, les métaux n'ont pas encore fait l'objet d'une investigation poussée en termes de MCP [Liu et al., 2012]. Pourtant, ces derniers présentent une forte conductivité thermique, et leur grande masse volumique leur permet d'atteindre une enthalpie volumique de changement de phase intéressante. Cependant, aucun métal,

possédant une température de fusion dans nos gammes de températures, n'existe. Cette famille sera donc écartée de notre étude.

- *Les eutectiques*

Un eutectique est un mélange d'au moins deux corps qui fond et cristallise à température constante et se comporte ainsi comme un corps pur. Les eutectiques peuvent être des mélanges de matériaux organiques, des mélanges de matériaux inorganiques ou encore des mélanges de matériaux organiques et inorganiques. De nombreuses études récentes portent sur l'utilisation d'eutectiques dans le stockage thermique. La revue de littérature d'Akeiber et al. vise à synthétiser les MCP pouvant être utilisés dans l'enveloppe des bâtiments du résidentiel et du tertiaire pour permettre leur refroidissement [Akeiber et al., 2016]. Ils recensent dans cette revue 20 MCP eutectiques entre 21 °C et 30 °C. Dans cette même optique de contrôle passif de la température des bâtiments, Kahwaji et al. ont fabriqué un eutectique à base d'acide caprique et d'acide myristique [Kahwaji et al., 2016]. Ils ont obtenu avec une composition massique de 78 % d'acide caprique un MCP présentant une température de fusion de 20,5 °C et une variation d'enthalpie lors de la fusion de 153 J.g⁻¹. Fauzi et al., ont réalisé un eutectique avec deux acides gras [Fauzi et al., 2013]. L'acide myristique et l'acide palmitique selon les proportions 70:30 leur permet d'atteindre une température de fusion de 46,73 °C et une chaleur latente de 155,43 J.g⁻¹ lors du processus de fusion. En 2015, Diarce et al. ont réalisé trois eutectiques à l'aide d'un mélange de trois polyols : l'érythritol, le xylitol et le sorbitol [Diarce et al., 2015]. Les températures et les chaleurs latentes de fusion sont de respectivement 83,9 °C, 86,6 °C et 74,9 °C et de 248,7 J.g⁻¹, 172,8 J.g⁻¹ et 169,6 J.g⁻¹ pour les mélanges érythritol-xylitol (21 % - 79 % massique), érythritol-sorbitol (22 % - 78 % massique) et xylitol-sorbitol (47 % - 53 % massique). Cette gamme de température de fusion est adaptée pour les applications de chauffage ou de chauffe-eaux domestiques. Pour le même type d'application visée, Diarce et al. ont étudié sous calorimétrie un eutectique réalisé à base d'urée (71,25 % massique) et de nitrate de sodium présentant une température de fusion de 85 °C et une variation d'enthalpie de fusion de 172 J.g⁻¹ [Diarce et al., 2016]. Pour des plus hautes températures de fusion, Paul et al. ont confectionné un eutectique à base de galactitol et de mannitol selon les proportions molaires 30:70 [Paul et al., 2015]. Le point de fusion a été mesuré à 153 °C pour une chaleur latente de 291 J.g⁻¹. Cependant la difficulté principale réside dans la réalisation d'un mélange où les proportions sont réalisées parfaitement, permettant d'obtenir un mélange possédant une température de fusion unique et non pas une fusion dans un intervalle de température. Si cette contrainte est facilement surmontable lors des dosages à l'échelle laboratoire, la réalisation d'un eutectique à l'échelle industrielle, avec des quantités de plusieurs tonnes de matériaux, est plus difficile à mettre en œuvre.

2.3.c) Caractérisations thermo-physiques des MCP

La technique d'analyse la plus fréquemment utilisée pour analyser le changement de phase est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Scanning Differential Calorimetry). C'est pourquoi Lazaro et al., en collaboration avec un groupe de travail d'une annexe de l'agence internationale de l'énergie, ont rédigé une procédure type pour la caractérisation des MCP sous DSC [Lazaro et al, 2013]. Cette technique permet de déterminer la variation d'enthalpie lors de la fusion, la capacité calorifique et les températures de fusion et de cristallisation des MCP. Elle est aussi bien utilisée pour la caractérisation des eutectiques [Karaipekli and Sari, 2016 ; Zhou and Eames, 2016] que des corps organiques [Kim et al., 2015 ; Giro-Paloma et al., 2016] ou encore des corps inorganiques [Shukla et al., 2008 ; Lomonaco, 2015]. La théorie relative à la caractérisation de MCP par DSC sera développée dans le chapitre suivant (partie II.2.1.).

Outre l'analyse des propriétés thermo-physiques de base des MCP, certains auteurs ont utilisé les calorimètres pour effectuer des essais de cyclage thermique et observer l'impact de ce cyclage sur les

performances des MCP. Alkan et al. ont réalisé 3000 cycles sur un mélange de paraffine et de polypropylène et ont ensuite comparé la température de fusion ainsi que la chaleur latente de fusion pour le premier et dernier cycle [Alkan et al., 2009]. Si la température de fusion s'est conservée au cours des cycles, la chaleur latente de fusion, elle, s'est abaissée de 136 J.g^{-1} à 116 J.g^{-1} . Sharma et al. ont, quant à eux, cyclé 300 [Sharma et al., 1999] puis 1500 [Sharma et al., 2002] fois la paraffine wax 53. Les résultats montrent une dégradation plus importante du matériau lorsque les cycles sont plus nombreux. Cette dégradation est quantifiée par la diminution de la chaleur latente de fusion après 1500 cycles qui atteint 26 % et qui est considérablement plus élevée que les 10 % affichés après 300 cycles. La température de fusion montre également une diminution de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ après 1500 cycles, fait remarquable à côté de l'absence de variation après 300 cycles. Les paraffines wax 58-60 et 60-62 ont été cyclées 600 fois par Shukla et al. avec des résultats différents pour les deux matériaux [Shukla et al., 2008]. La paraffine wax 58-60 a vu sa température de fusion diminuer de plus de $3 \text{ }^\circ\text{C}$, passant de $58,3 \text{ }^\circ\text{C}$ à $55 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa variation d'enthalpie de fusion diminuer de pratiquement 28 J.g^{-1} , passant de $129,8 \text{ J.g}^{-1}$ à 102 J.g^{-1} . La paraffine wax 60-62 a, quant à elle, conservé sa température de fusion mais a perdu 20 J.g^{-1} sur sa chaleur latente de fusion, avec une baisse de 129 J.g^{-1} à 109 J.g^{-1} .

Des études ont également porté sur la compatibilité entre le MCP et le matériau servant d'encapsulation. La plupart des études sont des tests de corrosion utilisant des sels hydratés comme MCP. Cabeza et al. ont étudié la résistance à la corrosion de cinq matériaux ordinaires (aluminium, laiton, cuivre, acier et inox) en contact avec des sels hydratés (nitrate de zinc hexahydraté, carbonate d'hydrogène de potassium, chlorure de potassium, eau, acétate de sodium trihydraté et le thiosulfate de sodium pentahydraté) en tests de corrosion par immersion [Cabeza et al., 2001a ; Cabeza et al., 2001b ; Cabeza et al., 2001c]. Plus récemment, en 2014, Moreno et al. ont étudié le potentiel de corrosion de onze MCP, destinés à des applications de chauffage et de refroidissement, au contact de coupons de cuivre, d'aluminium, d'acier et d'inox [Moreno et al., 2014]. Après quatre semaines d'expérimentations, ils ont pu calculer les vitesses de corrosion de chaque MCP associé à un métal particulier. Cette étude a été complétée par des clichés réalisés avec un microscope optique, permettant de visualiser l'attaque de la corrosion.

2.4. Etudes expérimentales des performances de systèmes de stockages thermiques intégrant un MCP

2.4.a) Encapsulation du MCP

L'étude des performances d'un MCP solide-liquide au sein d'un banc expérimental passe par une étape d'encapsulation qui est primordiale. Elle peut se faire suivant différentes géométries qui ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients, mais elle doit répondre à plusieurs critères [Regin et al., 2007] :

- atteindre les attentes en termes de résistance à la corrosion, stabilité thermique et résistance mécanique ;
- agir en tant que barrière protectrice pour le MCP contre les interactions nocives avec l'environnement ;
- fournir une surface suffisante pour le transfert de chaleur ;
- présenter une certaine facilité de mise en œuvre.

Les types d'encapsulation les plus répandus sont le stockage compact et le stockage par encapsulation. Dans le stockage compact, le MCP est enfermé dans de larges conteneurs qui sont, généralement, des échangeurs de chaleur multitubulaires [Cunha and Eames, 2016]. Dans les systèmes par encapsulation,

le MCP est introduit dans un récipient de petite taille autour duquel circule le fluide caloporteur, permettant le transfert d'énergie thermique, l'ensemble est contenu dans une cuve. Cette technique peut être utilisée en macro et micro-encapsulation.

La macro-encapsulation consiste à insérer une quantité significative de MCP à l'intérieur de capsules sphériques, tubulaires ou encore rectangulaires (figure I-11). De nombreuses entreprises ont commercialisé ces différentes techniques d'encapsulation. CRISTOPIA confine le MCP dans des capsules sphériques, constituées d'un mélange de polyoléfines (polyéthylène et polypropylène), appelées nodules [CRISTOPIA, 2016]. Climator produit des réservoirs rectangulaires en plastiques [Climator, 2016]. Rubitherm utilise des boîtes parallélépipédiques pour y stocker le MCP [Rubitherm, 2016].



a) Billes de métal
[Agyenim et al., 2010]



b) Billes de polyoléfines
[Agyenim et al., 2010]



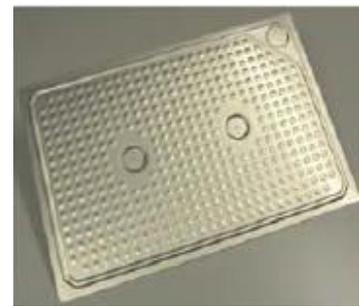
c) Réservoirs rectangulaires
[Youssef et al., 2013]



d) Réservoir cylindrique
[Agyenim et al., 2010]



e) Panneau plat en polypropylène
[Agyenim et al., 2010]



f) Panneau plat en métal
[Agyenim et al., 2010]

Figure I-11 : Différentes géométries de macro-encapsulation

La micro-encapsulation fait référence à une technique d'encapsulation dans laquelle le MCP est introduit dans un contenant présentant une dimension de l'ordre du micromètre. Cette technique est plus complexe à mettre en œuvre que la macro-encapsulation, mais elle tend à se développer. Les entreprises BASF [BASF, 2016] et Microtek [Microtek, 2016] commercialisent depuis quelques années des MCP micro-encapsulés dans différentes gammes de température.

Plusieurs travaux de recherche ont permis de développer des prototypes de stockages thermiques mettant en œuvre le stockage compact et le stockage par encapsulation.

- **Stockage par encapsulation**

L'utilisation d'une cuve comme organe de stockage est largement répandue dans la littérature avec des MCP encapsulés dans des capsules sphériques, pour des applications de froid [Bédécarrats et al., 1996], de réfrigération des bâtiments [Panesi, 2016], ou encore de chauffe-eaux domestiques [Kumar et al., 2016 ; Porteiro et al., 2016]. L'encapsulation cylindrique dans des cuves de stockage a également été étudiée par Huang et al. [Huang et al., 2016].

Dans la gamme de température qui nous intéresse, des essais expérimentaux ont été réalisés pour récupérer une partie de l'énergie des gaz d'échappement d'un moteur diesel. Le dispositif

expérimental permet la récupération des gaz rejetés par le moteur via un échangeur de chaleur couplé au système de stockage (figures I-12 a et b).

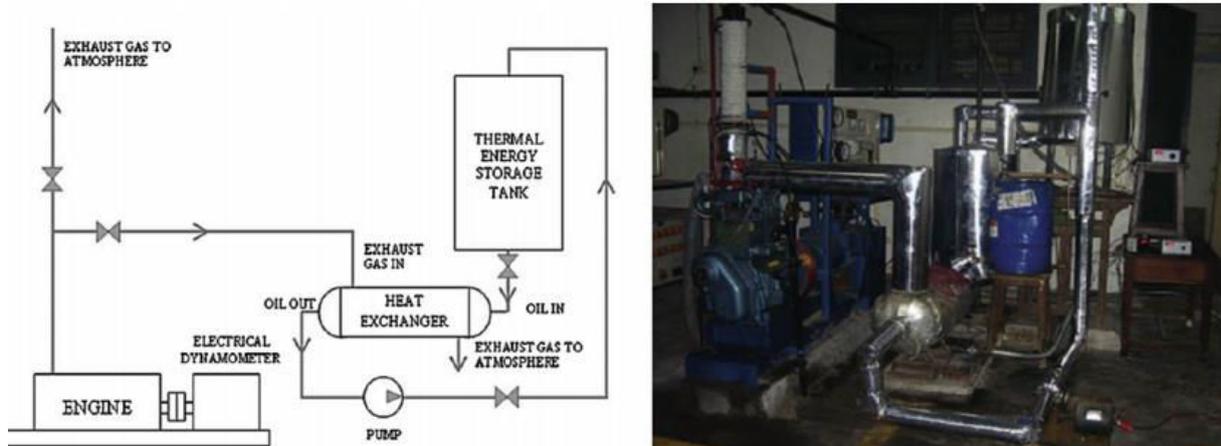


Figure I-12 : (a) : Diagramme schématique de l'installation expérimentale (gauche). (b) : Photo de l'installation expérimentale (droite) [Pandiyarajan et al., 2011]

Ce système de stockage est constitué de 48 capsules cylindriques (figure I-13) contenant au total 15 kg de paraffine présentant une température de fusion entre 58 et 60 °C tandis que 55 kg d'huile de ricin sont utilisés en tant que fluide caloporteur. Trois études de cas ont été effectuées sur le même dispositif expérimental afin d'analyser la meilleure configuration possible entre le moteur et le système de stockage. La première étude a été réalisée par Pandiyarajan et al. qui ont montré une économie de 15,2 % sur la consommation de carburant en comparaison avec le même dispositif sans le système de stockage thermique [Pandiyarajan et al., 2011]. Dans la deuxième étude Raja et al. ont analysé l'impact de la charge du moteur sur le comportement du système de stockage [Raja et al., 2014]. Ils ont établi une corrélation entre le taux de charge du moteur et le rendement de l'installation de stockage. Selon la charge du moteur, ils ont pu récupérer entre 10 et 15 % d'énergie thermique. La récupération maximale atteint 3,6 kW à pleine charge du moteur. Enfin, Chinnapandian et al. ont remplacé le système de stockage initial par deux cuves de stockage installées en cascade [Chinnapandian et al., 2011]. Les deux systèmes de stockage sont composés de 48 capsules cylindriques contenant le MCP. Le premier est rempli de 19 kg de d-sorbitol contre 15 kg de paraffine pour le second. L'huile de ricin est maintenue en tant que fluide caloporteur avec une masse totale de 55 kg. Les résultats mettent en avant la pertinence de ce nouveau dispositif avec une augmentation de 20 % de la récupération de chaleur en comparaison avec la configuration de stockage initiale.



Figure I-13 : Encapsulation du MCP (paraffine) [Pandiyarajan et al., 2011]

- **Stockage compact**

Des études expérimentales portant sur l'utilisation d'échangeurs multitubulaires comme organes de stockage sont également détaillées dans la littérature [Xiao and Zhang, 2015a ; Xiao and Zhang, 2015b].

Au regard de la gamme de température du projet STEEP, les études de Gil et al. sont particulièrement intéressantes [Gil et al., 2013a ; Gil et al., 2013b]. Les auteurs ont mis en place un système de stockage thermique par MCP compris entre 140 °C et 200 °C. Différents MCP dont la température de fusion est comprise entre 159 °C et 173 °C ont été mis en œuvre. Le pilote expérimental est composé de trois parties (figure I-14) :

- un système de chauffe (1) constitué d'une chaudière électrique d'une puissance de 24 kW_e permettant la chauffe du fluide caloporteur (huile synthétique) qui agit comme source d'énergie thermique lors du processus de charge ;
- un système de refroidissement (2) qui est un échangeur air-huile de 20 kW_{th} permettant de simuler le processus de refroidissement ;
- un échangeur multitubulaire (3) dans lequel le MCP est situé dans la calandre autour des tubes, et le fluide caloporteur, lui, circule dans les 49 tubes.

Le volume total de l'échangeur est de 0,18 m³ et le MCP y occupe un volume de 0,15 m³. Les essais ont été réalisés avec deux MCP, le D-mannitol et l'hydroquinone qui possèdent une température de fusion de respectivement 167 °C et 172,4 °C. Le débit dans l'installation a été imposé à 3,0 m³.h⁻¹ et les températures haute et basse sont de 187 °C lors de la charge et 145 °C lors de la décharge. Les résultats montrent que le rendement du stockage, correspondant au rapport de l'énergie totale stockée sur l'énergie totale fournie durant l'expérience, atteint 90 % lorsque l'hydroquinone est utilisée comme MCP, contre 91 % lorsqu'il s'agit du D-mannitol. Au déstockage, le rendement correspondant au rapport de l'énergie récupérée sur l'énergie déstockée atteint 96 % pour l'hydroquinone et 97 % pour le D-mannitol. Ainsi, le rendement total d'un cycle de stockage/déstockage, correspondant au rapport de l'énergie récupérée durant la phase de déstockage sur l'énergie fournie lors de la phase de stockage est de 86 % quand l'hydroquinone est utilisée contre 88 % quand c'est le D-mannitol. Les résultats ont également permis d'observer que la limitation du transfert de chaleur se situe clairement au niveau du MCP et non au niveau du fluide caloporteur.

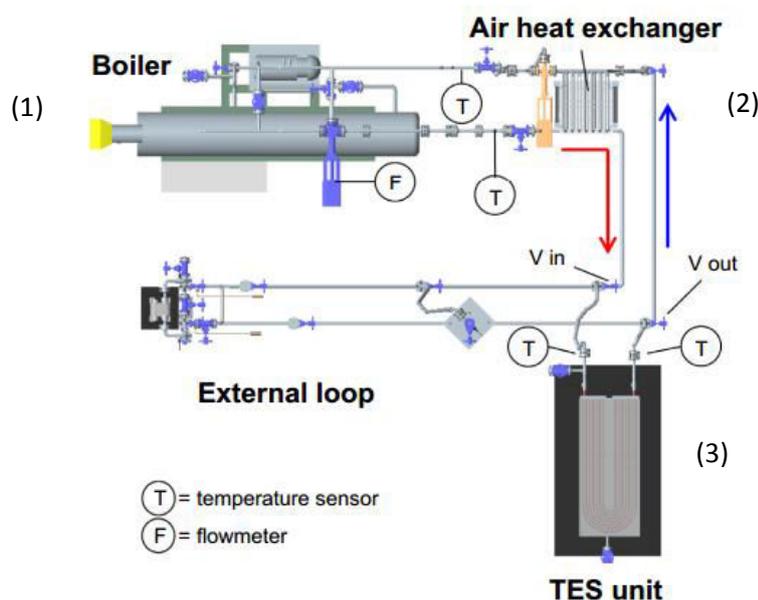


Figure I-14 : Schéma du pilote expérimental de l'université de Lleida [Gil et al., 2013a]

2.4.b) Stockage thermique latent de la chaleur fatale industrielle

Miro et al. ont récemment répertorié les applications pour lesquelles la récupération de la chaleur fatale des procédés est prévue grâce à un stockage d'énergie thermique [Miro et al., 2016]. Les applications sont classées en deux catégories : celles où l'énergie stockée est réutilisée sur le site et celles où l'énergie stockée est transportée pour être valorisée ailleurs. La plupart des applications visent à utiliser l'énergie directement sur le site où elle est récupérée. Même si les études de cas sont assez nombreuses, peu ont pour l'instant débouché sur la construction de prototypes expérimentaux.

Gasia et al. ont étudié la récupération de chaleur fatale avec la paraffine RT58 commercialisée par Rubitherm et intégrée dans un échangeur de chaleur multitubulaire afin que le système de stockage soit utilisé pour les applications d'eau chaude sanitaire [Gasia et al., 2016]. Une caractérisation complète de la paraffine a été réalisée à l'échelle laboratoire, sur des échantillons d'environ 15 mg, afin de déterminer sa variation d'enthalpie de fusion, ses températures de fusion et de cristallisation, mais aussi sa stabilité thermique et cyclique. Une caractérisation a également été réalisée dans un échangeur multitubulaire avec différents débits pour analyser son comportement thermique en termes de températures et de puissances. Le dispositif expérimental est constitué d'un échangeur de chaleur contenant 108 kg de MCP, d'un brûleur électrique d'une puissance de 24 kW_e qui chauffe le fluide caloporteur (huile thermique) et d'un échangeur de chaleur air-huile d'une puissance de 20 kW_{th} qui sert de système de refroidissement (figure I-15).



Figure I-15 : Vue d'ensemble du système expérimental de stockage [Gasia et al., 2016]

Les expériences ont été réalisées, à la charge et à la décharge, entre 48 °C et 68 °C et à des débits massiques de 500 kg.h⁻¹, 1500 kg.h⁻¹ et 2500 kg.h⁻¹. Les résultats montrent que plus le débit est important et plus les temps de stockage et de déstockage sont réduits. De plus, la comparaison des résultats au stockage et au déstockage montre des vitesses différentes pour les deux processus. La fusion est accélérée par la présence de phénomènes convectifs dans la phase liquide tandis que la cristallisation est ralentie par la création d'une couche de MCP solide autour des tubes. Les auteurs ont également montré que l'analyse du taux d'énergie dans l'installation de stockage est un paramètre important à cause de l'évolution non-linéaire de l'énergie stockée/déstockée par le MCP.

D'autres travaux expérimentaux ont étudié la récupération de chaleur résiduelle par le biais d'un accumulateur par chaleur latente mobile afin d'alimenter des réseaux de chaleur. Wang a conçu et testé un système de stockage thermique mobile dans lequel un appareil de chauffage électrique simule la source rejetant la chaleur fatale durant la phase de stockage, et un cycle à eau permettant de simuler la demande de chaleur lors de la phase de déstockage [Wang, 2010]. Le prototype est constitué d'un système de stockage thermique mobile par contact direct (figure I-16).

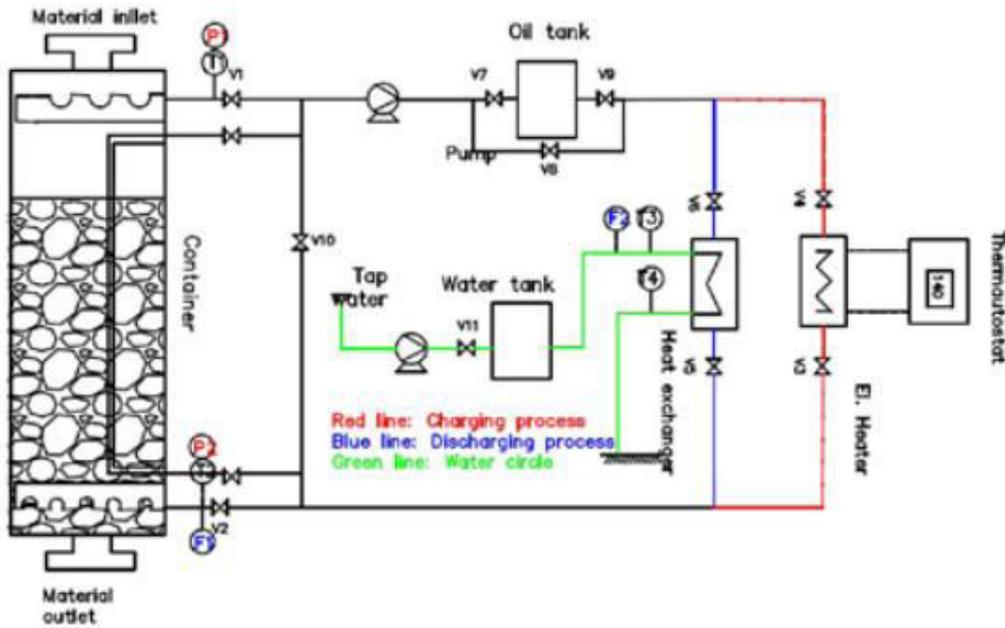


Figure I-16 : Schéma du conteneur à contact direct [Wang, 2010]

Ce système est composé d'une cuve cylindrique de 200 mm de longueur et 800 mm de diamètre, pour un volume total de 100 litres, contenant 74 kg d'érythritol comme MCP qui présente une température de fusion de 117,7 °C et de l'huile thermique comme fluide caloporteur (figure I-17). La capacité de stockage d'énergie du système est de 9,15 kWh.

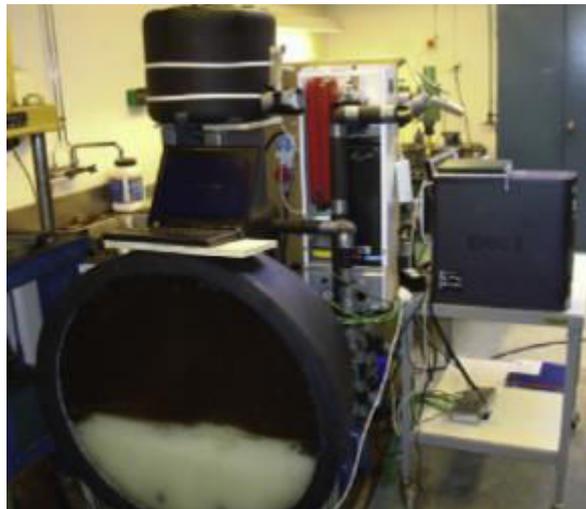


Figure I-17 : Photographie du prototype de stockage par contact direct [Wang et al., 2014]

Lors de la phase de chauffe l'huile thermique est chauffée jusqu'à la température de travail de 140 °C et est ensuite injectée dans le système de stockage à l'aide de deux tuyaux. Le fluide caloporteur entre ensuite en contact direct avec l'érythritol et le fait fondre au fur et à mesure. L'érythritol liquide et l'huile thermique étant non miscibles, la différence de masse volumique entre les deux liquides va engendrer une séparation naturelle. L'huile thermique ayant une masse volumique inférieure va se retrouver dans la partie haute du conteneur et sera aspirée par le tuyau s'y situant. Le comportement du système de stockage a été analysé pour différents débits de fluide caloporteur (entre 5 et 21 l.min⁻¹) et à différentes durées d'expérience (entre 15 et 210 min). Avec ce prototype, trois études expérimentales ont également été réalisées. Dans un premier temps, Guo et al. ont analysé les mécanismes de fusion afin d'améliorer les performances lors du processus de stockage

[Guo et al., 2013]. Les résultats ont montré l'influence de l'augmentation du débit de fluide caloporteur sur la diminution du temps de stockage. Cette réduction peut atteindre 29 % lorsque le débit passe de 9,2 l.min⁻¹ à 21 l.min⁻¹. Dans une autre étude, Wang et al. ont comparé l'utilisation de leur système de stockage à contact direct avec un système de stockage à contact indirect [Wang et al., 2014]. Les résultats font état d'un temps de stockage de 240 minutes pour le stockage direct et 600 minutes pour le stockage indirect. Enfin, Guo et al. ont analysé l'ajout de chemins préférentiels à l'aide de chauffeurs électriques [Guo et al., 2015]. Cette solution permet de s'affranchir du blocage induit par le MCP à l'état solide lors des premiers instants de la phase de stockage dans le système à contact direct. Les auteurs ont estimé que cette technique utilise environ 5 % de l'énergie totale stockée dans le système, mais qu'elle permet de réduire le temps de stockage et est recommandée lorsque le stockage de chaleur se fait à basse vitesse.

Kaizawa et al. ont également étudié expérimentalement le comportement d'un MCP dans un prototype de stockage thermique mobile d'une capacité de 14 kWh [Kaizawa et al., 2008]. Le système est un échangeur à contact direct. Il présente une forme cylindrique, et contient 80 kg d'érythritol comme MCP et 23 kg d'huile thermique servant de fluide caloporteur (figure I-18). Les essais ont été réalisés à 145 °C lors des phases de stockage et à 70 °C lors des phases de déstockage. Afin d'augmenter la capacité de stockage et les puissances d'échange, la forme des tuyaux doit être conçue en considérant leurs positions et leurs nombres à l'aide d'un modèle simulant les flux thermiques.

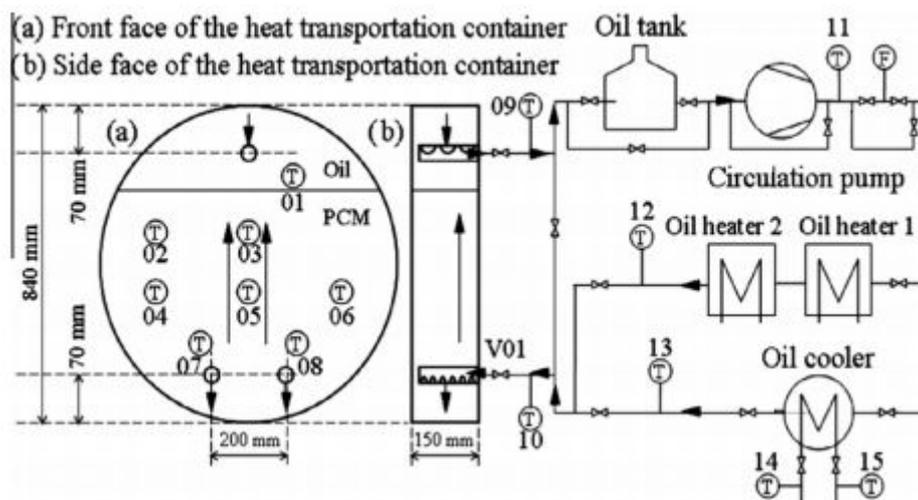


Figure I-18 : Diagramme schématique du dispositif expérimental [Kaizawa et al., 2008]

A échelle industrielle, peu d'études sont disponibles dans la littérature. Deckert et al. pour l'institut Fraunhofer ont conçu et testé un système de stockage latent mobile permettant la récupération de la chaleur fatale d'une industrie de bio gaz et sa redistribution dans un réseau de chaleur distant de six kilomètres [Deckert et al., 2014]. Le système de stockage est composé de deux conteneurs de six mètres de long connectés en parallèle (figure I-19) et contenant chacun 1,3 MWh d'énergie thermique latente et jusqu'à 2 MWh d'énergie thermique sensible. Le prototype contient 16,6 tonnes d'acétate de sodium trihydraté, utilisé comme MCP présentant une température de fusion d'environ 58 °C, et chaque cuve est équipée de 24 tubes internes prolongés avec des structures en graphite jouant le rôle d'échangeurs de chaleur. Les résultats montrent la viabilité du système mobile de stockage latent pour la valorisation de la chaleur fatale mais le temps de retour sur investissement est largement dépendant de l'utilisation faite par l'utilisateur et du nombre de cycles réalisés par an.

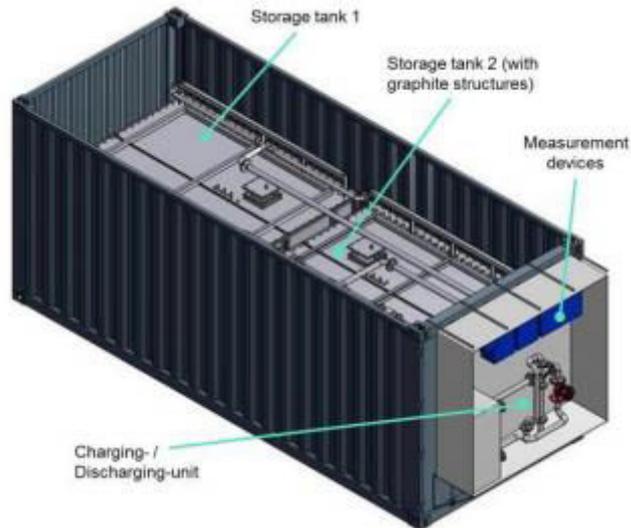


Figure I-19 : Prototype de stockage constitué de deux cuves de stockage [Deckert et al., 2014]

Récemment, en France, la société Stiral a développé puis commercialisé une batterie thermique à MCP, appelée BatTherm© BAT-119-100. Cette dernière utilise l'érythritol comme MCP et fonctionne sur des gammes de température allant de 100 à 140 °C [Stiral, 2016]. Le module élémentaire a une capacité de 100 kWh. BatTherm© permet de stocker les calories excédentaires émises par des procédés discontinus utilisant de l'eau chaude sous pression ou de la vapeur. Ainsi, l'objectif de ce système est d'utiliser la chaleur stockée lors du cycle n pour préchauffer le cycle n+1. Cette batterie peut également être utilisée dans un réseau de chaleur, afin d'emmagasiner l'énergie en période creuse et permettre de lisser les pics de consommation.

Finalement, bien que le secteur industriel soit un secteur énergivore et générateur d'énergie thermique, peu d'études expérimentales portent sur la valorisation de cette chaleur fatale industrielle pour des températures inférieures à 200 °C. Les travaux expérimentaux proposés dans cette thèse permettent l'analyse thermique de deux systèmes de stockage que sont l'échangeur multitubulaire et la cuve de stockage pour la valorisation de la chaleur fatale pour des températures inférieures à 200 °C. La cuve de stockage accueillera le MCP encapsulé dans des sphères en polyoléfine de type CRISTOPIA appelée nodules. Ces nodules ne pouvant supporter une température supérieure à 100 °C seront donc utilisés uniquement pour le MCP de la gamme 70-85 °C. Ainsi, l'étude expérimentale du MCP de la gamme 120-155 °C sera effectuée dans l'échangeur de chaleur multitubulaire. Ces travaux permettront de compléter les connaissances de la communauté scientifique sur le stockage thermique latent à une échelle pilote, nécessaires à la compréhension des phénomènes thermiques qui auront lieu dans les systèmes industriels.

2.5. Modélisation numérique des performances thermiques de systèmes intégrant un MCP

De nombreux travaux abordent des études numériques traitant des échanges thermiques lors des processus de fusion et de cristallisation de MCP. Plusieurs articles de revue rassemblent la plupart de ces travaux [Regin et al., 2009 ; Verma et al., 2008 ; Sharma et al., 2009 ; Agyenim et al., 2010 ; Dutil et al., 2011 ; Al-abidi et al., 2013 ; Liu et al., 2014]. Tous les auteurs signalent la difficulté de prendre en compte l'ensemble des phénomènes présents lors du changement d'état. Le changement de phase

est difficile à modéliser à cause du déplacement de l'interface solide-liquide et aussi parce que les deux phases n'ont pas les mêmes propriétés thermo-physiques. La plupart des travaux mettent en évidence que les transferts thermiques au sein du matériau sont essentiellement dominés par la conduction lors de la cristallisation alors que lors de la fusion, la convection naturelle peut être significative accélérant les échanges thermiques.

Plusieurs études numériques ont été réalisées pour modéliser les performances de systèmes intégrant des MCP. Ces études visent dans un premier temps à comprendre le fonctionnement du système étudié puis à l'optimiser. On retrouve principalement des systèmes où le MCP est intégré dans des échangeurs de chaleur ou des systèmes dans lesquels les MCP sont encapsulés [Agyenim et al. 2010]. Un fluide de transferts, de l'eau ou de l'air pour la plupart des systèmes, procède à l'échange de l'énergie et la transfère vers l'application.

De Gracia et Cabeza ont récemment répertorié l'ensemble des travaux numériques réalisés pour simuler la fusion et la cristallisation de ces matériaux encapsulés dans des sphères [De Gracia and Cabeza, 2016]. Malgré la diversité des modèles, les auteurs ont montré que les modèles où les équations de conservation de l'énergie sont écrites pour le fluide de transferts puis pour le PCM sont adaptés dans la très grande majorité des cas. Les détails de prise en compte du changement d'état au niveau du PCM rendent ces modèles plus précis mais aussi plus lents.

Par exemple, Ismail et Henriquez, ont utilisé ce type de modèle pour simuler un système de stockage du froid composé d'une cuve de stockage cylindrique contenant le MCP (eau) confiné dans des capsules sphériques [Ismail and Henriquez, 2002]. La cristallisation à l'intérieur de la capsule est traitée par l'utilisation d'un modèle purement conductif à une dimension. La convection dans la phase liquide est prise en compte mais de manière simplifiée par l'intermédiaire d'une conductivité thermique effective.

Bédécarrats et al. ont développé un modèle numérique permettant de simuler le même type de stockage où les MCP confinés dans des capsules sphériques remplissent une cuve de stockage cylindrique [Bédécarrats et al., 2009]. L'originalité de leur modèle réside dans la prise en compte de la surfusion lors du refroidissement du MCP utilisé qui est de l'eau. Ils modélisent également le déstockage avec la fusion du matériau en gardant un modèle purement conductif mais en prenant en compte la convection et le mouvement de la phase solide par le biais d'une conductivité thermique effective.

Dans les deux cas précédents, l'utilisation de la conductivité thermique effective permet d'éviter la modélisation de la convection qui combine en plus de l'équation de conservation de l'énergie, l'équation de conservation de la quantité de mouvement et rend donc les modèles compliqués et lents.

Une autre méthode pour résoudre le problème du front de fusion et de solidification est la formulation de l'équation de la conservation de l'énergie pour le MCP en considérant l'enthalpie plutôt que la température [Comini et al., 1974 ; Dalhuijsen and Segal, 1986 ; Wen et al., 1989 ; Costa et al., 1998]. Cette méthode appelée enthalpique est aussi connue aussi sous le nom de méthode enthalpique de Voller [Voller, 1987]. Si on ne considère que la conduction comme mode de transfert, l'équation de conservation de l'énergie se retrouve sous la forme suivante (Eq. I-6) quelle que soit la phase considérée :

$$\rho_{MCP} \frac{\partial h_{MCP}}{\partial t} = \lambda_{MCP} \vec{\nabla} T_{MCP} \quad (Eq. I-6)$$

Avec ρ_{MCP} la masse volumique du MCP, h_{MCP} son enthalpie massique, λ_{MCP} sa conductivité thermique et T_{MCP} sa température.

La résolution de l'équation (Eq. I-6) implique de formuler une relation entre l'enthalpie h et la température T . Plusieurs méthodes existent pour formuler la dépendance de l'enthalpie en fonction de la température. Ces méthodes sont plus ou moins précises selon le type de MCP utilisé. Par exemple si le MCP est un corps pur, l'enthalpie est formulée ainsi [Franquet et al., 2012]:

$$h = \begin{cases} c_S \cdot (T - T_{ref}) + h_{ref} & T < T_{fus} \\ c_S \cdot (T_{fus} - T_{ref}) + \chi_L \cdot L_{fus} + h_{ref} & T = T_{fus} \\ c_S \cdot (T_{fus} - T_{ref}) + L_{fus} + c_L \cdot (T - T_{fus}) + h_{ref} & T > T_{fus} \end{cases} \quad (Eq. I-7)$$

avec c_S , c_L les capacités calorifiques spécifiques des corps aux états solides et liquides en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, L_{fus} la chaleur latente de fusion en $J \cdot K^{-1}$ et χ_L le taux liquide. Pendant le changement de phase la température reste constante ($T = T_{fus}$) et seul le taux liquide évolue entre 0 et 1 selon la loi (Eq. I-8) :

$$\chi_L = \frac{h - h_{ref}}{L_{fus}} \text{ si } T = T_{fus} \quad (Eq. I-8)$$

La référence $h_{ref} = 0 J \cdot kg^{-1}$ étant prise à l'état solide et à la température T_{ref} choisie de façon arbitraire.

Pernot a développé diverses méthodes mathématiques et numériques pour rendre compte finement de la physique du changement de phase solide-liquide [Pernot, 2015]. La comparaison des diverses méthodes permet de montrer que la méthode enthalpique est bien adaptée. Les résultats obtenus permettent de conclure que, quelle que soit la méthode utilisée, une bonne caractérisation des MCP est indispensable.

De par sa facilité d'implémentation, la méthode enthalpique est l'une des plus utilisées pour simuler les performances d'un stockage thermique par chaleur latente [Liu et al, 2014].

Zukowski a travaillé sur la simulation d'un prototype de stockage à énergie latente, avec une paraffine encapsulée dans des modules parallélépipédiques, pour des applications de chauffage où le fluide caloporteur est de l'air [Zukowski, 2007]. Après avoir écrit l'équation de conservation de l'énergie pour le MCP sous la forme enthalpique (Eq I-6), il a exprimé l'enthalpie sous la forme d'une capacité calorifique effective fonction de la température.

Regin et al. ont analysé numériquement les performances d'un système de stockage latent à lit compact, constitué de capsules sphériques contenant de la paraffine, pour une application de chauffe-eau solaire [Regin et al., 2009]. La paraffine retenue change d'état aux alentours de 60 °C. Les influences de la température et du débit du fluide de transferts, de la température de changement de phase et de la taille des capsules sont étudiées. La méthode enthalpique a été utilisée pour modéliser le changement de phase. A partir de l'analyse d'un thermogramme de DSC, les auteurs ont décomposé le changement d'état sur plusieurs intervalles de températures pour y associer une formulation spécifique de l'enthalpie.

Des études comparables à celles décrites pour des MCP encapsulés existent pour des échangeurs [Agyenim et al., 2010 ; Seddegh et al., 2016 ; Tehrani et al., 2016].

Par exemple, Wang et al. ont étudié les performances d'un échangeur constitué de deux tubes concentriques [Wang et al., 2013]. Le MCP (n-octadecane fondant à 28 °C) est placé dans l'espace annulaire et le fluide de transferts (eau) dans le tube interne. La méthode enthalpique a été utilisée pour modéliser le changement d'état. Ils ont observé que la température d'entrée dans l'échangeur a un impact plus important sur la vitesse de changement d'état et sur les performances thermiques du stockage que le débit massique.

Kibria et al. ont eux aussi étudié les performances d'un échangeur constitué de deux tubes concentriques, le tube extérieur faisant office de calandre [Kibria et al., 2014]. Le MCP qui est une paraffine fondant à 61 °C est placé dans cette calandre et le fluide de transferts (eau distillée) circule dans le tube interne. La modélisation est faite en tenant compte des résistances thermiques associées au changement d'état. Bien que la convection au sein du liquide soit négligée lors du changement d'état, le modèle est validé en comparaison des résultats expérimentaux. Le modèle est ensuite utilisé pour étudier l'influence des divers paramètres.

Seddegh et al. ont étudié un échangeur du même type [Seddegh et al., 2016]. Le MCP (paraffine RT50 fondant aux alentours de 50 °C) est placé dans l'espace annulaire et le fluide de transferts (eau) dans le tube interne. La méthode enthalpique a été utilisée pour modéliser le changement d'état. Les influences du débit, de la température du fluide caloporteur et de la position horizontale ou verticale de l'échangeur sont étudiées. Les principaux résultats ont montré que le débit massique avait très peu d'impact sur les performances thermiques de l'installation.

Zhang et al. ont développé un modèle numérique permettant la simulation d'une installation de stockage constituée d'une cuve contenant des cylindres remplis de MCP qui est un eutectique de sels (NaNO_3 et KNO_3 selon les mêmes proportions massiques, i.e. 50 %) [Zhang et al., 2016b]. Le MCP est imprégné dans une mousse métallique pour améliorer la conductivité thermique et donc le transfert thermique. Le modèle numérique est développé en 3D avec le code de CFD Fluent. Le changement d'état est pris en compte avec l'écriture en température de l'équation de conservation de l'énergie. Après une validation de leur modèle avec les résultats expérimentaux, des études paramétriques ont été réalisées afin d'analyser l'impact du débit sur les performances de leur installation au stockage et au déstockage.

Chen et al. ont eux aussi utilisé le code de CFD Fluent mais en utilisant la méthode de la capacité calorifique effective pour simuler le changement d'état [Chen et al., 2016]. Un système de stockage thermique latent, constitué d'un échangeur tubulaire accueillant une paraffine dont la conductivité a été dopée par l'ajout de particules de graphite, a été étudié. Cette paraffine est un mélange avec deux fusions principales aux alentours de 30 °C et 50 °C. Les résultats montrent l'efficacité du dopage qui améliore le transfert thermique et permet d'avoir un système de stockage plus puissant.

Cette étude bibliographique sur la modélisation montre que divers types de modèles existent avec des complexités plus ou moins grandes. Néanmoins, il semble que l'utilisation de la méthode enthalpique pour simuler le changement d'état présente un bon compromis. Le modèle numérique développé au cours de cette thèse s'est fortement inspiré des travaux de Bédécarrats et al. [Bédécarrats et al., 2009]. La principale différence réside dans la prise en compte des pertes thermiques opérant sur l'installation de stockage. De plus, les MCP retenus et étudiés présentent un degré de surfusion négligeable. Ce paramètre sera donc écarté afin d'optimiser les temps de calcul du modèle numérique.

3 – Synthèse de l'étude bibliographique

La première partie de ce chapitre a permis de comprendre les attentes associées à cette thèse, et d'en dessiner les objectifs principaux. Il existe un potentiel immense de valorisation de la chaleur fatale dans le secteur industriel en France avec 51 TWh d'énergie thermique actuellement perdue entre 100 et 200 °C, soit l'équivalent de 16 % de la consommation énergétique industrielle. Les études qui vont suivre seront donc réalisées dans le but de rendre possible l'exploitation de ce potentiel énergétique.

Dans la seconde partie, les différents types de stockages thermiques ont été abordés, puis ils ont été présentés et comparés. Le stockage latent à transition solide-liquide a été retenu pour le projet STEEP et donc pour cette thèse, car il présente des propriétés thermiques et énergétiques intéressantes : sa densité énergétique élevée permet de minimiser les volumes de stockage, et son changement de phase à température constante dans le cas d'un corps pur permet la restitution de l'énergie sur une plage de température réduite.

Dans le cadre du projet, qui vise une application industrielle, le MCP devra répondre à des critères de sélection bien précis tant sur le plan thermique, environnemental qu'économique. La technique de caractérisation des propriétés thermiques la plus utilisée est la méthode par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet de déterminer les principales valeurs thermo-physiques des matériaux de stockage, à savoir leurs températures de fusion et de cristallisation ainsi que la variation d'enthalpie mise en jeu lors du changement de phase. La stabilité des matériaux peut être également étudiée en calorimétrie et de nombreux auteurs n'hésitent pas à réaliser plusieurs milliers de cycles de fusion/cristallisation afin d'observer l'influence du cyclage sur la dégradation du matériau. Enfin, afin de sélectionner un MCP, il est important de vérifier la compatibilité entre le matériau et son contenant en réalisant des essais de corrosion. Ainsi dans la suite de ce manuscrit, les Chapitres II et III seront dédiés à la sélection de MCP. Ce choix se fera après analyse par DSC puis test de stabilité et de corrosion.

L'utilisation expérimentale des MCP doit passer par une phase d'encapsulation du matériau. Deux systèmes peuvent être envisagés : le stockage compact (en utilisant des échangeurs tubulaires ou à plaques) et le stockage par encapsulation (le MCP est encapsulé puis placé dans une cuve ou circule un fluide caloporteur). De nombreuses publications portent sur l'encapsulation des MCP et sur la modélisation numérique des phénomènes de transferts thermiques mais peu d'auteurs sont passés à la pratique en réalisant des études expérimentales dans un prototype à échelle pilote. En effet, à l'heure actuelle, peu de systèmes de stockages latents sont développés, bien que le potentiel soit immense et que la présence d'un stockage thermique sur un procédé batch permettrait de réutiliser la chaleur d'un cycle de fabrication à l'autre. L'étude expérimentale des MCP réalisée dans cette thèse apparaît donc essentielle et indispensable dans la compréhension des mécanismes thermiques pour permettre la conception ultérieure de systèmes de stockages latents à échelle industrielle. Ainsi, le Chapitre IV présentera le banc expérimental à échelle pilote qui a été mis en place et utilisé au LaTEP et qui est constitué d'un échangeur multitubulaire qui accueillera le MCP de la gamme 120-155 °C et d'une cuve de stockage remplie de nodules sphériques en polyoléfine dans lesquels sera intégré le MCP de la gamme 70-85 °C.

La modélisation numérique des phénomènes thermiques liés au changement de phase est un problème largement répandu dans la bibliographie. La méthode enthalpique est la méthode la plus utilisée pour résoudre ce problème de par sa relative simplicité de mise en œuvre. Ainsi, de nombreuses études paramétriques ont déjà pu être réalisées permettant de quantifier le potentiel de stockage d'une installation et d'en améliorer les performances énergétiques. Le code qui a été développé en langage C++ et qui utilise la méthode enthalpique, basée sur l'équation de la conduction

de la chaleur, sera présenté dans le Chapitre V. Ce code permet, dans un premier temps, de retrouver les résultats expérimentaux de notre banc d'essais. Il sera ensuite utilisé pour réaliser une étude paramétrique permettant d'analyser l'impact de l'évolution de certaines propriétés sur les performances du stockage.

Chapitre II : Caractérisation et sélection des MCP de grade laboratoire

Table des matières du Chapitre II

CHAPITRE II : CARACTERISATION ET SELECTION DES MCP DE GRADE LABORATOIRE	- 39 -
1 - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET PREMIÈRE SÉLECTION DES CANDIDATS	- 41 -
1.1. <i>Critères de sélection des MCP</i>	- 41 -
1.1.a) Gamme 70-85 °C	- 42 -
1.1.b) Gamme 120-155 °C	- 43 -
2 - TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES MCP	- 47 -
2.1. <i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	- 47 -
2.1.a) Présentation générale de la calorimétrie	- 47 -
2.1.b) Post-traitement des résultats	- 48 -
2.1.c) Calorimètre à flux de chaleur	- 48 -
2.1.d) Calorimètre à compensation de puissance	- 50 -
2.1.e) Etalonnage des calorimètres	- 52 -
2.1.f) Incertitudes sur les mesures des calorimètres	- 53 -
2.1.g) Calorimètre XL « eXtra Large »	- 54 -
2.2. <i>Analyses thermogravimétrique (ATG)</i>	- 57 -
2.2.a) Description	- 57 -
2.2.b) Protocole expérimental	- 58 -
3 - CARACTÉRISATION DES CANDIDATS	- 60 -
3.1. <i>Gamme 70-85 °C</i>	- 60 -
3.1.a) Acide arachidique – Alfa Aesar (98 %)	- 60 -
3.1.b) Acide stéarique – Sigma Aldrich (≥ 95 %)	- 62 -
3.1.c) Bromocamphor – Sigma Aldrich (≥ 97 %)	- 64 -
3.1.d) Corps hydratés	- 65 -
3.2. <i>Gamme 120-155 °C</i>	- 65 -
3.2.a) Acide sébacique – Sigma Aldrich (98 %)	- 65 -
3.2.b) Anhydride phtalique – Alfa Aesar (99 %)	- 68 -
3.2.c) Anhydride succinique – Alfa Aesar (99 %)	- 70 -
3.2.d) Acide adipique – Sigma Aldrich (99 %)	- 72 -
3.2.e) Diméthyl téréphtalate – Alfa Aesar (99 %)	- 74 -
3.2.f) Acide benzoïque – Alfa Aesar (≥ 99,5 %)	- 76 -
3.2.g) Polyols	- 78 -
4 - SYNTHÈSE ET SÉLECTION DES CANDIDATS LES PLUS PROMETTEURS	- 79 -
4.1. <i>Gamme 70-85 °C</i>	- 79 -
4.2. <i>Gamme 120-155 °C</i>	- 80 -
5 - CONCLUSION	- 83 -

L'objectif de ce chapitre est de présenter le cheminement permettant de passer d'une multitude de MCP susceptibles de stocker l'énergie thermique à ceux qui répondent aux contraintes fixées par les applications industrielles retenues dans le cadre du projet. Ainsi, un travail de recherche bibliographique a conduit à l'établissement d'une liste de matériaux présentant une température de fusion dans les deux gammes de températures définies dans le projet, i.e. 70-85 °C et 120-155 °C. La sélection des candidats s'est ensuite poursuivie par l'application de critères de sélection portant notamment sur les capacités de stockage thermique des matériaux mais également leur stabilité thermique, leur prix et leur niveau de toxicité envers l'Homme et l'environnement. Des analyses calorimétriques et des essais de cyclage thermique ont ensuite été réalisés pour ne garder que le matériau le plus prometteur de chaque gamme de température.

1 - Synthèse bibliographique et première sélection des candidats

Afin d'identifier les matériaux présentant une température de fusion dans les deux gammes de température retenues, à savoir 70-85 °C et 120-155 °C, une étude bibliographique a été réalisée et un recensement des matériaux a été effectué à partir des données trouvées dans la littérature [Bergman and Nogoiev, 1964 ; Hale et al., 1971 ; Lane, 1983 ; Cook et al., 1989 ; Bradshaw and Meeker, 1990 ; Perry and Phillips, 1995 ; Zhang et al., 1996 ; Zalba et al., 2002 ; Farid et al., 2004 ; Patnkaik, 2003 ; Minevich et al., 2004 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007 ; Shukla et al., 2008 ; Tamme et al., 2008 ; Waschull et al., 2009 ; Haillot et al., 2011 ; Roget, 2012 ; Rathod and Banerjee, 2013]. Les différents matériaux sont regroupés dans les tableaux ci-dessous, selon les deux gammes de température précitées (tableaux II-1 à II-7).

1.1. Critères de sélection des MCP

Une première sélection a été réalisée selon différents critères. Le premier critère concerne la température de changement d'état. Le matériau doit, idéalement, présenter une température de fusion comprise entre 70 °C et 85 °C ou entre 120 °C et 155 °C sous peine de se voir exclure de l'étude. Le deuxième critère concerne la variation d'enthalpie volumique que le MCP doit présenter, à savoir un minimum de 50 kWh.m⁻³. Le matériau doit également être disponible en quantité industrielle et son coût au kilogramme doit être raisonnable selon les critères des industriels et ne pas dépasser les 5 €.kg⁻¹. Le matériau ne doit être toxique ni pour l'Homme, ni pour l'environnement, ni corrosif avec le contenant. Le MCP doit également être stable thermiquement et ne doit pas présenter de phénomènes de dégradation à moins de 40 °C au-delà de la température de fusion.

D'autres critères sont essentiels mais peu disponibles dans la littérature : les propriétés thermo-physiques ne doivent pas se détériorer au cours des cycles thermiques (chauffage – refroidissement) et la surfusion doit être prise en compte. Ces derniers critères seront testés lors de la campagne expérimentale.

Les matériaux recensés sont des corps purs ou des mélanges eutectiques. Tout comme les corps purs, les mélanges à une concentration eutectique permettent d'avoir des températures de changements d'états uniformes.

Un code est présenté ci-dessous afin de répertorier les différents critères imposés aux MCP recensés dans la littérature :

 Enthalpie < 50 kWh.m⁻³

 Prix > 5 €.kg⁻¹

-  Non commercialisé
-  Toxique
-  Température de décomposition trop proche de la température de fusion
-  MCP eutectique

1.1.a) Gamme 70-85 °C

Les tableaux II-1 à II-3 présentent les différents MCP recensés dans la littérature dans la gamme 70-85 °C et sont regroupés par famille. Ainsi, le tableau II-1 présente les MCP de type inorganique, le tableau II-2 les MCP de type organique et le tableau II-3 les eutectiques.

Tableau II-1 : MCP inorganiques de type sels hydratés de la gamme 70-85 °C

MCP inorganiques type sels hydratés							
NOM	Formule	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m³]	N° CAS	Références bibliographiques
Trisodium phosphate dodecahydrate	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	75	1630	216	98	10101-89-0	[Perry and Phillips, 1995]
Tetrasodium pyrophosphate decahydrate	Na ₄ P ₂ O ₇ .10H ₂ O	79,5	1820	247	125	13472-36-1	[Perry and Phillips, 1995 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005]
Aluminium nitrate nonahydrate	Al ₂ (NO ₃) ₉ .9H ₂ O	72	1726	155	74	7784-27-2	[Perry and Phillips, 1995 ; Minevich et al., 2004 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Lithium acétate dihydrate	LiC ₂ H ₃ O ₂ .2H ₂ O	70	1300	150	54	6108-17-4	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Hydroxyde de barium octahydrate	Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78	2070	285	164	12230-71-6	[Hale et al., 1971 ; Lane, 1983 ; Perry and Phillips, 1995 ; Zalba et al., 2002 ; Patnaik, 2003 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005 ; Sharma et al., 2007 ; Shukla et al., 2008]

Tableau II-2 : MCP organiques de la gamme 70-85 °C

MCP organiques							
NOM	Formule	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m³]	N° CAS	Références bibliographiques
Arachidic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	76,5	824	227	52	506-30-9	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Stearic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70	940	200	52	57-11-4	[Hale et al., 1971]
Triméthyloléthane (1,1,1-Tris(hydroxyméthyl)éthane)	C ₆ H ₁₂ O ₃	81	1220	192	65	77-85-0	[Hale et al., 1971 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Acétamide	C ₂ H ₅ NO	81	1159	241	78	60-35-5	[Hale et al., 1971 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Nitro-isobutyl-glycol (2-méthyl-2-nitropropane-1,3-diol)	C ₄ H ₉ NO ₂	81-84	1319	201	74	77-49-6	[Hale et al., 1971 ; Zhang et al., 1996]
Bromocamphor	C ₁₀ H ₁₅ BrO	77	1449	174	70,035	10293-06-8	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Propionamide	C ₃ H ₇ NO	79	1042	168	49	79-05-0	[Zalba et al., 2002]
Dinitro toluène	C ₇ H ₅ N ₂ O ₄	70	1407	111	43	121-14-2	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Phénylacétique acid	C ₈ H ₈ O ₂	76,7	1080	102	31	103-82-2	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Benzylamine	C ₇ H ₉ N	78	981	174	47	100-46-9	[Sharma et al., 2007]
Thiosinamine	C ₄ H ₆ N ₂ S	77	1217	140	47	109-57-9	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Durene	C ₁₀ H ₁₄	79,3	838	156	36	95-93-2	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007]
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	82	1145	148	47	91-20-3	[Farid et al., 2003]
Biphényl	C ₁₂ H ₁₀	71	1166	119	39	92-52-4	[Zalba et al., 2002]

Tableau II-3 : MCP eutectiques de la gamme 70-85 °C

MCP eutectiques							
NOM	Formule [% massique]	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m ³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m ³]	N° CAS	Références bibliographiques
LiNO ₃ +Mg(NO ₃),6H ₂ O	14+86	72	1610	180	81		[Zalba et al., 2002]
NH ₂ CONH ₂ +NH ₄ Br	66,6+33,4	76	1548	161	69		[Lane, 1983 ; Zalba et al., 2002 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005]
Ca(NO ₃) ₂ +Zn(NO ₃) ₂ ,H ₂ O	3,7+88,7+7,6	74,8					[Bergmann and Nogojev, 1964]
LiNO ₃ .LiCl+LiCl.H ₂ O	40,3+25,1+34,6	78,8		161			[Bergmann and Nogojev, 1964]
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	25 + 65 + 10	80,5	1942	113	59		[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005]
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + KNO ₃	26.4 + 58.7 + 14.9	81,5		116			[Rathod and Banerjee, 2013]
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	27 + 68 + 5	81,6		108			[Rathod and Banerjee, 2013]

La synthèse bibliographique fait donc état de 26 matériaux susceptibles de jouer le rôle de MCP dans la gamme 70-85 °C. Cependant, parmi ces matériaux, certains ne répondent pas aux critères préalablement définis.

Les sept eutectiques sont écartés du fait de leur relative complexité de mise en œuvre au sein d'un système industriel. En effet, leur fabrication nécessite une composition très précise parfois difficile à réaliser à l'échelle industrielle.

L'acétamide, le nitro-isobutyl-glycol, le lithium acétate dihydraté et le triméthyloléthane, avec des coûts de respectivement 36 €.kg⁻¹, 37,8 €.kg⁻¹, 9,8 €.kg⁻¹ et 10,4 €.kg⁻¹ sont écartés pour raisons budgétaires.

L'hydroxyde de baryum octahydraté présente un potentiel toxicologique pour l'Homme et pour l'environnement et n'est donc pas retenu pour la suite de l'étude.

Enfin, le propionamide, le dinitro-toluène, l'acide phénylacétique, le benzylamine, le thiosinamine, le durène, le naphthalène et le biphenyl sont tous écartés car leur variation d'enthalpie volumique de changement de phase est en dessous de 50 kWh.m⁻³.

Ainsi, les MCP restants dans la gamme 70-85 °C sont au nombre de six. Bien que les données de la littérature recensent des critères adaptés au projet, il est essentiel de les vérifier et donc de mener une campagne expérimentale complète pour les caractériser. Ce travail a été réalisé conjointement avec l'IM2NP. Seuls les corps hydratés (trisodium phosphate dodecahydraté, tétrasodium pyrophosphate decahydraté et aluminium nitrate nonahydraté) ont été étudiés exclusivement par l'IM2NP. Les autres MCP ont été étudiés par l'IM2NP et le LaTEP. Aussi, dans la suite de ce chapitre, une étude détaillée des corps suivants sera présentée :

- l'acide arachidique ;
- l'acide stéarique ;
- le bromocamphor.

Seuls les principaux résultats seront donnés pour les corps hydratés (Post-Doctorat de Sonia Abidi – IM2NP dans le cadre du projet STEEP).

1.1.b) Gamme 120-155 °C

Les tableaux II-4 à II-7 présentent la synthèse des MCP recensés dans la gamme 120-155 °C. Le tableau II-4 y regroupe les MCP inorganiques, le tableau II-5 les eutectiques, le tableau II-6 recense les organiques de type polyols et enfin le tableau II-7 les autres corps organiques.

Tableau II-4 : MCP inorganiques de type sels hydratés dans la gamme 120-155 °C

MCP inorganiques type sels hydratés							
NOM	Formule	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m³]	N° CAS	Références bibliographiques
Ammonium zinc sulfate hexahydrate	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125	1931	257	119	7783-24-6	[Waschull et al., 2009]
Sodium acetate trihydrate	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	137	1450	172	69	6131-90-4	[Lane, 1983 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005]
Magnesium nitrate dihydrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130	1450			15750-45-5	[Perry and Phillips, 1995 ; Zaba et al., 2006 ; Waschull et al., 2009]

Tableau II-5 : MCP eutectiques dans la gamme 120-155 °C

MCP eutectiques							
NOM	Formule [% massique]	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m³]	N° CAS	Références bibliographiques
$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$	33+67	125	2199	170	98		[Cook et al., 1989 ; Waschull et al., 2009]
$\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	30+18+52	120	2217	155	95		[Roget, 2012]
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	42+15+43	140	2297				[Bradshaw and Meeker, 1990 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Sagara, 2005 ; Waschull et al., 2008]
$\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	40+7+53	142	2143				[Hale, 1971 ; Bradshaw and Meeker, 1990]
$\text{LiNO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	38,2+61,8	125	1734				[Tamme et al., 2008]
Bi+Pb	55,5+44,5	125	10484				[Hale, 1971 ; Sharma et al., 2007]

Tableau II-6 : MCP organiques de type polyols dans la gamme 120-155 °C

MCP organiques type polyols							
NOM	Formule	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m³]	N° CAS	Références bibliographiques
Xylose -D	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	147-151	1525	216-280	118	58-86-6	[Haillot et al., 2011]
Isomalt	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$	145	1040	170	71	64519-82-0	[Haillot et al., 2011]
Erythritol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	118-120	1480	340	139,8	149-32-6	[Haillot et al., 2011]
Xylose -L	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	147-151	1525	213	90	609-06-3	[Haillot et al., 2011]
Fructose-D	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	144-145	1690	145	68	57-48-7	[Haillot et al., 2011]
Isomaltulose monohydrate (Palatinose hydrate)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	122	1770			58024-13-8	[Bubnik et al., 1995]
Maltitol	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$	145-152	1620	173	78	585-88-6	[Haillot et al., 2011]
Lactitol	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$	146-152	1690	135-149	70	585-86-4	[Haillot et al., 2011]
Glucose -D	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	149-152	1540	174-192	82	50-99-7	[Haillot et al., 2011]

Tableau II-7 : Autres MCP organiques dans la gamme 120-155 °C

Autres MCP organiques							
NOM	Formule	T° fusion [°C]	Masse volumique solide [kg/m ³]	ΔH fusion [kJ/Kg]	Enthalpie volumique [kWh/m ³]	N° CAS	Références bibliographiques
Adipic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	151-155	1360	260	98	124-04-9	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Trométhamine/ Trométhanol	C ₄ H ₁₁ NO ₃	131	1353	285	107	77-86-1	[Roget, 2012]
Sebacic acid	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	131-133	1209	243	82	111-20-6	[Haillot et al., 2011 ; Roget, 2012]
Phthalic anhydride	C ₈ H ₄ O ₃	131	1530	159	67,6	85-44-9	[Haillot et al., 2011]
Benzamide	C ₆ H ₇ NO	127,2	1341	169	63	55-21-0	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007 ; Waschull et al., 2009]
Acide succinique anhydride	C ₄ H ₄ O ₃	118-121	1560	206	89,3	108-30-5	[Roget, 2012]
Suberic acid	C ₈ H ₁₄ O ₄	141-144	1020	245	69	505-48-6	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Diméthyl terephthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	142	1290	170	60,9	120-61-6	[Haillot et al., 2011]
Trans cinamic acid	C ₉ H ₈ O ₂	133	1250	153	53	140-10-3	[Haillot et al., 2011]
Valporic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	120	904	203	51	99-66-1	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	121,7	1266	143	50,3	65-85-0	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Sharma et al., 2007 ; Waschull et al., 2009]
Stilbene	C ₁₄ H ₁₂	126	970	167	45	103-30-0	[Sharma et al., 2007 ; Waschull et al., 2009]
Cross-linked HDPE	(C ₂ H ₄) _n	125	940	167	44	9002-88-4	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Waschull et al., 2009]
DL-malic acid	C ₄ H ₆ O ₅	131-140	1601	225	100	6915-15-7	[Haillot et al., 2011 ; Roget, 2012]
Malonic acid	C ₃ H ₄ O ₄	132-136	1620			141-82-2	[Haillot et al., 2011]
Maleic acid	C ₄ H ₄ O ₄	131-140	1590	235	104	110-16-7	[Haillot et al., 2011]
Urée	CO(NH ₂) ₂	132	1323	251	92	57-13-6	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Roget, 2012]
Tris(hydroxyméthyl)acetic acid	C ₅ H ₁₀ O ₅	124	1468	205	84	?	[Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]
Phénacétin	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	134	1240	175	60	62-44-2	[Zhang et al., 1996 ; Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005 ; Waschull et al., 2009]

Dans la gamme 120-155 °C, la synthèse bibliographique présente un nombre plus conséquent de MCP que dans la gamme 70-85 °C. En effet, dans cette gamme « haute » température, ce ne sont pas moins de 37 MCP recensés dans la littérature. Cependant, comme dans la gamme « basse » température, les critères imposés vont nettement réduire le nombre de prétendants.

Pour les raisons précitées, les six eutectiques sont écartés de la liste. Pour des problèmes d'approvisionnement en quantité industrielle, le magnésium nitrate dihydraté, l'ammonium zinc sulfate hexahydraté, l'isomaltulose monohydraté, le lactitol, le trométhanol et l'acide tris(hydroxyméthyl) acétique sont également exclus. Le benzamide et la phénacétine présentent une toxicité notable pour l'Homme et l'environnement. En raison de leur faible variation d'enthalpie volumique de changement d'état, le stilbène et le Cross-linked HDPE (polyéthylène) ne sont pas retenus. Pour cause de dégradation prématurée, le sodium acétate dihydraté, le fructose-D, le glucose-D, l'acide trans-cinnamique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide maléique et l'urée sont également évincés. Enfin, avec un prix de respectivement 641 €.kg⁻¹, 41 €.kg⁻¹ et 38 €.kg⁻¹, le xylose-L, l'acide valporique et l'acide subérique présentent un coût trop important et ne répondent donc pas au critère financier prédéterminé.

Par conséquent, dix MCP de la gamme 120-155 °C ont été sélectionnés et ont été caractérisés durant le projet. Comme pour la gamme « basse » température, les travaux de l'étude ont été réalisés en partenariat avec l'IM2NP. Seule l'étude des polyols (Xylose-D, Isomalt, Erythritol et Maltitol) a été faite exclusivement par l'IM2NP. L'étude des autres MCP a été réalisée par l'IM2NP et le LaTEP.

Ainsi, seront présentés, dans la suite de ce chapitre, les résultats détaillés des corps organiques retenus que sont :

- l'acide adipique ;
- l'acide sébacique ;
- l'anhydride phtalique ;
- l'anhydride succinique ;
- le diméthyl téréphtalate ;
- l'acide benzoïque.

Les principaux résultats obtenus par l'IM2NP pour les polyols seront résumés.

2 - Techniques de caractérisation des MCP

La caractérisation des MCP faite au LaTEP a été réalisée à l'aide de deux techniques successives. La première, la calorimétrie différentielle à balayage, a permis de valider les paramètres de base des MCP, à savoir leur température de fusion et leur variation d'enthalpie lors du changement de phase. Cette étape a été opérée par le DSC131 de Setaram. Cette première phase de calorimétrie a été complétée par un cyclage thermique du matériau qui a été soumis à 75 cycles de fusion/cristallisation grâce au Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer afin d'analyser une éventuelle dégradation thermique. Enfin, la deuxième technique a consisté en une analyse thermogravimétrique des MCP afin d'observer leurs variations de masse dès lors qu'ils sont soumis à un cycle thermique programmé sous atmosphère contrôlée.

Les phénomènes de surfusion étant plus importants dans de petits volumes, les résultats obtenus au cours des refroidissements en DSC (DSC131 et Pyris Diamond) ne sont pas forcément représentatifs des phénomènes réels observés dans des plus grands volumes de MCP. Pour cette raison, les matériaux seront ensuite testés par l'IM2NP dans un calorimètre différentiel « eXtra Large », XL [Roget, 2012] qui permet de rendre compte au mieux de la cinétique des changements de phase se produisant dans une enceinte de plus d'un demi-litre.

Cette sous-partie est donc dédiée à la description des appareils utilisés et aux détails des différents protocoles expérimentaux mis en place lors de la caractérisation des matériaux présélectionnés.

2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

2.1.a) Présentation générale de la calorimétrie

La calorimétrie différentielle à balayage, plus connue sous le nom de DSC, acronyme de Differential Scanning Calorimetry, est une technique d'analyse thermique particulièrement utilisée pour la caractérisation des MCP. Elle permet de mesurer, entre autres, les températures et les enthalpies de transition de phase des MCP. Le principe repose sur la mesure de la différence d'énergie entre un échantillon contenant le MCP, et une référence vide, tous deux soumis à une même contrainte de température. La différence d'énergie entre l'échantillon et la référence permet donc de caractériser le comportement thermique du matériau et de quantifier ses transformations endothermiques lors de la fusion et exothermiques lors de la cristallisation. Cette différence d'énergie, représentant l'écart de flux thermique entre l'échantillon et la référence, est tracée en fonction du temps ou de la température sur un graphique nommé thermogramme (figures II-1 (a) et II-1 (b)).

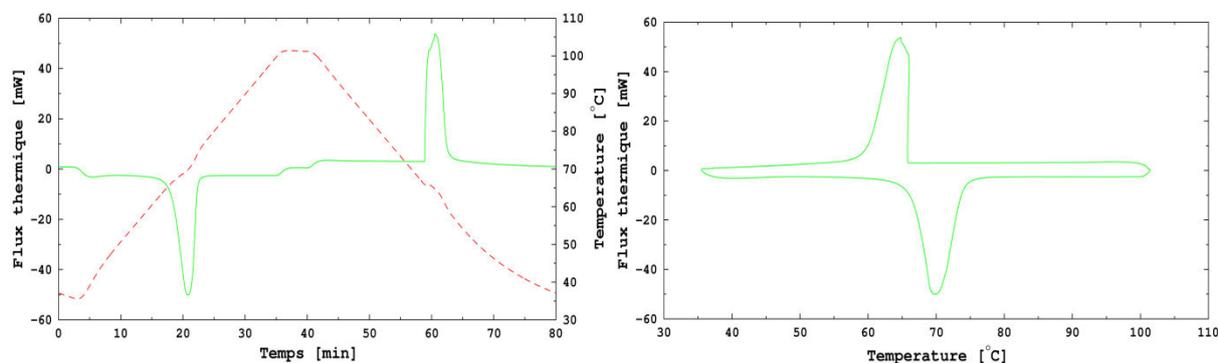


Figure II-1 : Exemples de thermogrammes pour l'acide stéarique. Gauche (a) : Flux thermique et température en fonction du temps. Droite (b) : Flux thermique en fonction de la température

Dans la suite de cette thèse, le sens endothermique sera toujours orienté vers le bas et le sens exothermique toujours vers le haut. Ainsi, la fusion, phase où le MCP absorbe l'énergie (transition endothermique), sera détectée par un pic de signal négatif, tandis que la cristallisation, phase où le MCP restitue l'énergie (transition exothermique) sera détectée par un pic de signal positif. De plus, sur les thermogrammes représentant l'évolution du flux de chaleur et de la température en fonction du temps, le signal de température sera tracé en traits pointillés rouges tandis que le signal du flux de chaleur sera tracé en trait continu vert.

2.1.b) Post-traitement des résultats

La figure II-2 présente deux exemples de post traitement d'un thermogramme lors de la fusion et lors de la cristallisation du matériau. La température T_{onset} correspond à la température relevée à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion du début du pic.

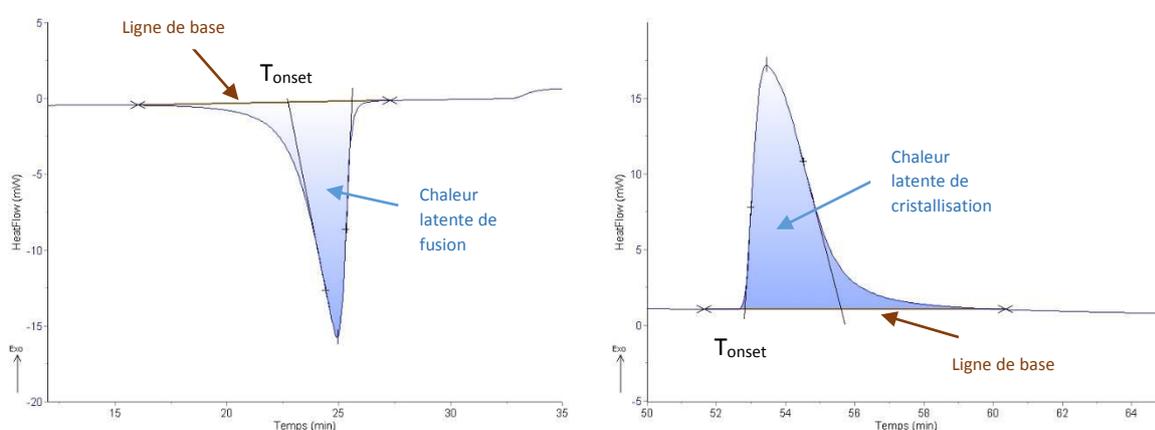


Figure II-2 : Exemples de post-traitement des résultats de l'acide stéarique. Gauche (a) : thermogramme d'une transition endothermique. Droite (b) : thermogramme d'une transition exothermique

Cette température onset correspond à la température de fusion du MCP dans le cadre d'une transition solide-liquide d'un corps pur et à la température de cristallisation du MCP dans le cadre d'une transition liquide-solide. De plus, l'intégration du signal entre le début et la fin du changement de phase, i.e. l'aire entre le signal du flux et la ligne de base, fournit la variation d'enthalpie absorbée ou dégagée par le MCP lors de la transformation correspondant à la chaleur latente.

2.1.c) Calorimètre à flux de chaleur

- Description

Le LaTEP est équipé d'un DSC131 de Setaram (figure II-3) qui appartient à la famille des calorimètres à flux de chaleur.



Figure II-3 : Vue de face du calorimètre DSC131 de Setaram

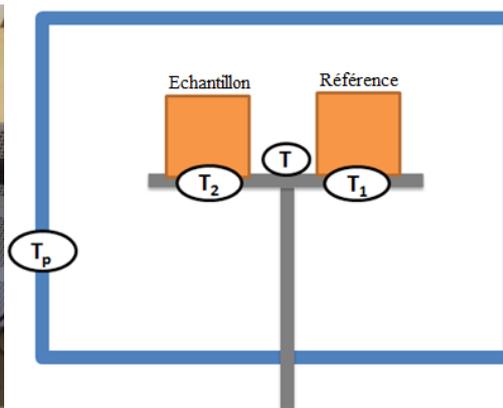


Figure II-4 : Tête de mesure d'un calorimètre

Pour ce type de famille, la chauffe est réalisée par un petit four à résistor métallique qui est programmé pour suivre une consigne de température précise. Cette dernière correspond à la température mesurée par le thermocouple T placé au centre du four (figure II-4) entre les deux cellules.

Deux autres thermocouples (T_1 et T_2) mesurent les températures de l'échantillon et de la référence. N'ayant pas les mêmes propriétés thermo-physiques du fait de la présence du MCP à l'intérieur de la cellule contenant l'échantillon, la différence de température relevée entre T_1 et T_2 , pour un flux identique transmis, permet de calculer la différence de température entre l'échantillon et la référence. Couplée aux coefficients de calibration obtenus lors de l'étalonnage, cette différence de température entre les deux cellules est corrélée à une différence de flux thermique.

- *Protocole expérimental*

Le protocole de préparation des échantillons est une phase particulièrement importante en calorimétrie car de la précision de la manipulation et du pesage des éléments dépend l'exactitude des résultats finaux. Les MCP sont placés dans des cellules en aluminium d'une capacité de 120 μL (figure II- 5) avant analyse qui sont ensuite serties à l'aide d'un poinçon fourni par la société Setaram, fabricant du DSC131.

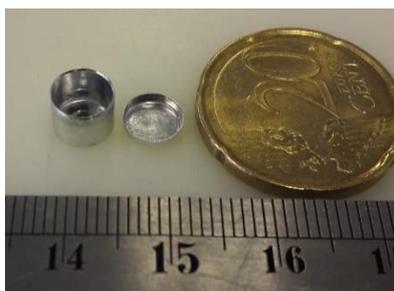


Figure II-5 : Cellule Setaram de 120 μL

La différence de masse entre la cellule vide et la cellule pleine est mesurée avec une précision de 0,002 mg à l'aide de la balance Mettler Toledo XP26. L'incertitude sur la masse de l'échantillon est donc de 0,004 mg (somme de l'incertitude de la cellule vide et de la cellule pleine).

Une fois la cellule remplie de MCP et introduite dans le calorimètre, il est nécessaire d'établir le programme de température auquel va être soumis l'échantillon. Pour cette première phase de caractérisation, trois cycles de fusion/cristallisation ont été réalisés avec des températures haute et basse bien définies pour chaque matériau, dépendant de leur température de fusion (figure II-6). Tous les cycles sont réalisés à une vitesse de 2 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et des paliers isothermes de cinq minutes seront

respectés à des températures haute et basse correspondant à la température de fusion incrémentée ou décrémentée de 35 °C. La vitesse retenue permet de limiter les gradients thermiques dans la cellule tout en obtenant un thermogramme significatif. La durée du palier assure une fusion ou une cristallisation complète du matériau dans la cellule.

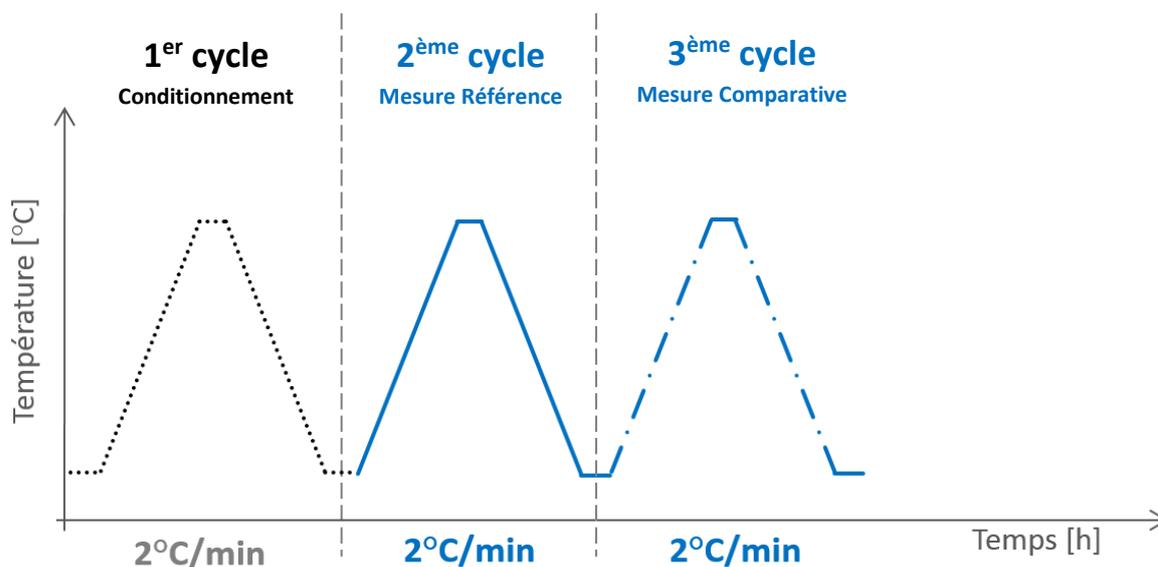


Figure II-6 : Programme de température pour la caractérisation des MCP avec le DSC131

Le premier cycle thermique, appelé cycle de conditionnement, permet de faire fondre le MCP et engendre sa répartition homogène au fond de la cellule afin d'optimiser son contact thermique avec les parois du creuset. Le second cycle est le cycle dit de référence : c'est sur celui-ci que les relevés des températures et de l'enthalpie de changement d'état seront effectués. Enfin, le troisième cycle permet de vérifier les propriétés thermo-physiques relevées sur le deuxième cycle.

Une fois l'expérimentation achevée, la cellule est une nouvelle fois pesée afin d'observer s'il y a eu ou non une perte de masse de MCP durant l'expérience.

2.1.d) Calorimètre à compensation de puissance

- *Description*

Outre le DSC131, le laboratoire possède un Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer (figure II-7) qui appartient à la famille des calorimètres à compensation de puissance.

Dans ce type de calorimètre, la référence et l'échantillon sont disposés dans deux fours distincts, tous deux constitués d'un thermocouple à résistance de platine et d'un élément chauffant. Les fours vont suivre un programme de température défini par l'opérateur. Les éléments chauffants présents dans chaque four vont s'assurer que la température des deux fours reste constante tout au long de l'expérience. La présence du MCP au sein du four contenant l'échantillon va engendrer une différence de comportement thermique par rapport au four contenant la cellule de référence, obligeant les éléments chauffants à ajuster leur génération d'énergie. C'est cette différence de puissance enregistrée qui, grâce aux coefficients d'étalonnage, fournit le thermogramme résultant.



Figure II-7 : Vue de face du calorimètre Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer

- **Protocole expérimental**

Les expériences ont été réalisées à l'aide de cellules hermétiques (21 bars), proposées par Perkin-Elmer et de capacité 60 μL (figure II-8). Une fois remplies de MCP, les cellules sont serties à l'aide d'une presse. Les cellules sont pesées de la même manière que les cellules du DSC131 et présentent donc une incertitude sur la masse de MCP de l'ordre de 0,004 mg.



Figure II-8 : Cellule hermétique Pyris Diamond DSC de 60 μL

L'objectif des essais réalisés sur le Pyris Diamond DSC est de tester la tenue thermique des MCP lors de plusieurs cycles de fusion/cristallisation. Le nombre de segments de programmation (rampe ou isotherme) que peut accepter le Pyris Diamond DSC est limité à 300. Un cycle complet de fusion/cristallisation représente à lui seul quatre segments : un plateau isotherme, une rampe de chauffe, un plateau isotherme et une rampe de refroidissement. Ainsi, les essais de cyclage thermique ont été limités à 75 cycles de fusion/cristallisation du MCP. Afin de réduire le temps d'expérimentation par MCP, une vitesse de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ a été fixée lors des rampes de chauffe et de refroidissement et des paliers isothermes d'une minute à des températures de 30 $^{\circ}\text{C}$ au-dessus de la température de fusion et 30 $^{\circ}\text{C}$ au-dessous de la température de cristallisation (figure II-9).

Comme pour le DSC131, le premier cycle correspond au cycle de conditionnement du MCP. Le second, quant à lui, correspond au cycle de référence et est comparé sur un même thermogramme aux 38^{ème} et 75^{ème} cycles. Les trois cycles seront superposés sur un même thermogramme, permettant une analyse visuelle immédiate de l'évolution des températures de fusion et de cristallisation. La détermination des enthalpies de changement de phase de ces trois cycles permettra de constater s'il y a dégradation ou non du MCP durant l'expérience.

Enfin, à la fin de l'expérience, la capsule sera à nouveau pesée pour déterminer s'il y a eu une perte de masse. Cette pesée permet de vérifier l'étanchéité de la cellule.

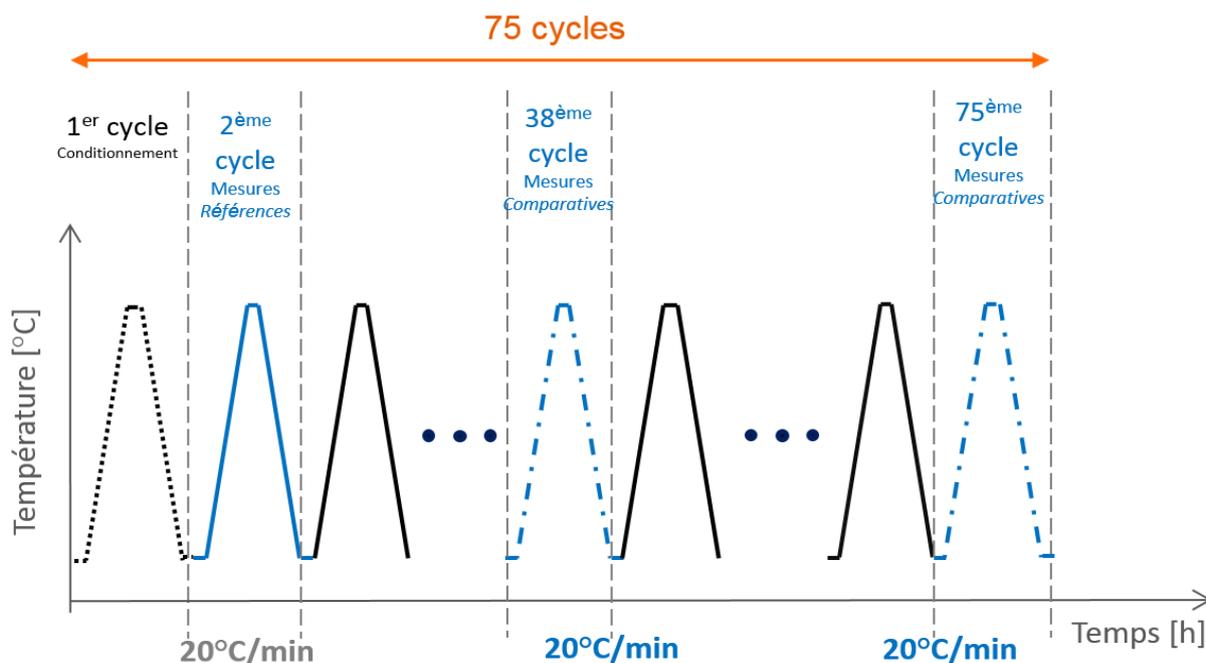


Figure II-9 : Programme de température pour le test de stabilité thermique des MCP avec le Pyris Diamond DSC

2.1.e) Etalonnages des calorimètres

Afin d'obtenir des mesures de puissance, un étalonnage du calorimètre est indispensable. En effet, la présence de différentes résistances thermiques au sein de l'enceinte engendre une différence de température entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon. La détermination des coefficients d'étalonnage pour transposer la température et l'énergie mesurées en température et énergie réelles est donc indispensable.

L'étalonnage est réalisé avec des matériaux dits étalons d'une très grande pureté pour lesquels la température et l'enthalpie de changement de phase sont précisément connues. Les deux calorimètres présents au laboratoire : le DSC131 de Setaram et le Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer ont été calibrés, en température et en énergie, avec des matériaux présentant des températures de transition de phase proches de celles des matériaux étudiés. Ainsi, afin d'encadrer l'intervalle d'étude, l'étalonnage a été effectué avec cinq matériaux étalons (corps certifiés pour étalonnage), dont les propriétés sont référencées dans le tableau II-8 :

Tableau II-8 Corps étalons utilisés pour la calibration des calorimètres (corps pour étalonnage fournis avec données certifiées)

Corps étalons	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J.g ⁻¹)	Pureté (%)
Gallium	29,76	80,17	99,99999
Naphtalène	80,23	148,11	99,9
Acide benzoïque	122,35	147,90	100,0
Indium	156,60	28,45	99,99
Etain	231,88	60,46	99,9985

2.1.f) Incertitudes sur les mesures des calorimètres

Bien que les appareils aient été calibrés de manière précise et rigoureuse, des incertitudes de mesure sont à considérer. En effet, les étalonnages ont été effectués dans des conditions de température, d'hygrométrie et de pression bien particulières et la variation de ces paramètres peut venir influencer les résultats de mesure. De plus, les incertitudes liées aux manipulations de l'expérimentateur et aux appareils de mesures lors du remplissage, du conditionnement et de la pesée des cellules dans un premier temps, puis sur le post traitement des résultats dans un second temps peuvent engendrer des différences notables sur les températures et les enthalpies mesurées.

Le traitement statistique des incertitudes aléatoires est basé sur la répétition des mesures. Ainsi, une étude de répétabilité a été réalisée sur deux corps étalons, une pour chaque gamme de température, afin d'établir un écart type sur les températures et sur la variation d'enthalpie de transition de phase. Cette étude a été réalisée avec les deux calorimètres : le DSC131 et le Pyris Diamond DSC. Pour les températures, l'incertitude sera directement appliquée sur les valeurs de température mesurées et représentera l'incertitude de mesure. Pour la variation d'enthalpie, qui peut varier du simple au double selon les corps étudiés, un pourcentage correspondant à l'incertitude relative calculée au préalable pour chacun des corps étalons sera appliqué.

Le naphthalène pour la gamme 70-85 °C et l'acide benzoïque pour la gamme 120-155 °C ont été sélectionnés comme étalons. Ces deux MCP ont été passés cinq fois au DSC131 et cinq fois au Pyris Diamond DSC. Une nouvelle cellule de mesure a été préparée lors de chaque expérimentation.

L'écart type de la distribution des valeurs de températures et de variations d'enthalpies de fusion, noté σ , est calculé comme suit (Eq. II-1 et II-2) [Bally and Beroir, 2008]. Ainsi pour la température :

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (T_i - \bar{T})^2}{N-1}} \quad (\text{Eq. II-1})$$

Et pour la variation d'enthalpie :

$$\sigma_{\Delta H} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta H_i - \overline{\Delta H})^2}{N-1}} \quad (\text{Eq. II-2})$$

Avec N le nombre d'expériences. \bar{T} et $\overline{\Delta H}$ représentent respectivement la température et la variation d'enthalpie de fusion moyennes sur la totalité des expériences.

L'incertitude sur la valeur de la moyenne, notée δ , est ensuite fournie par la loi de Student, particulièrement adaptée lorsque le nombre d'expériences est faible [Gaudoin] :

$$\delta = St_{N-1, \gamma} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Avec $St_{N-1, \gamma}$ le nombre de Student dépendant du nombre d'expériences et du niveau de confiance, γ , souhaité. Dans la table de Student, pour une expérience avec cinq échantillons et un niveau de confiance de 99 % (i.e. la probabilité que la moyenne de la prochaine série de mesures soit contenue dans l'incertitude fournie par δ est de 99 %), le nombre de Student ($St_{4, 99\%}$) vaut 4,604 [Gaudoin].

Les résultats des incertitudes du DSC131 sont recensés dans le tableau II-9, dans lequel la moyenne, l'écart type et l'incertitude ont été calculés sur la température et la variation d'enthalpie de fusion pour les deux corps étalons précités.

Tableau II-9 : Mesure des incertitudes du DSC131

DSC131				
Expérience n°	Naphtalène		Acide benzoïque	
	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} (J.g ⁻¹)	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} (J.g ⁻¹)
1	78,5	146,8	121,4	141,1
2	78,3	142,6	121,3	147,8
3	78,3	143,0	121,3	147,7
4	78,2	137,3	121,2	148,6
5	78,2	141,2	121,3	146,8
Moyenne	78,3	142,18	121,3	146,4
σ	0,1	3,4	0,1	3,0
δ	0,2	7,0	0,2	6,2

L'incertitude sur la température de fusion est de 0,2 °C sur ces deux corps. Ces deux valeurs représenteront, par la suite, les incertitudes de mesure sur les valeurs de température de fusion relevées au DSC131 sur les MCP de la gamme 70-85 °C et ceux de la gamme 120-155 °C. Avec une variation d'enthalpie de fusion moyenne de 142,18 J.g⁻¹ pour le naphtalène et une incertitude calculée à 7,0 J.g⁻¹, l'erreur relative sur cette mesure s'élève à 4,9 %. En faisant de même pour l'acide benzoïque, qui présente une enthalpie de fusion moyenne de 146,4 J.g⁻¹ et une incertitude de 6,2 J.g⁻¹, il est possible de déterminer l'erreur de mesure qui est de 4,2 %.

La même démarche a été mise en œuvre sur le Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer afin d'établir les incertitudes de mesure sur les températures de fusion et de cristallisation ainsi que sur la variation d'enthalpie de fusion des corps étudiés. Les résultats de la campagne expérimentale sont regroupés dans le tableau II-10.

Tableau II-10 : Mesure des incertitudes du Pyris Diamond DSC

Pyris Diamond DSC				
Expérience n°	Naphtalène		Acide benzoïque	
	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} (J.g ⁻¹)	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} (J.g ⁻¹)
1	79,6	145,6	121,7	145,2
2	79,6	145,9	121,7	145,1
3	79,6	145,6	121,7	143,7
4	79,4	145,8	121,6	143,6
5	79,4	144,5	121,3	143,3
Moyenne	79,52	145,48	121,6	144,18
σ	0,1	0,6	0,2	0,9
δ	0,2	1,2	0,4	1,9

Les incertitudes sur les températures de fusion ont été calculées pour le naphtalène et l'acide benzoïque et sont respectivement de 0,2 °C et de 0,4 °C. Concernant la variation de l'enthalpie lors de la fusion, l'incertitude est de 1,2 J.g⁻¹ pour le naphtalène et représente donc une erreur relative de 0,8 % sur la mesure. Pour l'acide benzoïque, cette incertitude est calculée à 1,9 J.g⁻¹. L'erreur relative associée est donc de 1,3 % sur les valeurs mesurées.

2.1.g) Calorimètre XL « eXtra Large »

Ce calorimètre « XL » a été développé par l'IM2NP afin de s'affranchir de certains effets d'échantillonnage observés lors de l'utilisation d'appareils de DSC classiques. En effet, les échantillons analysés dans les calorimètres commerciaux sont généralement contenus dans des creusets dont la taille excède rarement 200 µL. Ces petits volumes sont suffisants pour caractériser avec précision les

variations d'enthalpies aux points de transition, mais deviennent limitants lorsque le comportement de ces mêmes matériaux est étudié au refroidissement, principalement à cause du phénomène de surfusion.

L'utilisation du calorimètre XL permet aux cinétiques de germination et de croissance ainsi qu'aux transferts thermiques d'être plus proches de ceux attendus dans l'enceinte industrielle. Par conséquent, les températures de cristallisation mesurées à l'aide de ce dispositif sont plus significatives pour notre application de stockage de l'énergie thermique que celles obtenues par la DSC classique.

- *Description*

Le calorimètre XL [Roget, 2012], reprend le principe de la calorimétrie différentielle classique. Les creusets sont remplacés par des capsules cylindriques en aluminium d'un volume utile de 0,565 L, dont les extrémités sont munies de deux flasques pour accueillir des bouchons munis de joints d'étanchéité (figure II-10). Chacune d'elles est instrumentée à l'aide d'un thermocouple de type K qui réalise un « tour mort » autour de la capsule et d'un fluxmètre fixé sous la capsule à l'aide d'un ruban adhésif en aluminium (figure II-10).



Figure II-10 : Vue d'une capsule en aluminium pour l'étude des MCP dans le calorimètre XL [Roget, 2012]

Deux cellules (cellule de référence et cellule contenant l'échantillon) sont placées dans un bac isolé rempli de fluide caloporteur (figure II-11). Ce fluide caloporteur peut être régulé en température pour réaliser des cycles de fusion/cristallisation.

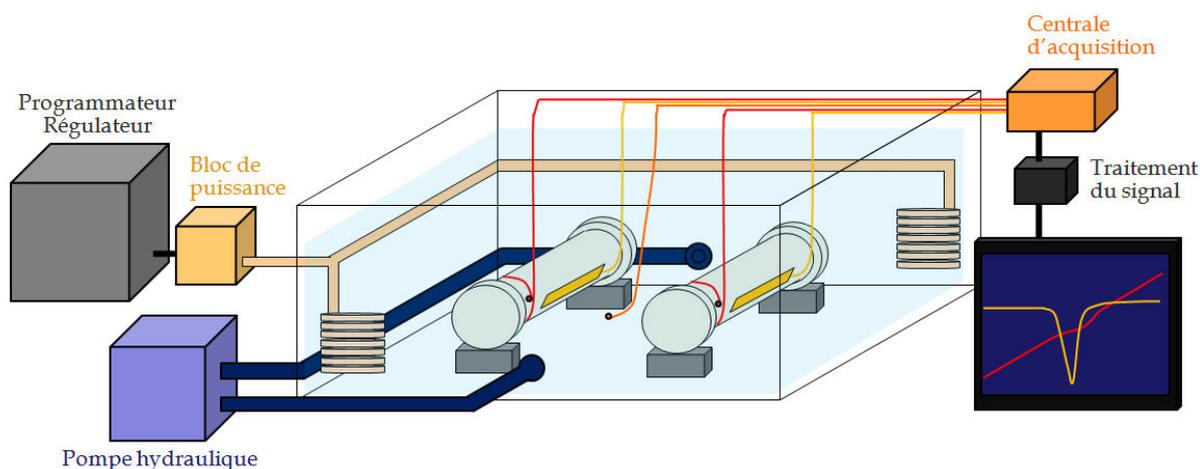


Figure II-11 : Schéma du calorimètre XL développé au laboratoire IM2NP [Roget, 2012]

Une centrale d'acquisition permet la mesure des températures et des deux flux thermiques toutes les 30 secondes. Les deux flux thermiques sont ceux traversant la cellule échantillon et la cellule de référence. Les températures sont les températures de l'échantillon et de la cellule référence ainsi que trois températures prélevées à trois niveaux judicieusement choisis dans le bain pour en contrôler

l'homogénéité thermique. La moyenne des trois températures représentera la température du bain. A partir des deux flux thermiques un signal différentiel est calculé à chaque pas d'acquisition.

La figure II-12 ci-dessous montre le type de thermogramme obtenu avec ce calorimètre XL.

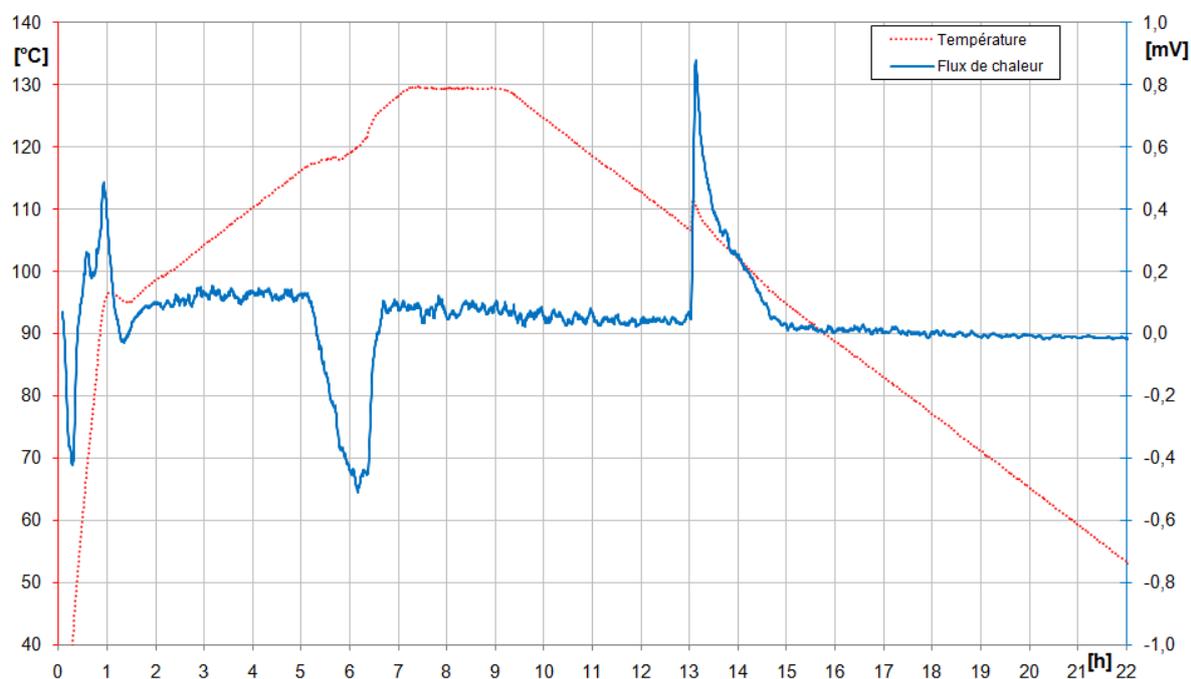


Figure II-12 : Thermogramme obtenu à l'aide du calorimètre « XL » pour un échantillon de 469 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [Roget, 2012]

Le calorimètre XL a la possibilité de mesurer des énergies de transformation, mais il n'a pas été étalonné en énergie car il aurait nécessité de trop grandes quantités de matériaux étalons de grande pureté, et n'aurait pas apporté de meilleures précisions sur les mesures des enthalpies de fusion que la DSC classique. Son utilisation est donc exclusivement réservée à la détermination des températures de cristallisation.

- **Protocole**

Le produit est fondu sous hotte dans un récipient inox puis transféré sans turbulence dans la cellule. Le but de l'opération est de minimiser le volume libre. La quantité d'échantillon est pesée à 0,1 g près.

Dans certains cas la cellule est pesée après cyclage thermique afin de mettre en évidence une éventuelle perte de masse lors du traitement thermique.

Le test du MCP au calorimètre XL consiste à soumettre l'échantillon à un certain nombre de cycles de fusion/cristallisation dans des conditions de chauffage-refroidissement proches des conditions ultérieures d'utilisation. Le calorimètre est rapidement chauffé à $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure II-13) jusqu'à environ $20 \text{ }^\circ\text{C}$ en dessous de son point de fusion. Après une stabilisation de deux heures, un chauffage à $0,1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est imposé. Il simule la phase de stockage dans le processus industriel. Un palier à température constante est ensuite programmé afin de permettre à la température du bain de se stabiliser avant d'amorcer le refroidissement et la solidification, qui simule la phase de déstockage de l'énergie thermique.

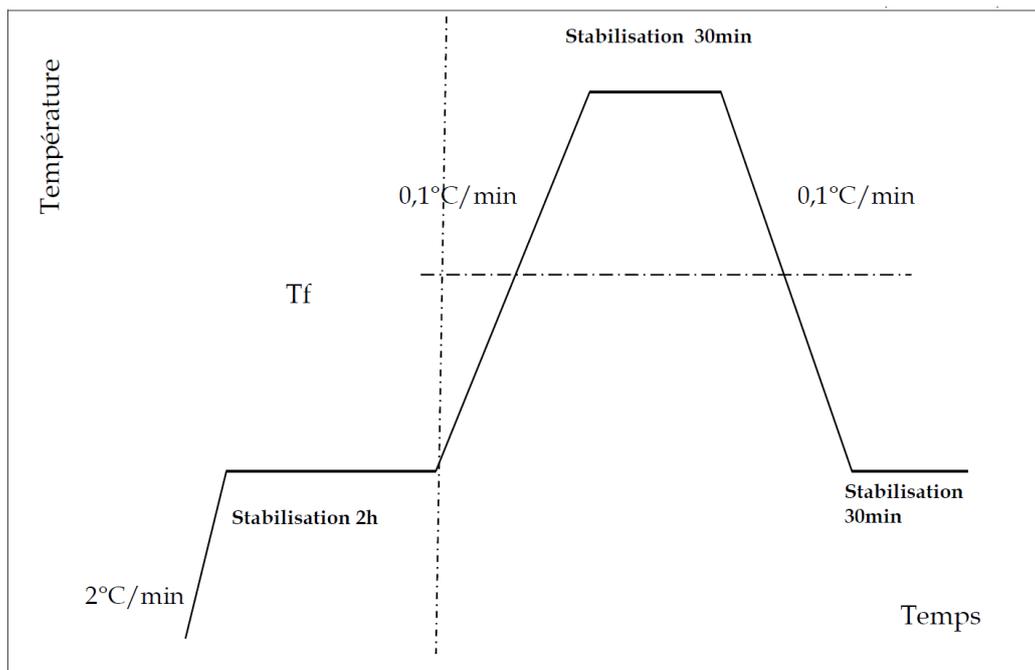


Figure II-13 : Thermogramme d'un cycle chauffage-refroidissement programmé [Roget, 2012]

Les résultats du calorimètre XL ne seront reportés dans ce rapport que si la surfusion est importante avec les essais de DSC classique.

2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG)

2.2.a) Description

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure le changement de masse d'un matériau en fonction du temps lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée. Son utilisation permet de compléter sur une plus large plage de températures la stabilité thermique et les caractéristiques de dégradation du MCP.



Figure II-14 : Vue de face du thermogravimètre Setsys Cryostat

Le thermogravimètre utilisé ici est le Setsys Cryostat de chez Setaram (figure II-14) et est constitué de cinq éléments principaux (figure II-15) :

- une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon ;
- un four permettant de contrôler la température ;
- un module de pesée protégé par un gaz inerte ;
- un thermocouple placé au plus près de la nacelle mesurant la température ;
- un ordinateur permettant le pilotage de l'ensemble et l'enregistrement des données.

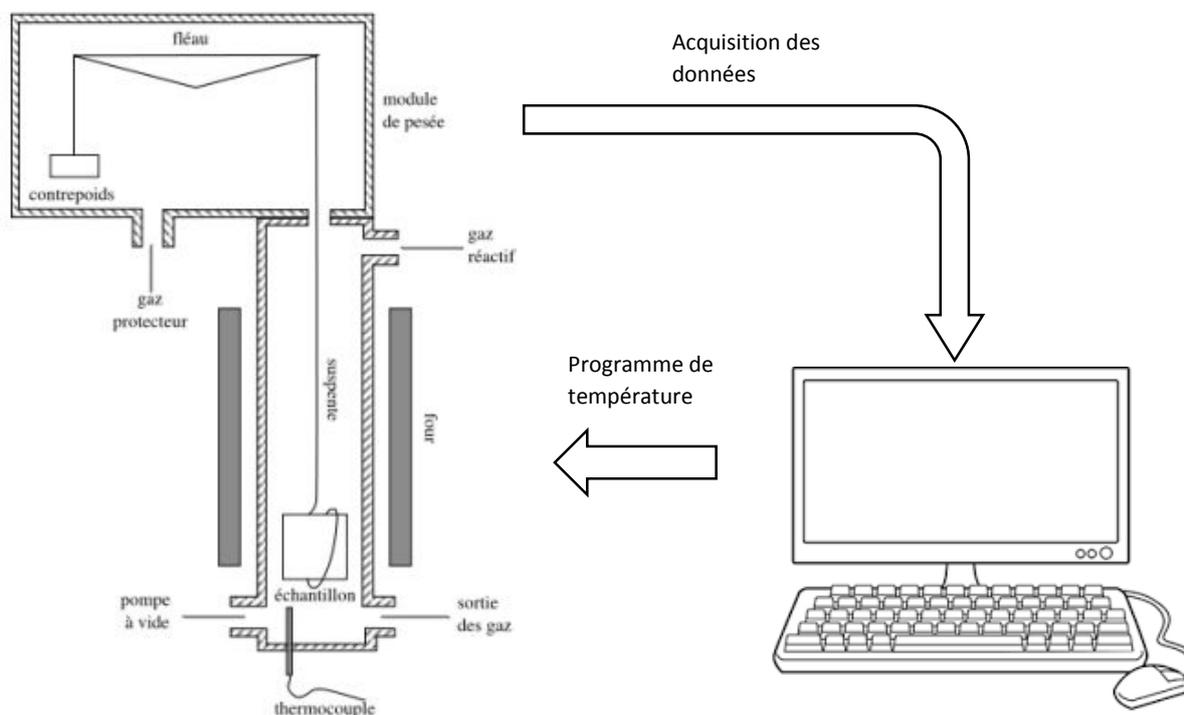


Figure II-15 : Vue détaillée d'un thermogravimètre. Adapté de [Berlioux et al., 2010]

Afin d'enregistrer la variation de masse, le fléau de la balance sera maintenu en position horizontale, et la force nécessaire (différence de poids entre l'ensemble suspente-échantillon et le contrepoids) pour maintenir cette position sera mesurée. Cette mesure est réalisée à l'aide d'électroaimants qui vont enregistrer le courant nécessaire pour assurer l'équilibre.

2.2.b) Protocole expérimental

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une nacelle en alumine d'une contenance de 170 μL pouvant résister jusqu'à 1750 $^{\circ}\text{C}$ (figure II-16). La première étape consiste à peser la nacelle vide, à y introduire le MCP et à repeser l'ensemble afin d'obtenir la masse de MCP à analyser. La pesée étant effectuée sur la même balance que lors des essais de DSC (Mettler Toledo XP 26), la même incertitude sur la masse de l'échantillon est retrouvée, à savoir 0,004 mg.



Figure II-16 : Nacelle en alumine

Une fois préparée, la nacelle sera suspendue à la suspente et sera, durant toute la durée de l'expérience, balayée par un gaz dit de balayage. L'utilisation de l'air comme gaz de balayage de la nacelle est justifiée par le conditionnement du MCP qui se fera sur des quantités de l'ordre de la tonne à échelle industrielle, et par la difficile mise en place d'une atmosphère inerte lors de ce processus.

Le programme de « température » imposé à l'échantillon sera propre à chaque MCP mais présentera les mêmes caractéristiques :

- un palier isotherme de dix minutes imposé à 35 °C en dessous de la température de fusion ;
- une rampe de température à 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 100 °C au-dessus de la température de fusion.

Si la température du palier isotherme a été fixée de façon arbitraire, la température maximale, elle, sert à connaître l'évolution de la dégradation du MCP sur une large plage de températures. Ceci permet d'analyser l'impact qu'aurait une élévation anormale de la température du MCP suite à une défaillance, par exemple, du système de régulation de température du procédé industriel auquel serait couplé le système de stockage.

A la fin de l'expérience, il sera possible de tracer sur un graphe l'évolution de la masse et de la température de l'échantillon en fonction du temps (figure II-17).

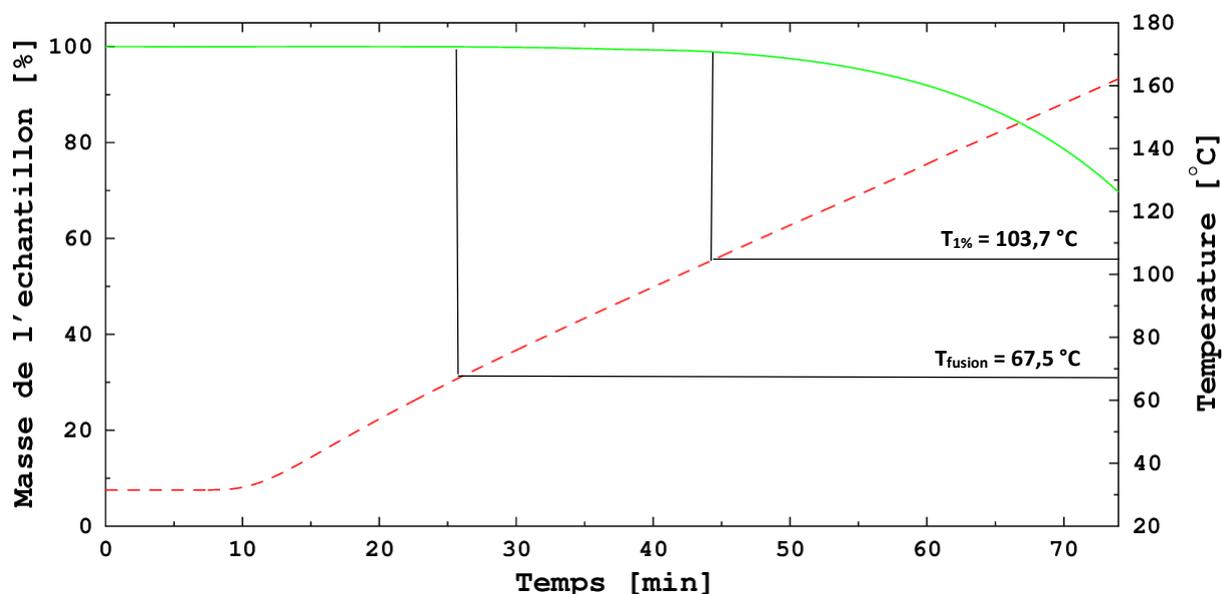


Figure II-17 : Exemple de post traitement d'une analyse de thermogravimétrie sur l'acétamide

La masse de l'échantillon sera toujours tracée en trait plein vert et sera exprimée en pourcentage de la masse initiale. La température de l'échantillon, quant à elle, sera représentée par des traits pointillés rouges et sera exprimée en degré Celsius.

Par ailleurs, sur le graphique, seront reportées également deux températures qui paraissent importantes : la température de fusion du matériau obtenue en DSC, notée T_{fus} , et la température à partir de laquelle le matériau perd 1 % de sa masse initiale, mesurée à l'ATG, notée $T_{1\%}$. Cette température correspond à la température à partir de laquelle la dégradation est supposée irréversible. Il faudra par conséquent que la différence de température entre T_{fus} et $T_{1\%}$ soit suffisamment grande pour que le matériau puisse être utilisé à échelle industrielle sans risque de dégradation.

3 - Caractérisation des candidats

Cette partie vise à présenter en détail les résultats de caractérisation propres à chaque candidat. Ainsi, chaque paragraphe sera dédié à un matériau, de grade laboratoire, retenu dans les parties 1.1.a) et 1.1.b) Les résultats seront détaillés par ordre chronologique des essais qui ont été effectués, à savoir les résultats avec le DSC131 de Setaram, suivis des résultats au Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer, et enfin les analyses thermogravimétriques. Les résultats obtenus avec le calorimètre XL seront précisés dans le cas où le MCP a une surfusion importante lors des mesures avec les DSC. Chaque paragraphe portera le nom du matériau étudié ainsi que son fournisseur et sa pureté.

Pour rappel, sur les thermogrammes, le sens endothermique (fusion) sera toujours dirigé vers le bas. La courbe en traits pointillés rouges représentera la température de l'échantillon tandis que celui en trait plein vert représentera le flux thermique associé au MCP.

3.1. Gamme 70-85 °C

3.1.a) Acide arachidique – Alfa Aesar (98 %)

L'acide arachidique connu aussi sous le nom d'acide icosanoïque ou acide eicosanoïque est un acide gras constitué d'une chaîne de 20 atomes de carbone, de formule brute $C_{20}H_{40}O_2$ et de formule semi-développée $CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$, que l'on trouve dans les arachides.

Dans la littérature, l'acide arachidique est référencé par Sharma et al. [Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005] comme ayant une température de fusion de 76,5 °C et une enthalpie de changement d'état de 227 J.g⁻¹.

Les résultats présentés sur la figure II-18 ont été obtenus avec un échantillon d'une masse de 30,602 mg.

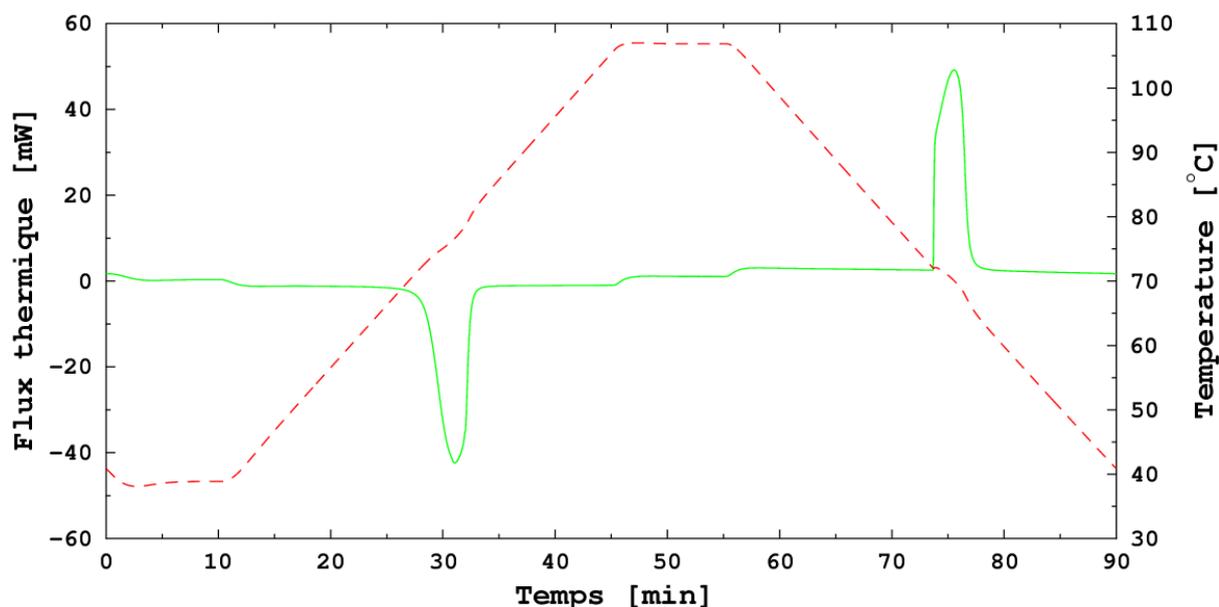


Figure II-18 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide arachidique

Le thermogramme présenté sur la figure II-18 montre un premier pic qui correspond à la fusion du matériau à une température de 72,3 °C avec une enthalpie de changement de phase de 230 J.g⁻¹. Le second pic, exothermique, correspond quant à lui, à la température de cristallisation de l'échantillon,

mesurée à 72,0 °C. Les résultats de la littérature et ceux obtenus lors de nos mesures sont recensés dans le tableau II-11.

Tableau II-11 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide arachidique

Littérature :	$T_{fus} = 76,5 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 227 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $30,602 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 72,3 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 230 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 72,0 \pm 0,2 \text{ °C}$

Les résultats de l'analyse sous DSC montrent une bonne concordance avec les résultats trouvés dans la littérature. De plus, la température de cristallisation mesurée à 72,0 °C montre un degré de surfusion quasi inexistant, compte tenu de la précision des mesures, ($\Delta T = 0,3 \text{ °C}$) pour l'acide arachidique.

La masse volumique de ce matériau est annoncée, selon Sharma et al., à 824 kg.m^{-3} . Ainsi, la variation d'enthalpie volumique de transition de phase avoisine 54 kWh.m^{-3} , s'inscrivant donc au-delà du seuil des 50 kWh.m^{-3} fixé par le consortium.

Ce matériau a donc été retenu pour subir des analyses plus poussées concernant sa stabilité aux cyclages thermiques. Comme présenté en préambule de cette partie, le MCP a été soumis à 75 cycles de fusion/cristallisation dans une cellule hermétique. Une comparaison des cycles est réalisée sur la figure II-19 où les cycles 2 (en trait plein rouge), 38 (alternance de traits et de points en vert) et 75 (traits pointillés bleus) ont été superposés.

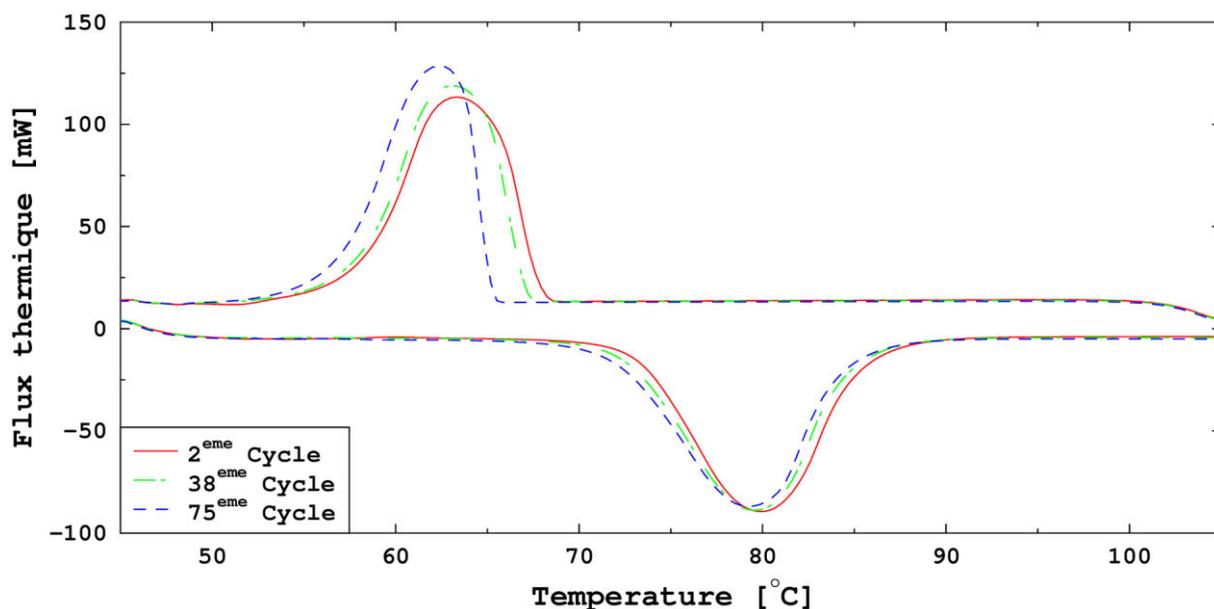


Figure II-19 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide arachidique après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-12 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide arachidique

Littérature :	$T_{fus} = 76,5 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 227 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $9,478 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 73,2 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 221 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 67,8 \pm 0,2 \text{ °C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 72,6 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 220 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 67,1 \pm 0,2 \text{ °C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 72,1 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 216 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 65,2 \pm 0,2 \text{ °C}$

La surfusion est de l'ordre de 6 °C et apparait bien plus grande que celle mesurée avec le DSC131 ($\Delta T = 0,3 \text{ °C}$). Il faut garder à l'esprit que les cellules du Pyris Diamond DSC sont deux fois plus petites et que le phénomène de surfusion est amplifié lorsque les volumes mis en jeu sont plus faibles. La

comparaison des thermogrammes du 2^{ème}, du 38^{ème} et du 75^{ème} cycle montre une légère diminution de la température de cristallisation de l'acide arachidique (tableau II-12). Cette tendance devra être confirmée en réalisant plus de cycles afin de vérifier s'il ne s'agit tout simplement pas du phénomène aléatoire de la rupture de surfusion. La température de fusion et la chaleur latente restent relativement stables et ne semblent pas traduire de dégradation du matériau au cours des cycles thermiques successifs.

L'analyse thermogravimétrique de l'acide arachidique (figure II-20) montre une excellente stabilité thermique du matériau. En effet, la masse de ce MCP n'a pas évolué au cours de l'expérience prouvant l'absence de dégradation thermique à 100 °C au-delà de sa température de fusion.

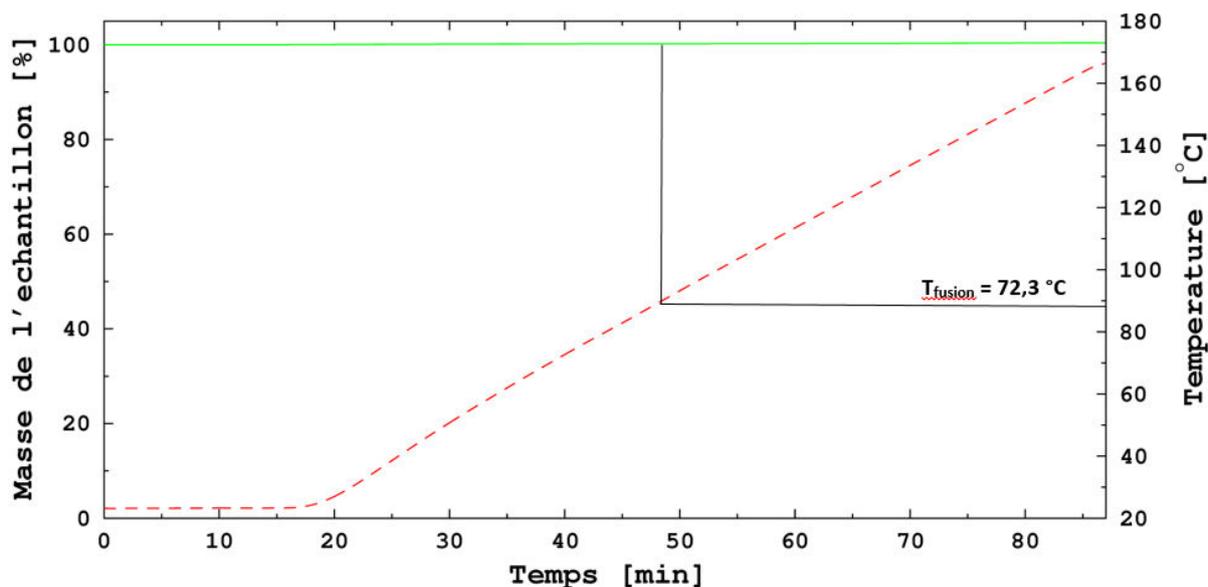


Figure II-20 : Analyse thermogravimétrique de l'acide arachidique

3.1.b) Acide stéarique – Sigma Aldrich ($\geq 95\%$)

L'acide stéarique, référencé aussi sous le nom d'acide octadécanoïque est un acide gras présent à l'état naturel dans de nombreuses huiles végétales et de graisses animales. Il est composé de 18 atomes de carbone, de formule brute $C_{18}H_{36}O_2$ et de formule semi-développée $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$. Dans l'industrie, il sert principalement à faire des huiles, des savons ou encore des bougies.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont analysé l'acide stéarique. Hale et al. lui attribuent une température de fusion de 69,4 °C, une variation d'enthalpie lors du changement d'état de 199 J.g⁻¹ et une masse volumique de 847 kg.m⁻³ [Hale et al., 1971]. En 1994, Hasan indique une chaleur latente de fusion de 210 J.g⁻¹, une température de fusion comprise entre 65 et 69 °C et une masse volumique de 1080 kg.m⁻³ [Hasan et al., 1994]. Plus récemment en 2011, Sari et al. ont mesuré une température de fusion à 68,9 °C, une variation d'enthalpie de transition de phase de 257 J.g⁻¹ et un degré de surfusion nul avec une masse volumique du matériau annoncée à 940 kg.m⁻³ [Sari et al., 2011].

La figure II-21 présente les résultats du 2^{ème} cycle de DSC131 réalisé avec 29,624 mg d'acide stéarique. Sur ce thermogramme, lors de la phase de chauffe, le pic endothermique présente une température de fusion à 66,4 °C et une enthalpie de fusion de 210 J.g⁻¹. Le pic de cristallisation est quant à lui mesuré à une température de 65,8 °C. La surfusion est donc égale à 0,6 °C. Les résultats, synthétisés dans le tableau II-13, sont en accord avec ceux qui ont été décrits dans la littérature. En prenant la masse volumique annoncée par Sari et al. de 940 kg.m⁻³ l'enthalpie volumique est de l'ordre de 54,8 kWh.m⁻³.

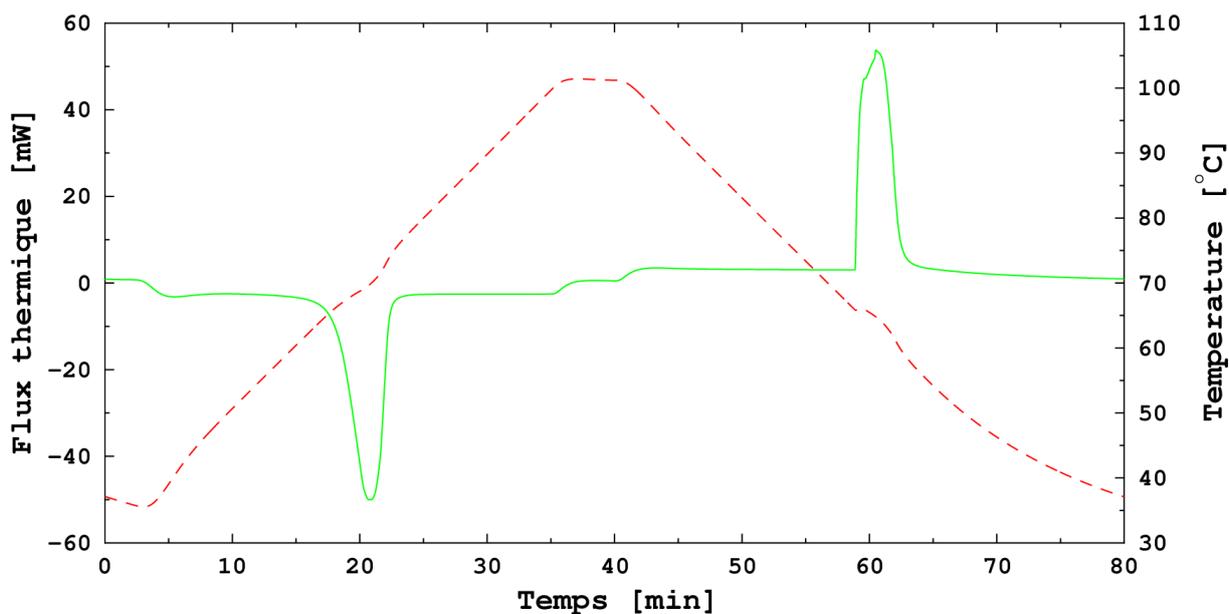


Figure II-21 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide stéarique

Tableau II-13 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide stéarique

Littérature :	$T_{fus} = 65-69\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 199-257\text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $29,624 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 66,4 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 210 \pm 10\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 65,8 \pm 0,2\text{ °C}$

Malgré une température de fusion légèrement inférieure aux 70 °C minimums fixés au début du projet, ce matériau a été retenu pour réaliser les essais de vieillissement. Ces essais sont synthétisés dans la figure II-22, sur laquelle sont superposés le 2^{ème}, le 38^{ème} et le 75^{ème} cycle de l'acide stéarique après passage au Pyris Diamond DSC.

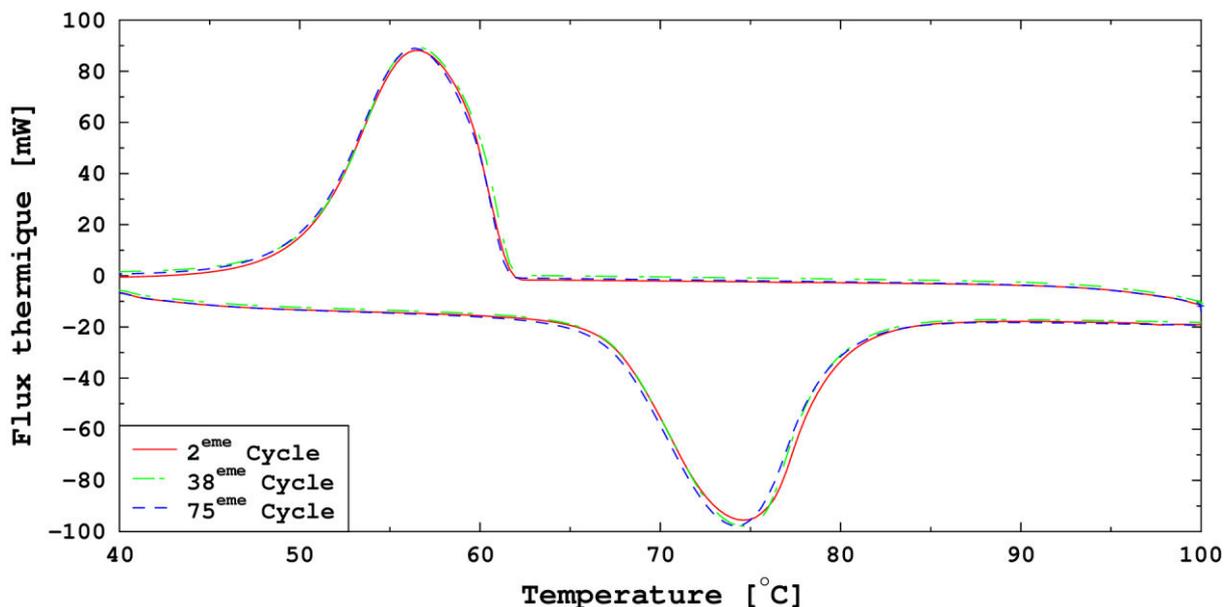


Figure II-22 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide stéarique après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-14 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide stéarique

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 65\text{-}69\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 199\text{-}257\text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $9,866 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{\text{fus}} = 67,2 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 206 \pm 2\text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 61,6 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{\text{fus}} = 67,1 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 206 \pm 2\text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 61,5 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{\text{fus}} = 67,0 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 205 \pm 2\text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 61,4 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Les résultats du test de cyclage sont convaincants avec l'acide stéarique. En effet, aux incertitudes de mesures près, aucune modification des températures de fusion, de cristallisation et de la variation d'enthalpie de transformation (tableau II-14) n'est notée. Les propriétés thermo-physiques de ce corps semblent s'être conservées et répondre aux attentes d'un matériau de stockage thermique. Notons qu'une surfusion de 5,6 °C est mesurée alors qu'elle était très faible lors des essais avec le DSC131. Cette différence peut être due au caractère aléatoire de la cristallisation mais aussi à l'influence du volume qui est plus faible avec les cellules du Pyris Diamond.

L'analyse thermogravimétrique de l'acide stéarique, visible sur la figure II-23, montre une excellente tenue thermique de ce matériau face aux contraintes de température. En effet, 100 °C au-delà de sa température de fusion, le matériau n'a perdu que 0,07 % de sa masse initiale et laisse donc présager un potentiel de conservation des propriétés thermo-physiques très intéressant dans le cadre d'une utilisation industrielle.

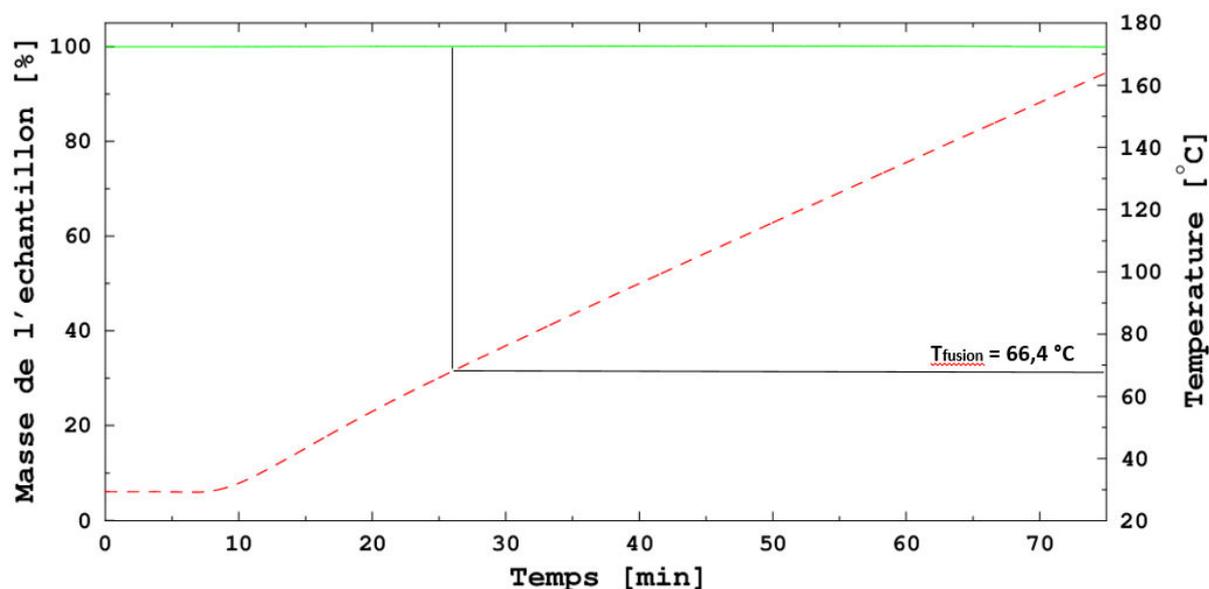


Figure II-23 : Analyse thermogravimétrique de l'acide stéarique

3.1.c) Bromocamphor – Sigma Aldrich ($\geq 97\%$)

Le bromocamphor est un matériau de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$. Ce matériau a été recensé comme MCP par Hale [Hale et al., 1971] puis par Sharma et al. [Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005], avec une température de fusion de 77 °C, une enthalpie de transition de phase de 177 J.g^{-1} et une masse volumique estimée à 1449 kg.m^{-3} .

Le 2^{ème} cycle, présenté sur la figure II-24, a été réalisé avec une masse de 27,530 mg de bromocamphor. L'analyse du pic de fusion sur le thermogramme donne une température de fusion de 73,8 °C et une variation d'enthalpie de 89 J.g^{-1} (tableau II-15). La température de cristallisation est mesurée au niveau du deuxième pic à 55,0 °C, soit une surfusion de 18,8 °C. Ces résultats couplés à la masse volumique

du matériau écartent le bromocamphor de l'étude. En effet, avec une enthalpie volumique calculée à $35,8 \text{ kWh.m}^{-3}$, ce matériau ne satisfait pas à la condition des 50 kWh.m^{-3} requise par le consortium.

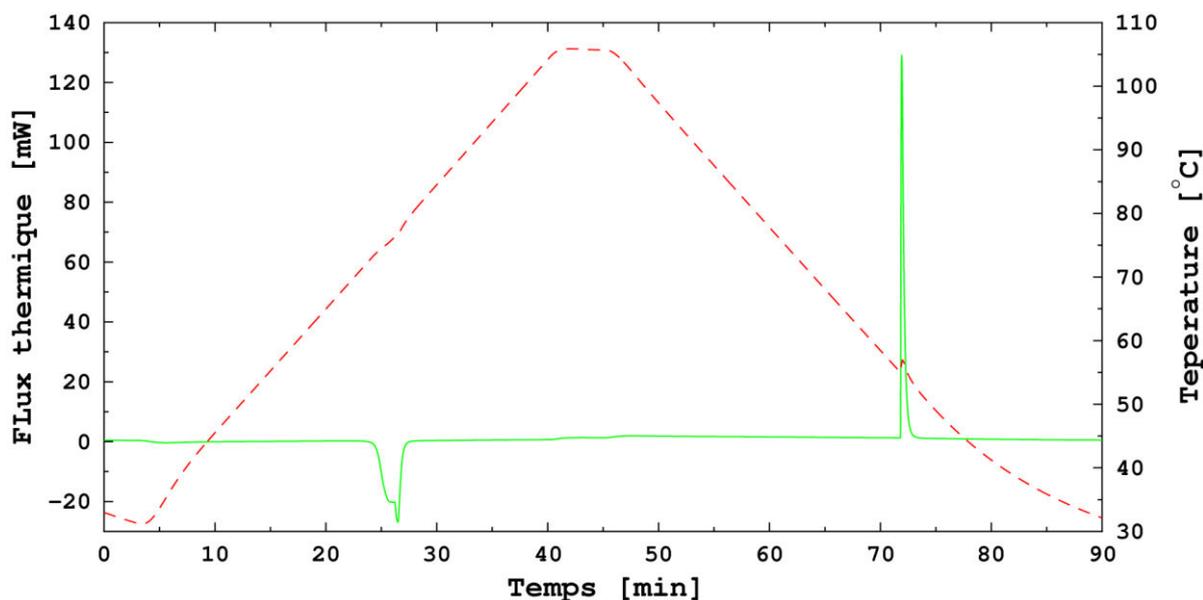


Figure II-24 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle du bromocamphor

Tableau II-15 : Comparaison des résultats de DSC131 sur le bromocamphor

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 77 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 177 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $27,530 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{\text{fus}} = 73,8 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 89 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 55,0 \pm 0,2 \text{ °C}$

3.1.d) Corps hydratés

Le trisodium phosphate dodecahydraté, le tétrasodium pyrophosphate decahydraté et l'aluminium nitrate nonahydraté ont été testés par l'IM2NP en utilisant un DSC131 analogue à celui du LaTEP avec une procédure très proche de celle utilisée au LaTEP. La seule différence notable est que les vitesses des réchauffements et des refroidissements lors de l'étude du vieillissement (effet du cyclage) ont été maintenues à 2 °C.min^{-1} alors que celles réalisées au LaTEP étaient faites à 20 °C.min^{-1} . Une vérification a été réalisée lors de campagnes expérimentales sur des matériaux testés selon les deux procédures afin de s'assurer que les résultats étaient les mêmes. On peut donc conclure que cette différence de vitesse n'a pas d'effet sur ces résultats de vieillissement.

Les principaux résultats trouvés sur ces trois corps sont directement donnés dans le tableau II-28 reprenant l'ensemble des résultats.

3.2. Gamme 120-155 °C

3.2.a) Acide sébacique – Sigma Aldrich (98 %)

L'acide sébacique, appelé aussi acide décanedioïque, de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ et de formule semi-développée $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$, appartient à la famille des diacides carboxyliques aliphatiques. Il s'obtient par la décomposition de l'acide ricinoléique, lui-même issu de l'huile de ricin. L'acide sébacique est utilisé dans diverses applications industrielles comme la production de polymères, la synthèse de plastifiants et de lubrifiants ou encore dans des applications de cosmétiques.

De nombreuses revues de littérature ont recensé ce MCP. Il est possible de citer Haillot et al. qui lui attribuent une variation d'enthalpie de transformation de 230 J.g^{-1} , une température de fusion comprise entre 130 et 134 °C et une masse volumique de 1200 kg.m^{-3} [Haillot et al., 2011].

La figure II-25 présente le thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle réalisé sur un échantillon de $42,330 \text{ mg}$ d'acide sébacique.

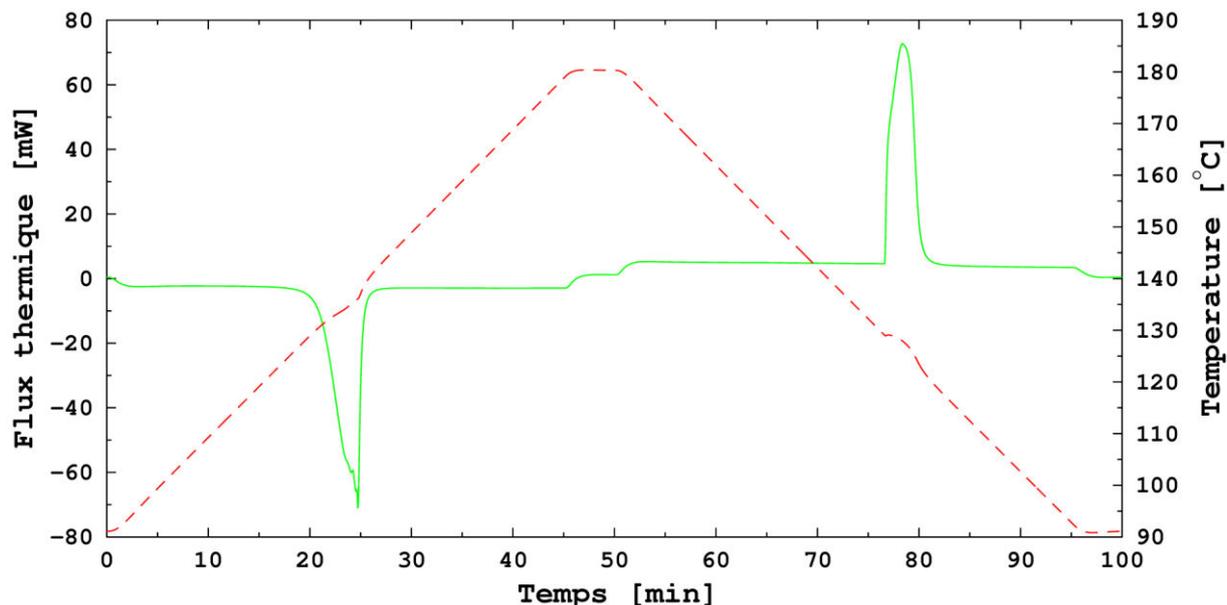


Figure II-25 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide sébacique

Lors de la phase de chauffe, le pic endothermique visible sur la figure II-25 présente une variation d'enthalpie due à la fusion de 240 J.g^{-1} , soit légèrement supérieure à celle recensée dans la littérature. La température de fusion, quant à elle, est mesurée à $130,7 \text{ °C}$ et s'insère bien dans l'intervalle de température mentionné dans la bibliographie. La température de cristallisation est mesurée à $129,0 \text{ °C}$, soit une surfusion très faible, inférieure à 2 °C (tableau II-16).

Tableau II-16 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide sébacique

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 130\text{-}134 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 230 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $42,330 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{\text{fus}} = 130,7 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 240 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 129,0 \pm 0,2 \text{ °C}$

Avec une masse volumique de 1200 kg.m^{-3} , la variation d'enthalpie volumique atteint 80 kWh.m^{-3} et fait de ce matériau un excellent candidat pour le stockage thermique. Les investigations sur l'acide sébacique ont donc été approfondies, en lui faisant subir un cyclage thermique au Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer. Sur la figure II-26, les thermogrammes des cycles 2, 38 et 75 réalisés avec une masse de $9,828 \text{ mg}$ d'acide sébacique ont été superposés. Les résultats, regroupés dans le tableau II-17, mettent en avant une tendance à la surfusion du MCP (environ 10 °C). En effet, par rapport aux études réalisées avec le DSC131, ce phénomène est amplifié car la cellule de mesure est deux fois plus petite. La température et la variation d'enthalpie lors du changement de phase restent sensiblement constantes au cours des cycles successifs et laissent présager un bon comportement global du MCP en tant que matériau de stockage thermique.

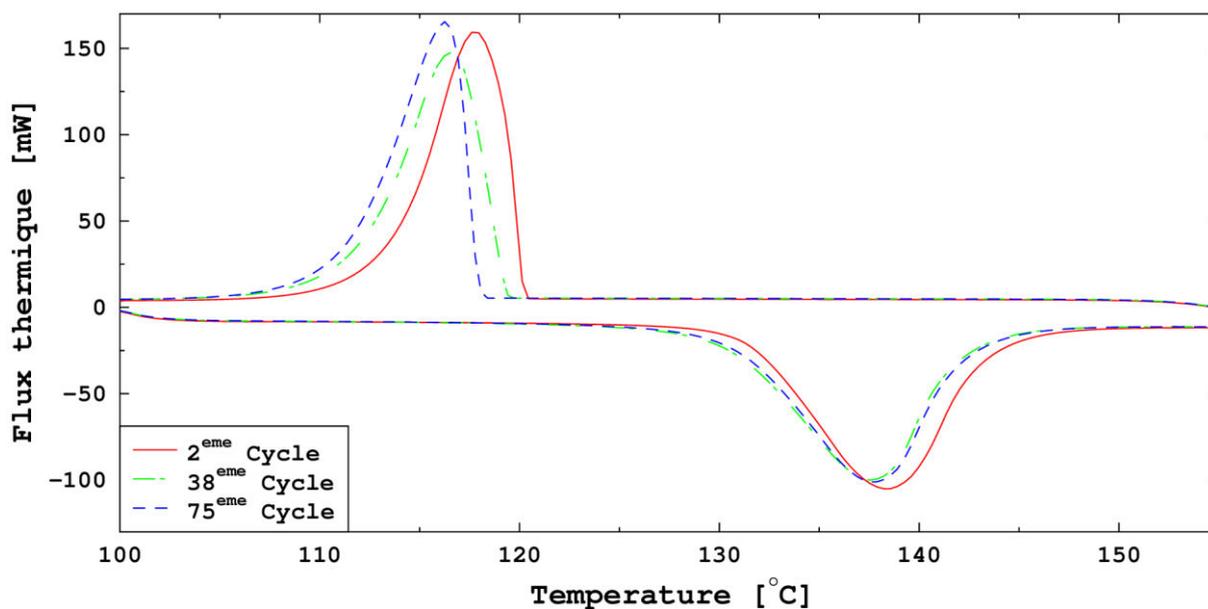


Figure II-26 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-17 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique

Littérature :	$T_{fus} = 130-134 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 230 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $9,828 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 131,5 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 224 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 120,2 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 130,3 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 211 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 119,3 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 130,8 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 213 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 117,9 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$

La figure II-27 présente l'analyse thermogravimétrique de l'acide sébacique. Il est possible de constater une légère dégradation du matériau, avec une perte de masse de 1 % à une température de 181,0 °C, soit un peu plus de 50 °C au-delà la température de fusion.

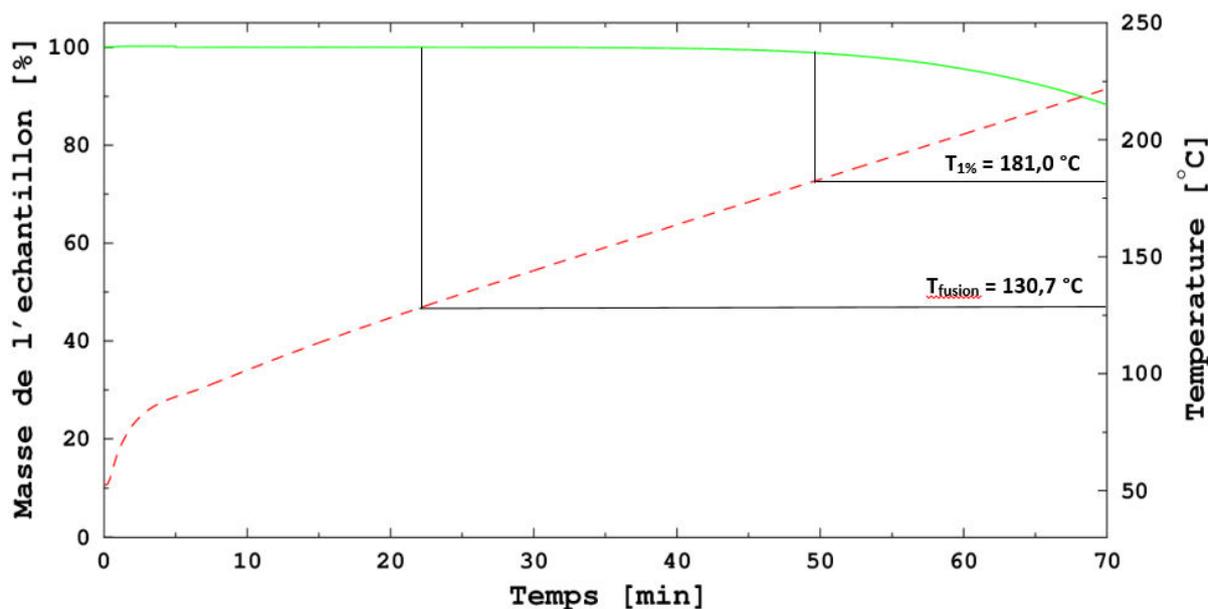


Figure II-27 : Analyse thermogravimétrique de l'acide sébacique

3.2.b) Anhydride phtalique – Alfa Aesar (99 %)

L’anhydride phtalique, appelé aussi 1,3-isobenzofuranedione, est une matière principale pour la fabrication des plastifiants, de résines polyesters, de colorants et de pigments. C’est un composé de formule brute $C_8H_4O_3$, obtenu par oxydation catalytique du naphtalène.

Ce matériau a été recensé par Haillot et al. comme ayant une température de fusion de 131 °C, une variation d’enthalpie lors de la fusion de $159 J.g^{-1}$ et une masse volumique de $1530 kg.m^{-3}$ [Haillot et al., 2011].

Sur la figure II-28, le pic endothermique se produit à 129,0 °C et présente une variation d’enthalpie de $149 J.g^{-1}$ (tableau II-18). Le pic exothermique apparait, lui, à 107,0 °C. Une surfusion importante de 22,0 °C est donc présente. L’enthalpie couplée à sa masse volumique donne une variation d’enthalpie volumique de $63,3 kWh.m^{-3}$.

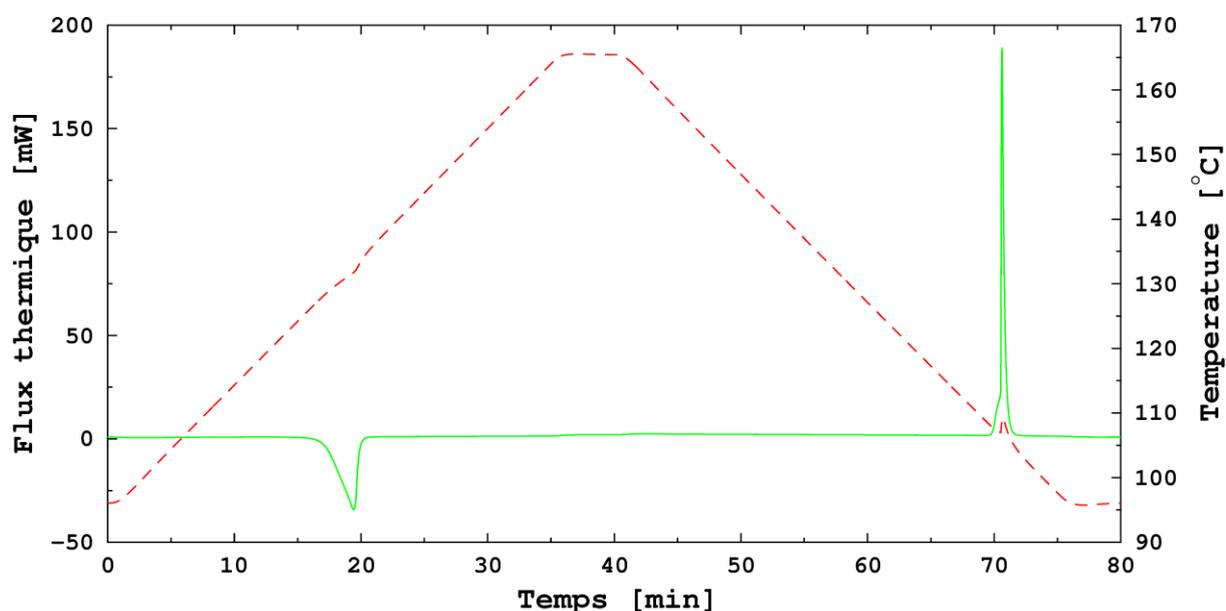


Figure II-28 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l’anhydride phtalique

Tableau II-18 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l’anhydride phtalique

Littérature :	$T_{fus} = 131\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 159\text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l’échantillon = $23,108 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 129,0 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 149 \pm 6\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 107,0 \pm 0,2\text{ °C}$

Malgré un phénomène de surfusion important, ce matériau a été cyclé afin d’analyser sa tenue thermique.

Le cyclage a été effectué sur un échantillon de 11,320 mg d’anhydride phtalique. La figure II-29 met en avant le phénomène aléatoire de la surfusion avec une température de cristallisation relevée à 101,9 °C pour le 2^{ème} cycle, à 100,7 °C pour le 38^{ème} cycle et 102,4 °C pour le 75^{ème} cycle. La température de fusion quant à elle reste stable avec une variation au cours des cycles comprise dans l’incertitude de la mesure. Enfin, les valeurs de la variation d’enthalpie lors de la fusion, recensées dans le tableau II-19, semblent traduire une légère dégradation du matériau avec une diminution de la chaleur latente de fusion de 11 % entre le 2^{ème} et le 75^{ème} cycle. Un essai de cyclage plus long est nécessaire afin de valider ces premières observations.

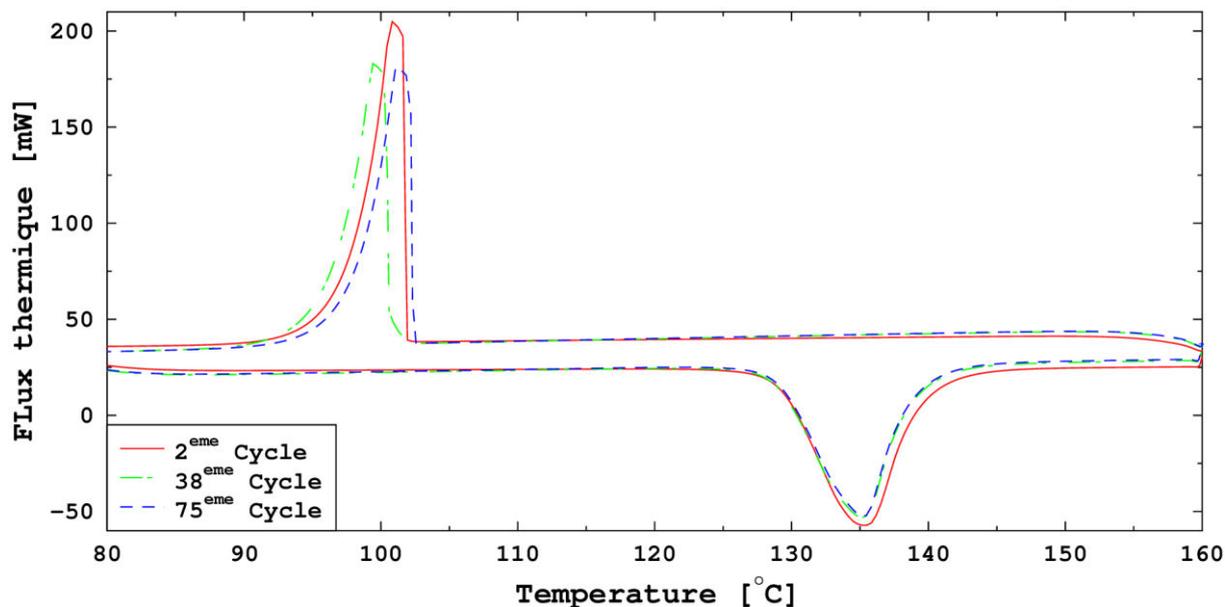


Figure II-29 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l’anhydride phtalique après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-19 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l’anhydride phtalique

Littérature :	$T_{fus} = 131\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 159\text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $11,320 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 129,1 \pm 0,4\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 155 \pm 3\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 101,9 \pm 0,4\text{ °C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 128,9 \pm 0,4\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 142 \pm 3\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 100,7 \pm 0,4\text{ °C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 129,0 \pm 0,4\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 138 \pm 3\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 102,4 \pm 0,4\text{ °C}$

L’analyse thermogravimétrique de l’anhydride phtalique, présentée sur la figure II-30, montre l’exemple typique d’une évaporation avec une perte totale de la masse initiale de l’échantillon et une perte de masse de 1 % qui apparaît bien avant la température de fusion. Ce phénomène pourrait être évité en atmosphère hermétique, mais la diminution de 11 % de la variation d’enthalpie lors de la fusion pour ces essais de cyclage thermique laisse présager une dégradation prématurée de ce matériau.

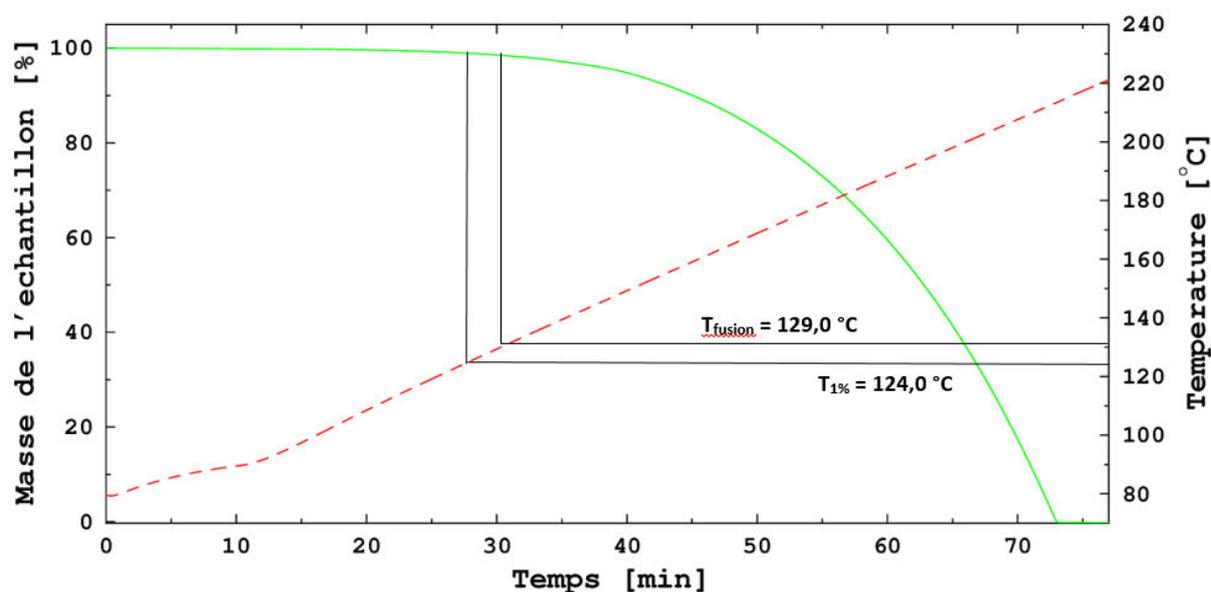


Figure II-30 : Analyse thermogravimétrique de l’anhydride phtalique

Enfin, ce matériau a été testé avec le calorimètre XL plus représentatif des volumes utilisés à l'échelle industrielle. Les résultats obtenus au refroidissement ont confirmé une surfusion importante d'environ 20 °C.

3.2.c) Anhydride succinique – Alfa Aesar (99 %)

L'anhydride succinique aussi appelé dihydro-2,5-furandione est un composé organique de formule brute $C_4H_4O_3$. Ce matériau est obtenu par déshydratation de l'acide succinique. Dans l'industrie, l'anhydride succinique est utilisé comme additif alimentaire en tant que régulateur d'acidité (E363), il est aussi employé dans la fabrication de polymères, de produits pharmaceutiques et cosmétiques et entre également dans la composition d'arômes et de parfums.

Dans la littérature, Sharma et al. indiquent une chaleur latente de fusion de $204 J.g^{-1}$ à une température de 119 °C [Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005]. En accord avec Roget [Roget, 2012], une masse volumique solide égale à 1560 kg.m^{-3} a été retenue.

La figure II-31 met en avant une forte surfusion de ce matériau avec l'absence du pic exothermique de cristallisation, plus de 35 °C en dessous de la température de fusion, qui est relevée à $116,9\text{ °C}$ pour une variation d'enthalpie de $177 J.g^{-1}$ (tableau II-20). La variation d'enthalpie volumique de fusion est donc calculée à $76,7\text{ kWh.m}^{-3}$.

La surfusion étant supérieure à 35 °C , les essais de cyclage thermique réalisés au Pyris Diamond DSC ont donc dû descendre suffisamment bas en température pour prendre en compte ce phénomène et atteindre la température de cristallisation du matériau.

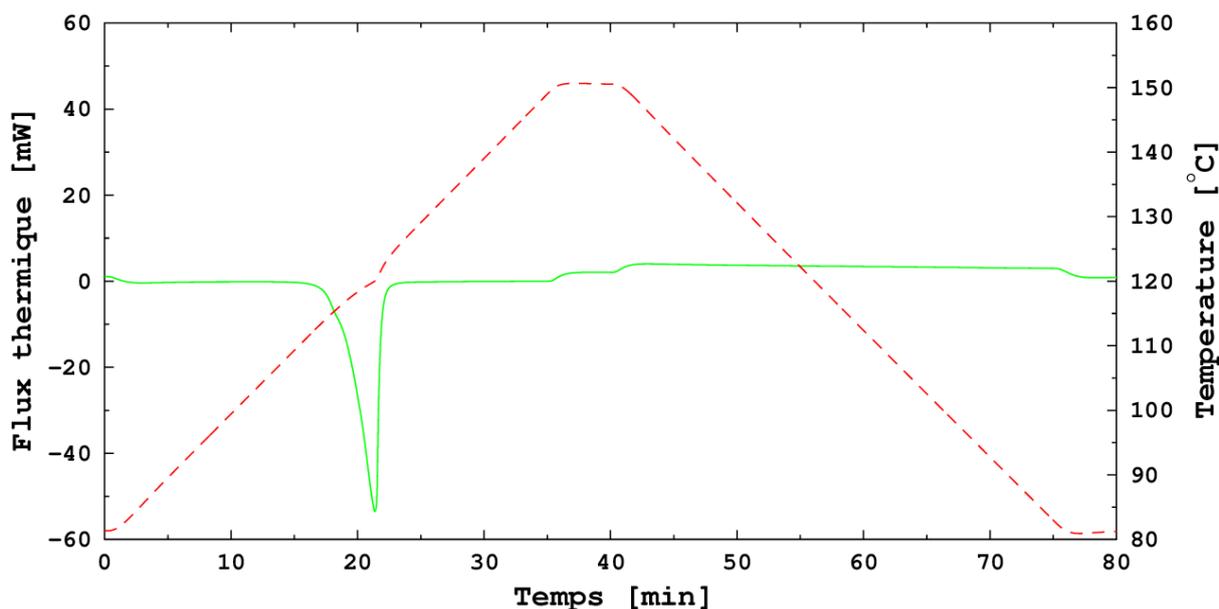


Figure II-31 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'anhydride succinique

Tableau II-20 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'anhydride succinique

Littérature :	$T_{fus} = 119\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 204\text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $36,636 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 116,9 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 177 \pm 7\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = /$

Les essais de cyclage thermique ont été réalisés sur un échantillon de $10,186\text{ mg}$ d'anhydride succinique. Il est possible d'observer, sur la superposition des cycles (figure II-32), le phénomène de surfusion avec une cristallisation aléatoire du matériau. De plus, il est également possible de noter une

dégradation certaine du matériau au cours des cycles avec l'apparition de deux pics lors des dernières cristallisations qui laissent supposer une dissociation de l'anhydride succinique. La surfusion, de l'ordre de 50 °C, est très importante. Enfin, les résultats recensés dans le tableau II-21 laissent entrevoir ce phénomène de dégradation avec une diminution de 7 % de la variation d'enthalpie de fusion entre le 2^{ème} et le 75^{ème} cycle.

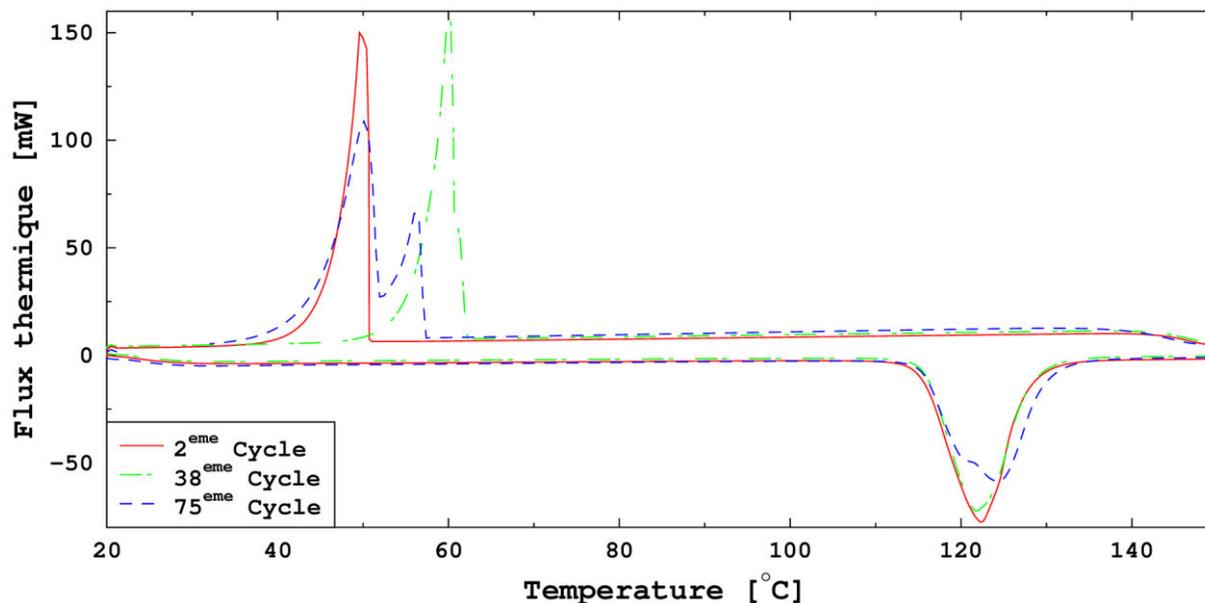


Figure II-32 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'anhydride succinique après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-21 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'anhydride succinique

Littérature :	$T_{fus} = 119\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 204\text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $10,186 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 115,3 \pm 0,4\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 179 \pm 3\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 50,7 \pm 0,4\text{ °C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 115,7 \pm 0,4\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 172 \pm 3\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 61,2 \pm 0,4\text{ °C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 115,3 \pm 0,4\text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 166 \pm 3\text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 52,1 \pm 0,4\text{ °C}$

Le comportement de l'anhydride succinique durant l'analyse thermogravimétrique est comparable à celui l'anhydride phtalique, avec une évaporation du MCP au cours de la montée en température et une température de dégradation à 1 % très proche de la température de fusion (figure II-33). Il est donc possible de penser que l'anhydride succinique présente une dégradation précoce de ses propriétés thermo-physiques au cours des cycles thermiques successifs.

Ce matériau a également été testé avec le calorimètre XL. Les résultats obtenus au refroidissement ont permis de déterminer une surfusion d'environ 10 °C. On voit ici l'utilité du calorimètre XL qui permet de mesurer une surfusion beaucoup plus significative de ce qui sera rencontré sur une installation industrielle. Le passage d'un volume d'une cellule de 120 µL à un volume de l'ordre du demi-litre a réduit la surfusion de plus de 40 °C.

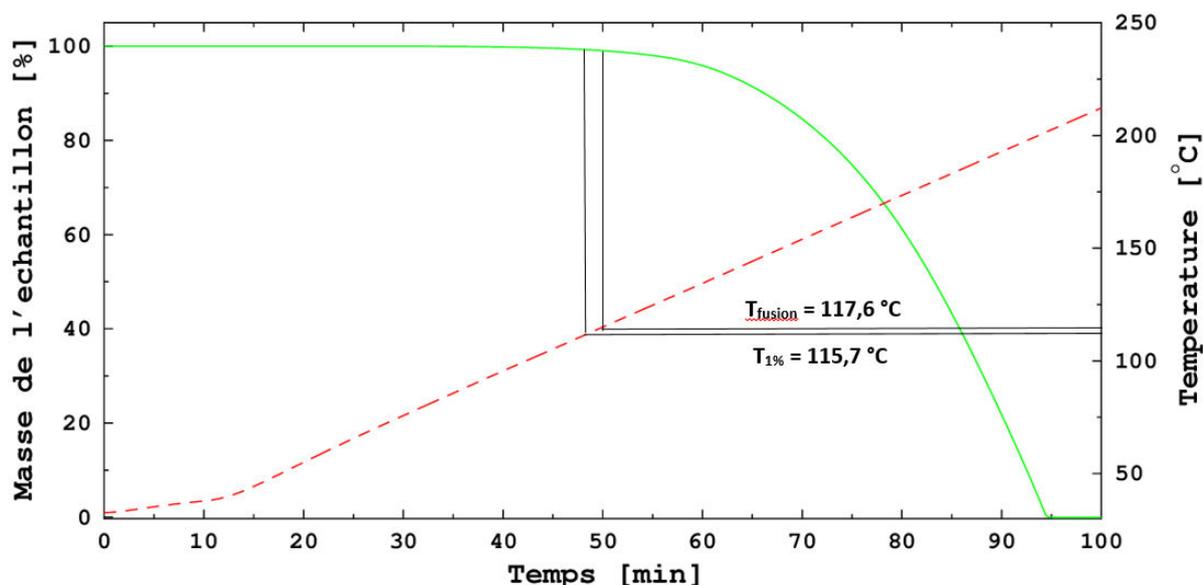


Figure II-33 : Analyse thermogravimétrique de l'anhydride succinique

3.2.d) Acide adipique – Sigma Aldrich (99 %)

L'acide adipique appelé aussi acide 1,6-hexanedioïque est un diacide carboxylique aliphatique de formule brute $C_6H_{10}O_4$. Ce matériau existe naturellement et peut être trouvé dans les betteraves par exemple. Au niveau industriel, l'acide adipique est très utilisé dans la fabrication du nylon. C'est par ailleurs un additif alimentaire présenté sous la dénomination E355 servant à acidifier les boissons ou certains cosmétiques.

Sharma et al. lui attribuent une température de fusion comprise entre 151 et 155 °C, une variation d'enthalpie lors de la fusion de $260 J.g^{-1}$ et une densité de $1360 kg.m^{-3}$ [Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005].

Sur la figure II-34 présentant le thermogramme du 2^{ème} cycle de l'acide adipique réalisé au DSC131 avec 54,056 mg, il est possible de mesurer sur le premier pic une température de transition de phase à 149,9 °C et une variation d'enthalpie de fusion de $275 J.g^{-1}$ (tableau II-22). La température de cristallisation relevée sur le 2^{ème} pic est mesurée à 146,1 °C. La surfusion est donc égale à 3,8 °C.

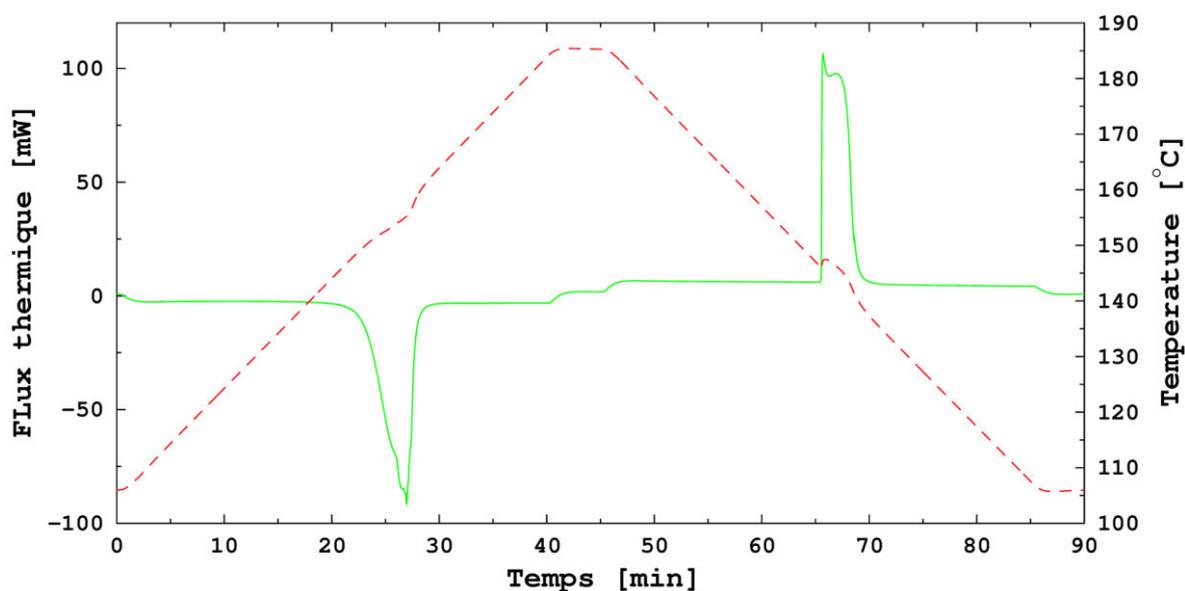


Figure II-34 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide adipique

Tableau II-22 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide adipique

Littérature :	$T_{fus} = 151-155 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 260 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $54,056 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 149,9 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 275 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 146,1 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Avec une masse volumique annoncée à 1360 kg.m^{-3} , ce matériau propose donc une variation d'enthalpie volumique de fusion de $103,9 \text{ kWh.m}^{-3}$. Avec ces premiers résultats très encourageants, ce matériau a été retenu pour la suite des études.

Un échantillon de $13,300 \text{ mg}$ d'acide adipique est donc soumis au test de stabilité thermique avec les 75 cycles de fusion/cristallisation. Sur la figure II-35 sont recensés les thermogrammes des 2^{ème}, 38^{ème} et 75^{ème} cycles.

L'analyse des courbes dont les mesures sont répertoriées dans le tableau II-23 met en avant une bonne tenue thermique du matériau au cours des cycles successifs avec un maintien de ses propriétés thermo-physiques que sont sa variation d'enthalpie lors du processus de fusion ainsi que ses températures de fusion et de cristallisation.

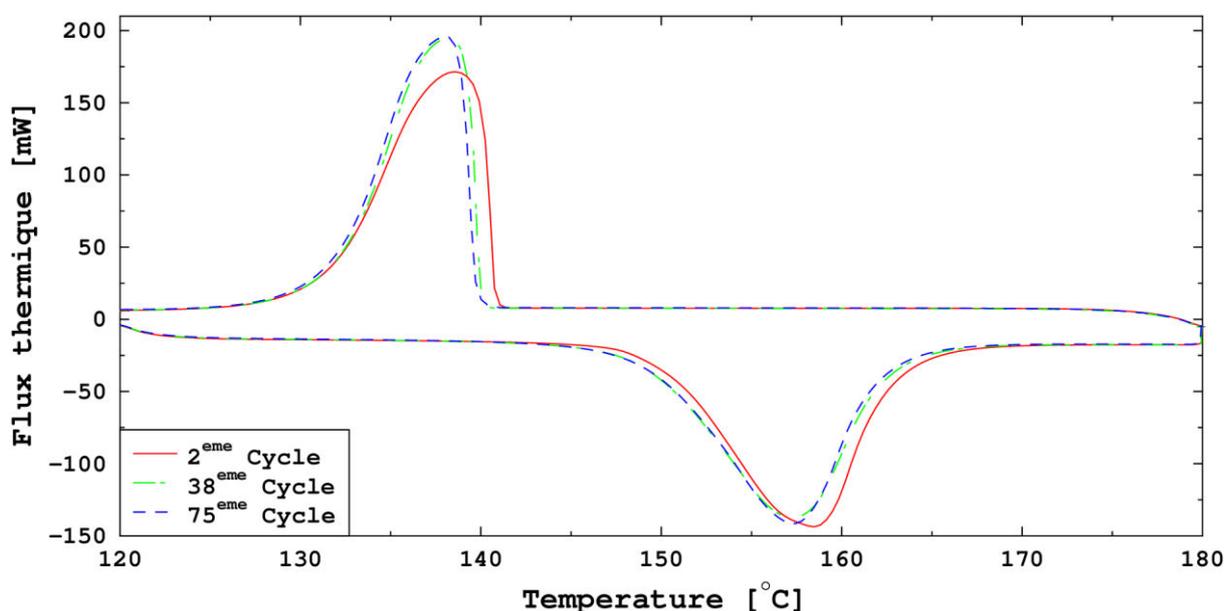


Figure II-35 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide adipique après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-23 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide adipique

Littérature :	$T_{fus} = 151-155 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 260 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $13,300 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 150,0 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 252 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 140,8 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 149,1 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 245 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 140,0 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 149,6 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 244 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 139,7 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$

La variation de masse de l'échantillon au cours du temps en fonction de la température affiche une perte de masse de 1 % à $186,1 \text{ }^\circ\text{C}$, soit $36,2 \text{ }^\circ\text{C}$ au-dessus de la température de fusion du matériau, mesurée au DSC131 à $149,9 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure II-36).

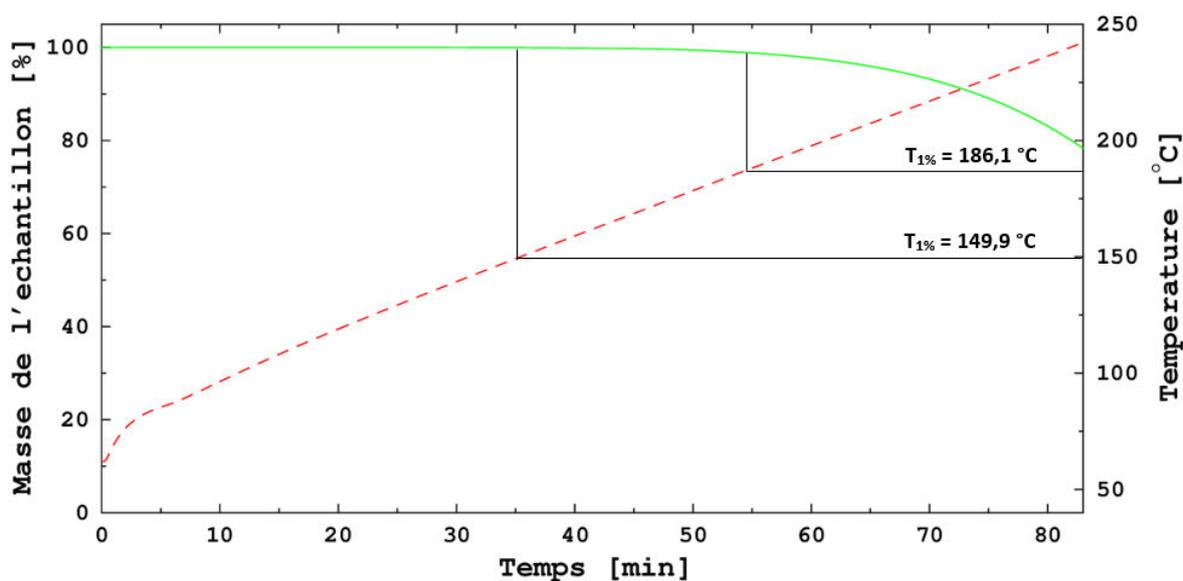


Figure II-36 : Analyse thermogravimétrique de l'acide adipique

3.2.e) Diméthyl téréphtalate – Alfa Aesar (99 %)

Le diméthyl téréphtalate (DMT) ou l'acide 1,4-benzènedicarboxylique est un composé organique de formule brute $C_{10}H_{10}O_4$. Dans le milieu industriel, le DMT est très utilisé dans l'industrie du polyester et notamment dans le secteur de la fibre.

Il est recensé par Haillot et al. comme ayant une température de fusion de 142 °C, une variation d'enthalpie de transition de phase de 170 J.g^{-1} et une masse volumique de 1290 kg.m^{-3} [Haillot et al., 2011].

Les essais au DSC131 ont été réalisés avec une masse de 24,678 mg de DMT (figure II-37). L'analyse des mesures réalisées sur le 2^{ème} cycle indique une variation d'enthalpie de fusion 164 J.g^{-1} à une température de 139,8 °C (tableau II-24). Sa variation d'enthalpie volumique de fusion est donc estimée à 58.8 kWh.m^{-3} . La température de cristallisation est, quant à elle, mesurée à 135,7 °C, ce qui correspond à une surfusion de 4,1 °C.

Au vu des premiers résultats, ce MCP a été retenu pour être soumis à des essais complémentaires.

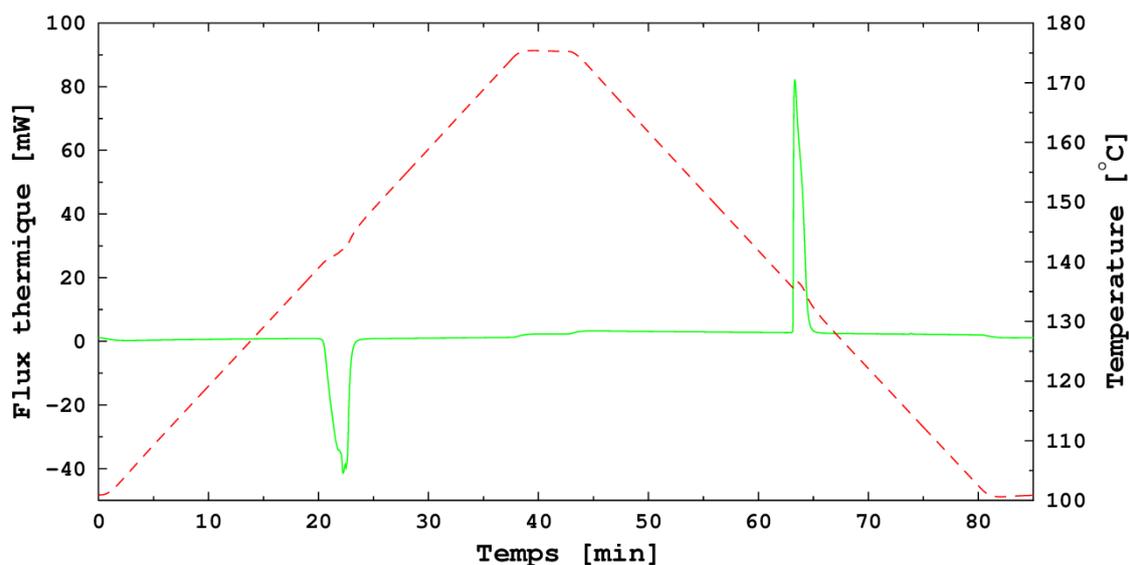


Figure II-37 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle du diméthyl téréphtalate

Tableau II-24 : Comparaison des résultats de DSC131 sur le diméthyl téréphtalate

Littérature :	$T_{fus} = 142 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 170 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = $24,678 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 139,8 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 164 \pm 7 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 135,7 \pm 0,2 \text{ °C}$

Le cyclage thermique du DMT a été réalisé sur un échantillon de 11,602 mg (figure II-38). Il est possible d'observer un net décalage de la température de cristallisation au cours des cycles thermiques successifs, avec une diminution de près de 5 °C de cette température entre le 2^{ème} et le 75^{ème} cycle. La température de fusion reste la même au cours du cyclage comme le confirment les résultats synthétisés dans le tableau II-25. La diminution de l'enthalpie de fusion entre le 2^{ème} et le 75^{ème} cycle atteint 9 %. Un essai de cyclage avec plus de cycles est nécessaire pour valider ces premières observations et affirmer la présence d'une légère dégradation du MCP au cours des cycles thermiques successifs.

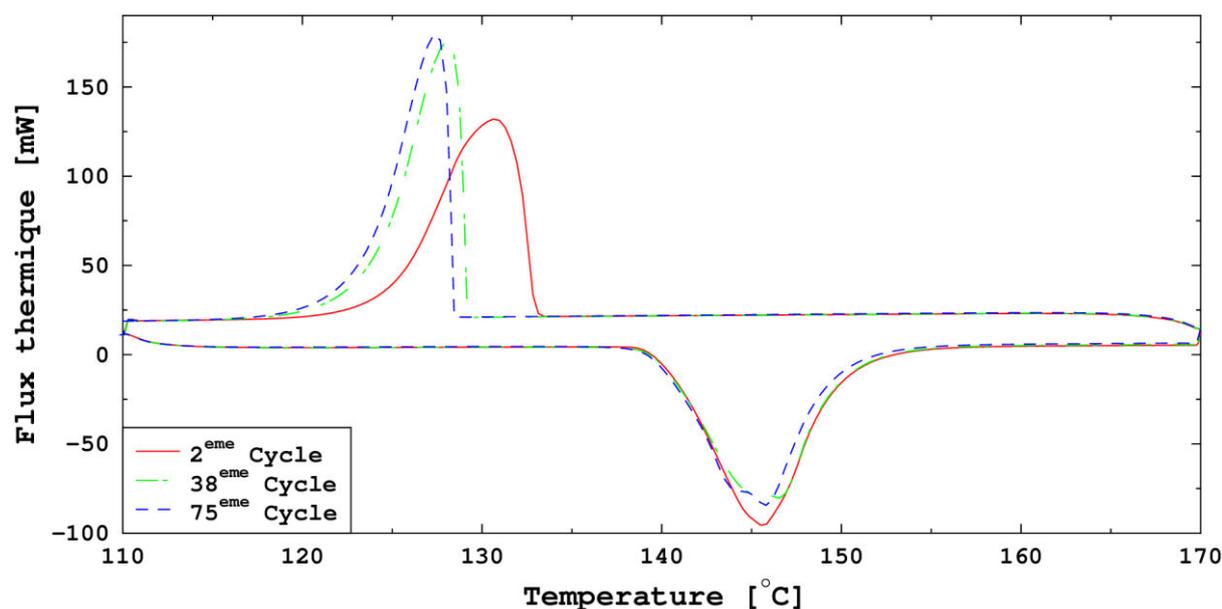


Figure II-38 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 du DMT après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-25 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 du DMT

Littérature :	$T_{fus} = 142 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 170 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = $11,602 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 140,2 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 163 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 133,0 \pm 0,4 \text{ °C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 139,9 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 153 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 129,2 \pm 0,4 \text{ °C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 140,4 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 149 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 128,4 \pm 0,4 \text{ °C}$

Le comportement thermique du DMT est à rapprocher de celui de l'anhydride succinique et de l'anhydride phtalique, avec une évaporation totale lors de l'analyse thermogravimétrique et une température de dégradation de 1 % inférieure à la température de fusion relevée au DSC131 (figure II- 39). De même, la diminution de 9 % de l'enthalpie de fusion entre le 2^{ème} et le 75^{ème} cycle de DSC laisse imaginer une dégradation du MCP au cours d'une utilisation industrielle.

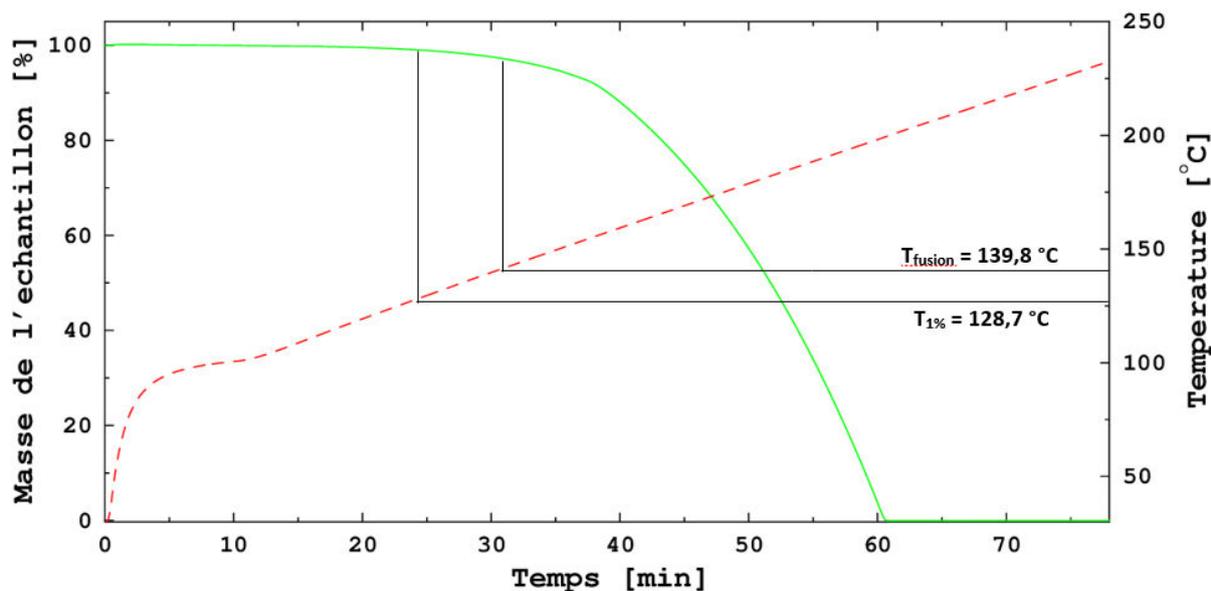


Figure II-39 : Analyse thermogravimétrique du DMT

3.2.f) Acide benzoïque – Alfa Aesar ($\geq 99,5\%$)

L'acide benzoïque, appelé aussi acide benzèncarboxylique, est un acide carboxylique aromatique de formule brute $C_7H_6O_2$. Ce produit est un dérivé du benzène et peut être trouvé à l'état naturel en petite quantité dans certains fruits ou certaines plantes. Il est utilisé dans l'industrie en tant que conservateur alimentaire (E210).

L'enthalpie de fusion est annoncée par Waschull et al. entre 114 et 147 J.g^{-1} à une température comprise entre 121 et 123 °C [Waschull et al., 2009]. Ces valeurs sont confirmées par Sharma et al. qui ont mesuré une chaleur latente de fusion de $142,8\text{ J.g}^{-1}$ à une température de $121,7\text{ °C}$. La masse volumique selon Sharma et al. est de 1266 kg.m^{-3} [Sharma et al., 2004 ; Sharma and Segara, 2005].

La figure II-40 expose le thermogramme associé au 2^{ème} cycle d'un échantillon comportant $38,212\text{ mg}$ d'acide benzoïque.

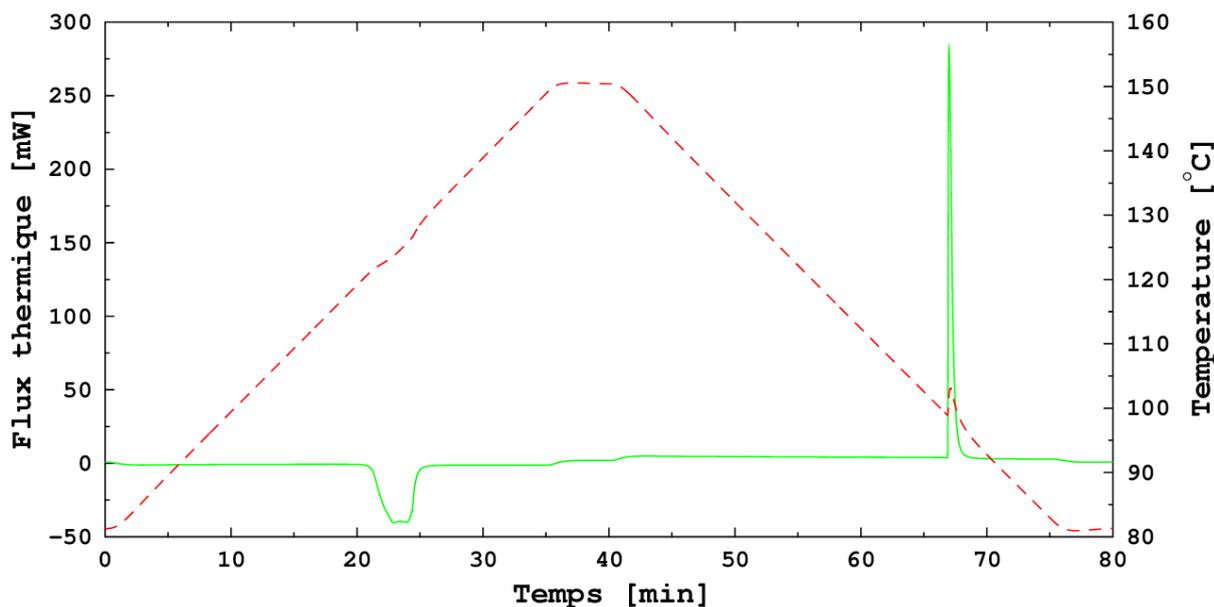


Figure II-40 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide benzoïque

Les mesures liées à ce thermogramme sont inventoriées dans le tableau II-26, dans lequel la température de fusion relevée à 121,3 °C est bien en accord avec les données de la littérature. La variation d'enthalpie lors de la transition de phase, mesurée à 158 J.g⁻¹, est quant à elle, légèrement supérieure, mais reste dans le même ordre de grandeur que les données observées dans la littérature. Avec une température de cristallisation mesurée à 98,9 °C, le matériau présente une surfusion importante de plus de 22 °C. Avec une enthalpie volumique de changement de phase légèrement supérieure à 55,6 kWh.m⁻³, ce matériau a été sélectionné malgré son degré de surfusion important.

Tableau II-26 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide benzoïque

Littérature :	$T_{fus} = 121 - 123 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 114-147 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 :	masse de l'échantillon = 38,212 ± 0,004 mg		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 121,3 \pm 0,2 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 158 \pm 7 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 98,9 \pm 0,2 \text{ °C}$

La superposition du 2^{ème}, 38^{ème} et 75^{ème} cycle met en évidence un décalage de la température de cristallisation avec un écart de plus de 7 °C entre la température de cristallisation du 2^{ème} cycle et celle du 75^{ème} cycle (figure II-41). La température de fusion reste stable avec un écart de moins de 1 °C entre les différents cycles (tableau II-27). L'enthalpie de fusion baisse de 6 % entre le début et la fin de l'expérience.

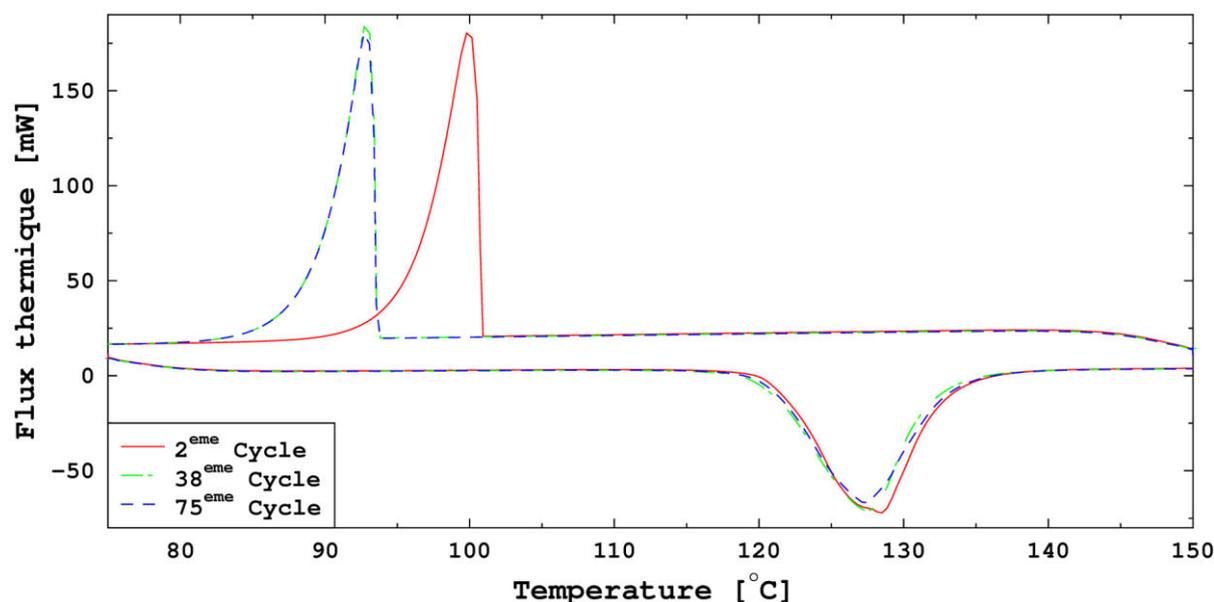


Figure II-41 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide benzoïque après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau II-27 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide benzoïque

Littérature :	$T_{fus} = 121-123 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 114-147 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC :	masse de l'échantillon = 12,468 ± 0,004 mg		
2 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 121,5 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 141 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 100,9 \pm 0,4 \text{ °C}$
38 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 120,5 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 134 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 93,6 \pm 0,4 \text{ °C}$
75 ^{ème} cycle :	$T_{fus} = 120,7 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{fus} = 132 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 93,6 \pm 0,4 \text{ °C}$

L'analyse thermogravimétrique de l'acide benzoïque (figure II-42) montre une évaporation précoce du matériau avec une température de perte de 1 % de la masse initiale (122,4 °C) pratiquement identique à sa température de fusion (121,3 °C). Ce résultat couplé à la diminution de 6 % de l'enthalpie de fusion au cours des 75 cycles thermiques pourrait refléter un début de dégradation de l'acide benzoïque au cours d'un cyclage thermique.

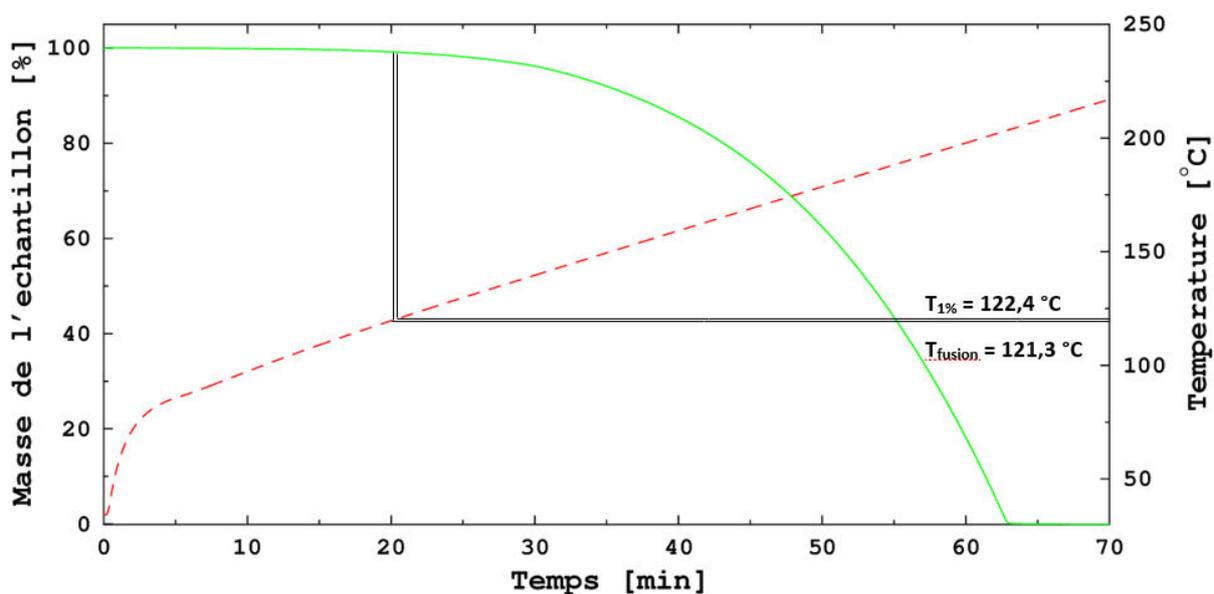


Figure II-42 : Analyse thermogravimétrique de l'acide benzoïque

Enfin, ce matériau a été testé avec le calorimètre XL. Les résultats obtenus au refroidissement ont permis de déterminer une surfusion d'environ 10 °C, valeur plus faible que celle obtenue sur les calorimètres DSC.

3.2.g) Polyols

L'étude des polyols (Xylose-D, Erythritol et Maltitol) a été faite exclusivement par l'IM2NP. Des campagnes expérimentales réalisées avec le DSC131 avec la procédure précisée au paragraphe 2.1.c), ont permis d'obtenir les résultats synthétisés dans le tableau II-29. Des études complémentaires ont été réalisées au calorimètre XL sur ces matériaux-là.

4 - Synthèse et sélection des candidats les plus prometteurs

La synthèse des résultats expérimentaux est dressée dans les tableaux II-28 et II-29, permettant une analyse rapide des propriétés thermo-physiques des MCP présélectionnés.

4.1. Gamme 70-85 °C

Le tableau II-28 présente les principaux résultats de calorimétrie relatifs aux MCP analysés dans la gamme 70-85 °C. Les cases remplies par l'abréviation n.d. (non déterminé) correspondent à des données qui n'ont pu être obtenues. Rappelons que les résultats des trois derniers corps de ce tableau (corps hydratés) ont été obtenus par l'équipe l'IM2NP lors de sa campagne expérimentale.

Tableau II-28 : Synthèse de la caractérisation des MCP de la gamme 70-85 °C

Nom	DSC131			TG	Prix (€.kg ⁻¹)	Remarques
	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} (kWh.m ⁻³)	T _{cris} (°C)	T _{1%} (°C)		
Acide arachidique	72,3	52,6	72,0	> 172	5,0	Faible surfusion (ΔT = 0,3 °C DSC131) Pas de dégradation thermique
Acide stéarique	66,4	54,9	65,8	> 166	2,2	Faible surfusion (ΔT = 0,6 °C DSC131) Pas de dégradation thermique Température de fusion inférieure au critère
Bromocamphor	73,8	35,8	55,0	n.d.	n.d.	Variation d'enthalpie volumique inférieure au critère de sélection
Tétrasodium pyrophosphate décahydraté	75	80,4	68	n.d.	1,1	Surfusion modérée (ΔT = 7 °C DSC131)
Trisodium phosphate dodécahydraté	71	90,6	66	n.d.	1,3	Surfusion modérée (ΔT = 5 °C DSC131)
Aluminium nitrate nonahydraté	52	67,1	35	n.d.	2,4	Température de fusion inférieure au critère

L'aluminium nitrate nonahydraté présente une température de fusion de 52 °C. Cette température est trop basse et ne correspond pas aux attentes du projet. Ce MCP est donc évincé de la liste des prétendants.

Le tétrasodium pyrophosphate décahydraté présente de bonnes propriétés thermo-physiques et économiques. Cependant, une étude bibliographique approfondie met en lumière une température d'ébullition à 93,8 °C [Santa Cruz Biotechnology]. La différence entre la température d'ébullition et de fusion est donc de 18,8 °C et semble bien trop faible pour utiliser ce MCP dans des applications industrielles sans risque d'imposer des contraintes mécaniques irréversibles au contenu du stockage. Ce matériau n'est donc pas retenu pour la suite du projet.

Le trisodium phosphate dodécahydraté est un matériau qui présente de bons résultats, avec une surfusion modérée (ΔT = 5 °C), un prix au kilogramme très attractif et une variation d'enthalpie volumique de fusion la plus élevée des MCP étudiés dans cette gamme de température.

Le bromocamphor, quant à lui, affiche une température de fusion dans l'intervalle 70-85 °C mais sa variation d'enthalpie volumique, mesurée à 35,8 kWh.m⁻³, limite son potentiel énergétique et ne permet pas de répondre aux attentes. Ce MCP est lui aussi écarté de l'étude.

L'acide arachidique possède d'excellentes propriétés thermo-physiques puisqu'il n'affiche aucune dégradation thermique jusqu'à 100 °C au-delà de sa température de fusion. Son point faible réside dans son prix (5 €.kg⁻¹) qui se situe dans la fourchette haute de la gamme de prix fixée par nos partenaires industriels.

L'acide stéarique, quant à lui, présente un prix attractif (2,2 €.kg⁻¹) et une tenue thermique tout aussi remarquable que l'acide arachidique avec l'absence de dégradation jusqu'à 100 °C au-delà de sa température de fusion. Ce dernier présente aussi un inconvénient : sa température de fusion (66,4 °C) se situe légèrement en dessous du seuil de 70 °C défini dans le projet.

Ainsi, dans cette gamme de température, entre 70 et 85 °C, trois corps semblent se dégager en vue d'une utilisation industrielle : le trisodium phosphate dodécahydraté, l'acide arachidique et l'acide stéarique. Comme cela a été développé dans le premier chapitre, bon nombre de corps hydratés présentent une fusion non congruente qui, à terme, limite leur efficacité de stockage thermique. Des tests supplémentaires sont donc nécessaires pour ce type de corps. D'un commun accord avec les autres membres du projet, il a donc été décidé d'écarter le trisodium phosphate dodécahydraté. Un choix a donc dû s'opérer entre l'acide stéarique et l'acide arachidique et ce sont finalement les contraintes budgétaires qui ont permis de faire la sélection et de retenir l'acide stéarique comme le principal MCP de la gamme 70-85 °C. En effet, bien que présentant une température de fusion légèrement inférieure à celle requise dans le projet, son coût, plus de deux fois moins élevé que l'acide arachidique, pour des performances énergétiques de stockage sensiblement équivalentes, l'a directement placé en tant que candidat numéro un. C'est ce matériau qui sera testé dans le banc expérimental dont les résultats sont détaillés dans le Chapitre IV.

4.2. Gamme 120-155 °C

Le tableau II-29 présente une synthèse des résultats obtenus par calorimétrie sur les MCP de la gamme 120-155 °C. Notons, que comme pour la gamme 70-85 °C, les cases remplies par n.d. (non déterminé) sont des valeurs qui n'ont pu être mesurées. Notons également que les résultats relatifs aux quatre derniers corps du tableau (les polyols) ont été obtenus par l'IM2NP durant leur campagne de mesures.

Tableau II-29 : Synthèse de la caractérisation des MCP de la gamme 120-155 °C

Nom	DSC131			ATG	Prix (€.kg ⁻¹)	Remarques
	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} (kWh.m ⁻³)	T _{cris} (°C)	T _{1%} (°C)		
Acide sébacique	130,7	80,0	129,0	181,0	4,0	Faible surfusion (ΔT = 1,7 °C DSC131)
Acide adipique	149,9	103,9	145,8	186,1	2,4	Faible surfusion (ΔT = 3,8 °C DSC131)
Anhydride phtalique	129,0	63,3	107,0	124,0	1,4	Surfusion (ΔT = 20 °C calorimètre XL) Température de dégradation inférieure à la température de fusion
Anhydride succinique	116,9	76,7	n.d.	115,7	4,6	Surfusion (ΔT ≈ 10 °C calorimètre XL) Température de dégradation inférieure à la température de fusion
Diméthyl téréphtalate	139,8	58,8	135,7	128,7	2,5	Température de dégradation inférieure à la température de fusion
Acide benzoïque	121,3	55,6	98,9	122,4	2,3	Surfusion (ΔT ≈ 10 °C calorimètre XL)
Xylose-D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Décomposition du MCP
Isomalt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Approvisionnement impossible en quantités industrielles
Erythritol	106	135,3	55,5	n.d.	4,5	Surfusion élevée (ΔT = 50,5 °C calorimètre XL)
Maltitol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Décomposition du MCP

Parmi les MCP retenus, l'isomalt n'a pas été étudié car son approvisionnement en quantités industrielles est impossible.

Le xylose-D et le maltitol, étudiés par l'IM2NP, ont présenté des dégradations dès la première fusion lors des essais au DSC131 et n'ont pu fournir de résultats probants.

L'érythritol présente une variation d'enthalpie volumique de fusion particulièrement attractive, supérieure à 135 kWh.m⁻³, soit la plus grande valeur dans la gamme 120-155 °C, mais son degré de surfusion est extrêmement élevé (ΔT = 50,5 °C calorimètre XL). Cependant, des études complémentaires faites à l'IM2NP donnent des résultats prometteurs sur la gestion de cette surfusion dans un dispositif de stockage.

A un degré moindre, l'acide benzoïque, l'anhydride phtalique et l'anhydride succinique présentent, avec respectivement 10 °C, 20 °C et 10 °C, un degré de surfusion non négligeable qui imposerait un travail supplémentaire pour réduire cette surfusion, nécessaire à l'utilisation de ces matériaux dans un système de stockage thermique. Les résultats obtenus avec l'érythritol par l'IM2NP lors d'études expérimentales pour rompre cette surfusion laissent envisager des perspectives intéressantes dans ce domaine.

Le diméthyl téréphtalate possède de bonnes propriétés énergétiques mais le couplage de sa courbe thermogravimétrique et des essais de cyclage laisse présager une dégradation progressive du matériau au cours de cycles thermiques successifs.

L'acide sébacique et l'acide adipique sont les deux matériaux qui se dégagent nettement de cette campagne expérimentale. En effet, les analyses thermogravimétriques montrent une excellente tenue thermique et le cyclage ne laisse pas entrevoir le signe d'une quelconque dégradation au cours des 75 premiers cycles. Le choix final a été réalisé en considérant les caractéristiques des bancs d'essais disponibles dans le cadre de l'ensemble du projet STEEP. Un des pilotes permettant de tester les systèmes de stockage à une échelle significative de ce qu'il est possible de rencontrer au niveau industriel ne pouvant pas monter au-delà de 150 °C, l'acide adipique a été écarté au profit de l'acide sébacique.

5 - Conclusion

Les essais de calorimétrie réalisés conjointement au LaTEP et à l'IM2NP ont permis de réduire de façon considérable le nombre de matériaux potentiellement utilisables en tant que MCP dans un système de stockage thermique latent industriel. Dans chaque gamme de température, deux matériaux se sont démarqués grâce à de très bonnes propriétés thermo-physiques mais aussi une très bonne tenue thermique. Les critères économiques puis techniques ont permis de n'en retenir qu'un seul. Bien que sa température de fusion soit de 66,4 °C, l'acide stéarique est le matériau sélectionné pour la gamme 70-85 °C. L'acide sébacique avec une température de fusion de 130.7 °C est sélectionné pour la gamme 120-155 °C.

L'entreprise CRISTOPIA a commandé ces matériaux dans une qualité dite industrielle garantissant un approvisionnement et un prix adaptés aux besoins industriels. Cette qualité présente le plus souvent un taux de pureté moins élevé que les matériaux de grade laboratoire étudiés dans cette partie. Ces deux matériaux seront intégrés au sein du banc d'essais se trouvant au LaTEP afin d'analyser leurs performances dans un banc à l'échelle pilote. Il est à noter, et ce sera développé plus en détail dans le Chapitre IV, que le banc expérimental est constitué de deux organes de stockage : une cuve dans laquelle seront empilés des capsules sphériques en polyoléfine contenant l'acide stéarique et un échangeur multitubulaire dont la calandre sera remplie avec l'acide sébacique.

Pour finaliser l'analyse des MCP retenus, une étude approfondie a été réalisée avec ces matériaux de grade industriel. Les résultats sont présentés dans le Chapitre III. Ils comportent des études de vieillissement et de compatibilité avec l'organe de stockage associé.

Chapitre III : Etudes approfondies sur les MCP de grades industriels sélectionnés

Table des matières du Chapitre III

CHAPITRE III : ETUDES APPROFONDIES SUR LES MCP DE GRADES INDUSTRIELS SELECTIONNES	- 85 -
1 - ACIDE STEARIQUE DE GRADE INDUSTRIEL.....	- 87 -
1.1. <i>Les méthodes calorimétriques pour l'analyse d'un mélange</i>	- 87 -
1.2. <i>Analyses calorimétriques de l'acide stéarique de grade industriel</i>	- 88 -
1.3. <i>Stabilité de l'acide stéarique de grade industriel seul</i>	- 91 -
1.3.a) Protocole expérimental	- 91 -
1.3.b) Résultats sur l'acide stéarique industriel seul.....	- 91 -
1.4. <i>Etude de compatibilité entre l'acide stéarique et son contenant</i>	- 94 -
1.4.a) Protocole expérimental	- 94 -
1.4.b) Résultats de l'étude de compatibilité entre l'acide stéarique et les nodules CRISTOPIA	- 95 -
1.5. <i>Synthèse des résultats obtenus sur l'acide stéarique de grade industriel</i>	- 98 -
2 - ACIDE SEBACIQUE DE GRADE INDUSTRIEL.....	- 99 -
2.1. <i>Analyses calorimétriques de l'acide sébacique Arkema</i>	- 99 -
2.2. <i>Vieillessement de l'acide sébacique Arkema seul</i>	- 101 -
2.2.a) Protocole expérimental	- 101 -
2.2.b) Résultats sur l'acide sébacique Arkema.....	- 102 -
2.3. <i>Etude de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et son contenant</i>	- 106 -
2.3.a) Protocole expérimental	- 106 -
2.3.b) Résultats de l'étude de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et l'inox 316L	- 108 -
2.3.c) Evolution de la corrosion sur les coupons d'Inox 316L	- 111 -
2.3.d) Résultats des essais de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et l'acier P265GH	- 114 -
2.3.e) Evolution de la corrosion sur les coupons d'acier P265GH	- 117 -
2.4. <i>Synthèse des résultats sur l'acide sébacique de grade industriel</i>	- 120 -
3 – CONCLUSION ET DISCUSSION.....	- 121 -
3.1. <i>Synthèse des résultats sur l'acide stéarique de grade industriel</i>	- 121 -
3.2. <i>Synthèse des résultats sur l'acide sébacique de grade industriel</i>	- 122 -

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les caractéristiques des MCP sélectionnés dans le Chapitre II - l'acide stéarique dans la gamme 70-85 °C et l'acide sébacique dans la gamme 120-155 °C - qui seront intégrés dans un système de stockage complet. Cette étude sera réalisée sur des matériaux de grade industriel, disponibles en grande quantité et à un coût plus faible que des matériaux de grade laboratoire. Dans un premier temps, leurs caractéristiques thermo-physiques seront analysées et comparées avec les matériaux de grade laboratoire présentés dans le chapitre précédent. Dans un second temps, leur stabilité sera étudiée. Des tests de tenue en température dans le temps des MCP seuls seront tout d'abord effectués. Puis, la compatibilité entre le matériau de stockage et son contenant sera étudiée.

Précisons ici, et ce sera développé en détail dans le Chapitre IV, que les essais sur les matériaux de la gamme 70-85 °C seront réalisés dans une cuve de stockage pouvant accueillir le MCP encapsulé dans des nodules sphériques en polyoléfine commercialisés par CRISTOPIA, et que les essais sur les matériaux de la gamme 120-155 °C seront réalisés au sein d'un échangeur tubulaire. En effet, les nodules en polyoléfine ne peuvent pas résister à une température supérieure à 100 °C, sous peine de détérioration irréversible.

1 - Acide stéarique de grade industriel

Comme énoncé en préambule du présent chapitre, l'analyse a dans un premier temps porté sur l'acide stéarique de grade industriel qui est un mélange de corps purs.

1.1. Les méthodes calorimétriques pour l'analyse d'un mélange

L'acide stéarique a été fourni par la société Altichem. Ce produit est en fait un mélange d'acide stéarique, d'acide palmitique, d'acide myristique, d'acide laurique et d'autres acides gras selon les proportions recensées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Proportions des corps présents dans l'acide stéarique fourni par Altichem

Acide stéarique industriel	
Corps gras	Proportions massiques (%)
Acide stéarique	50 – 55
Acide palmitique	42 – 50
Acide myristique	0 – 2
Acide laurique	0 – 1
Autres acides gras	0 – 1,5

Comme illustré dans ce tableau, l'acide stéarique industriel est un mélange de plusieurs corps gras et la détermination de sa température de changement d'état par calorimétrie est délicate en utilisant la méthode de l'onset présentée dans la partie 2.1.b) du Chapitre II. Dans ce cas, il est plus adapté d'utiliser une méthode d'analyse appelée STEP qui est détaillée dans le paragraphe suivant.

La méthode STEP soumet l'échantillon et la référence à une succession de rampes de températures entrecoupées de phases isothermes permettant de revenir à un état thermiquement homogène et stable, le flux thermique enregistré revenant, lui, à la ligne de base entre chaque rampe de températures. Le traitement des résultats obtenus avec la méthode STEP est réalisé en intégrant chaque pic de signal afin de déterminer l'énergie mise en jeu pour chaque palier [Lomonaco, 2015].

Ce travail a été effectué pour caractériser l'acide stéarique de grade industriel et le post-traitement des résultats est visible sur la figure III-1. Les rampes de températures ont été réalisées à 2 °C.min⁻¹ et

les isothermes ont été établies par paliers de 0,25 °C. Une fois le flux stabilisé, le logiciel passe automatiquement au palier suivant ajustant automatiquement la durée des paliers.

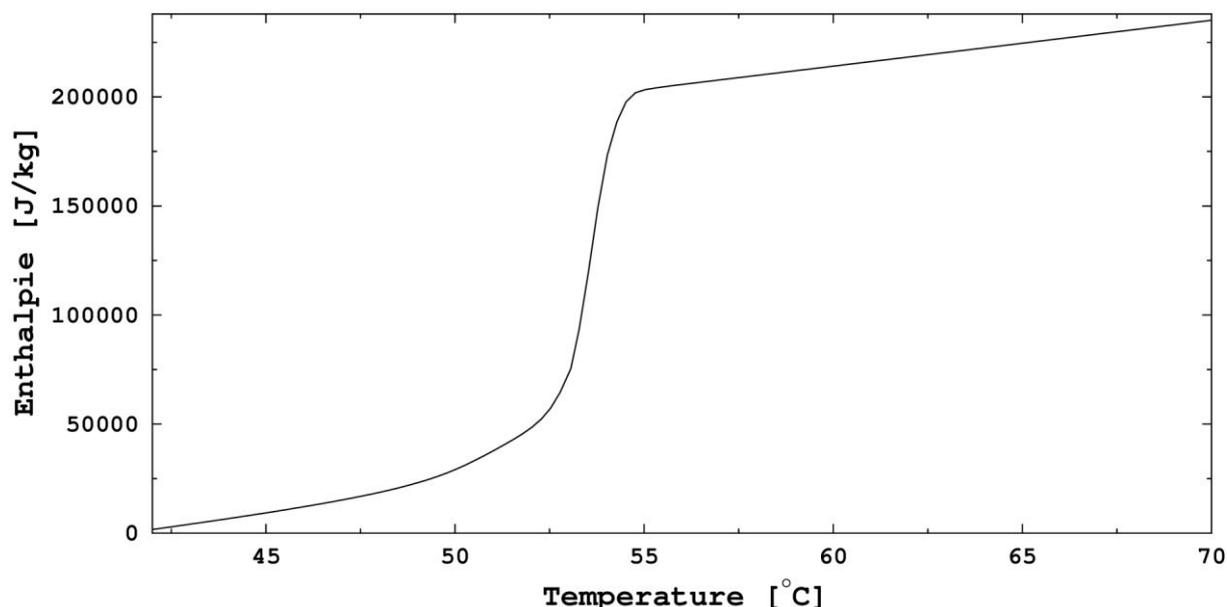


Figure III-1 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour l'acide stéarique de grade industriel caractérisé selon la méthode STEP

Contrairement à un corps pur où la variation d'enthalpie lors du changement de phase se fait à température constante, celle de l'acide stéarique de grade industriel se fait sur une plage de températures, comme cela est visible sur la figure III-1, entre 50 et 55 °C, ce qui est caractéristique d'un mélange. Bien que la méthode STEP soit bien adaptée lorsque la détermination de la variation d'enthalpie en fonction de la température est nécessaire, le temps de réalisation de l'expérience au DSC mais aussi la durée de post traitement sont augmentés par rapport à une analyse de DSC classique. Ainsi au vu du nombre d'analyses de vieillissement à réaliser (24), il a été décidé d'effectuer les analyses DSC en suivant des cycles dynamiques comme dans le chapitre précédent et en calculant une « température à l'onset ». Certes, celle-ci ne correspond pas à la température de fusion du mélange, mais le suivi de la variation de T_{onset} permettra de formuler des hypothèses quant à la dégradation potentielle du MCP. Dans la suite de ce document, lorsqu'un mélange sera analysé en cycle dynamique au DSC, les termes $T_{\text{onset,f}}$ et $T_{\text{onset,c}}$ feront référence à la température onset mesurée respectivement lors de la chauffe et du refroidissement du MCP.

1.2. Analyses calorimétriques de l'acide stéarique de grade industriel

Une analyse identique à ce qui a été réalisé dans le paragraphe de caractérisation des différents candidats (partie 3 du Chapitre II) a été menée sur l'acide stéarique de grade industriel seul. Tout d'abord, une analyse de calorimétrie au DSC131 pour l'obtention des enthalpies et des températures de changement de phase puis, un cyclage thermique au Pyris Diamond DSC où le matériau a subi 75 cycles de fusion/cristallisation et enfin, une étude thermogravimétrique au Setsys Cryostat ont été réalisés afin d'analyser l'impact de la température sur la dégradation du matériau.

L'analyse au DSC131 en mode dynamique est présentée sur la figure III-2. Les principales données thermo-physiques sont recensées dans le tableau III-2, dans lequel ont également été intégrées les données du matériau de grade laboratoire afin de permettre une comparaison plus aisée des deux matériaux. Plusieurs différences sont ainsi mises en valeur. Premièrement, la température de début de fusion du grade industriel (≈ 50 °C) est bien plus basse que celle du grade laboratoire (66,4 °C). Cette

différence fera l'objet d'une discussion à la fin de ce paragraphe. Deuxièmement, une diminution de près de 36 J.g^{-1} de la variation d'enthalpie de fusion du matériau de grade industriel est mesurée en comparaison avec le matériau de grade laboratoire, soit une variation d'enthalpie volumique passant de $55,9 \text{ kWh.m}^{-3}$ à $46,5 \text{ kWh.m}^{-3}$. Cette enthalpie reste néanmoins proche à du critère objectif fixé - 50 kWh.m^{-3} - soit un écart de moins de 10 %.

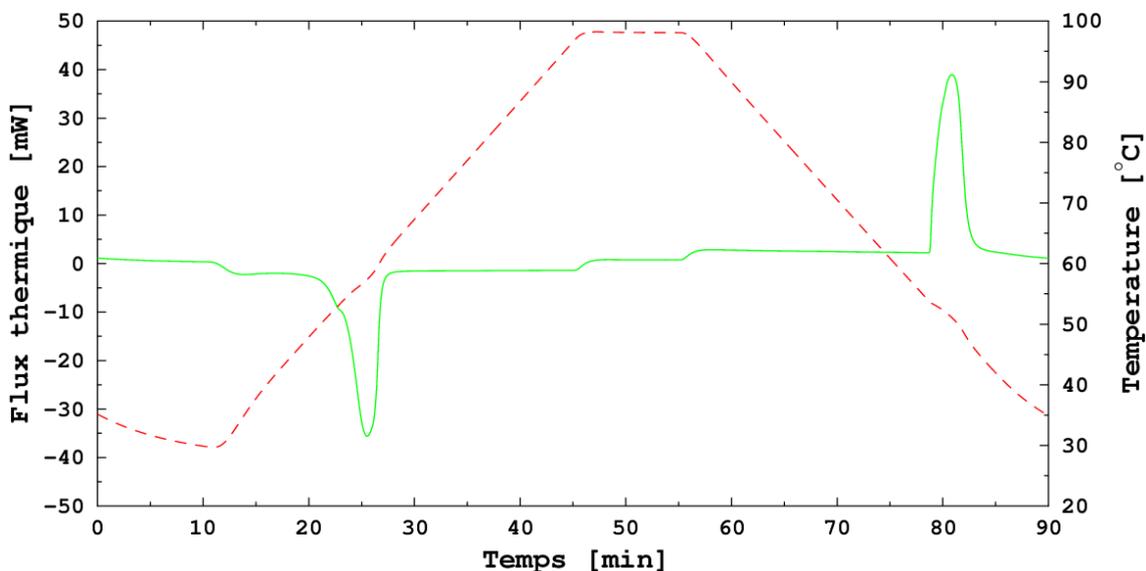


Figure III-2 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide stéarique de grade industriel

Tableau III-2 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide stéarique industriel Altichem

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 65\text{-}69 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 199\text{-}257 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 (labo) :	masse de l'échantillon = $29,624 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{\text{fus}} = 66,4 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 210 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 65,8 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
DSC131 (indus) :	masse de l'échantillon = $32,324 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{\text{onset,f}} = 53,8 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 178 \pm 9 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{onset,c}} = 53,6 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

La figure III-3 présente les résultats du cyclage thermique et montre une superposition des 2^{ème}, 38^{ème} et 75^{ème} cycles de l'acide stéarique de grade industriel.

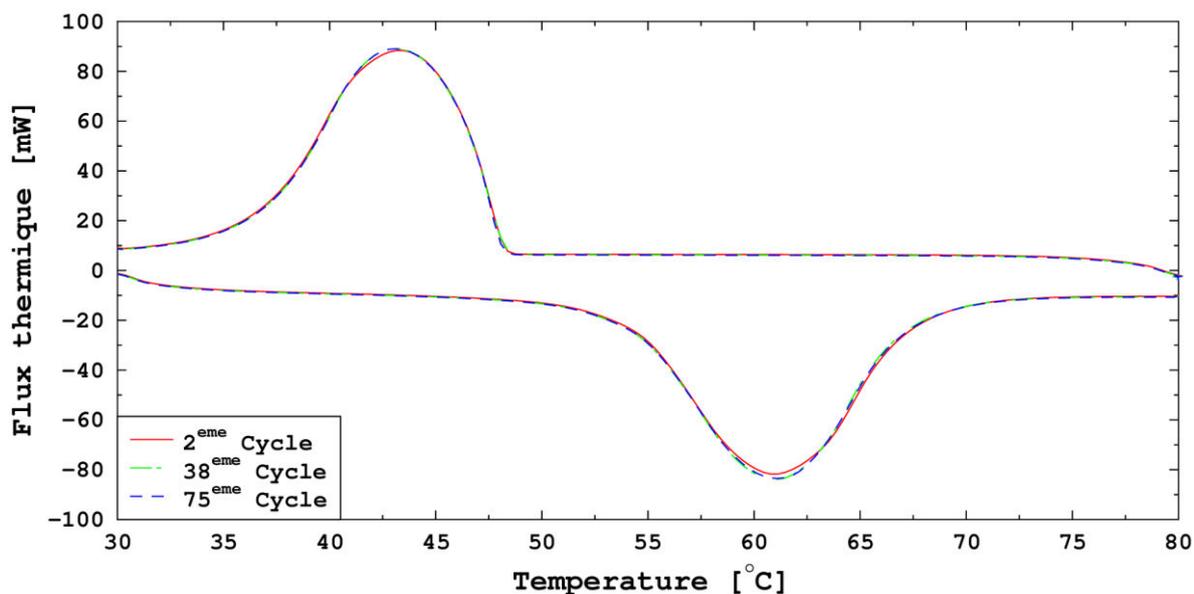


Figure III-3 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide stéarique industriel après passage au Pyris Diamond DSC

Les résultats, recensés dans le tableau III-3, indiquent que, tout comme le grade laboratoire présenté au Chapitre II, le matériau de grade industriel conserve ses propriétés thermo-physiques lors du cyclage thermique.

Tableau III-3 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide stéarique industriel

Littérature :	$T_{fus} = 65-69 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fusion} = 199-257 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC (labo) :	masse de l'échantillon = $9,866 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{fus} = 67,2 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 206 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 61,7 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
38 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{fus} = 67,1 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 206 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 61,5 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
75 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{fus} = 66,9 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 205 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{cris} = 61,4 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
Pyris Diamond DSC (indus) :	masse de l'échantillon = $11,080 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{onset,f} = 53,9 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 178 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{onset,c} = 48,3 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
38 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{onset,f} = 53,9 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 177 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{onset,c} = 48,3 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
75 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{onset,f} = 53,9 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 178 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{onset,c} = 48,2 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

La figure III-4 présente l'analyse thermogravimétrique de l'acide stéarique de grade industriel. La température onset relative à la fusion est recensée sur le graphique ($53,8 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est possible de noter que, jusqu'à la température finale de l'expérience, soit $150 \text{ }^\circ\text{C}$, aucune perte de masse n'est observée.

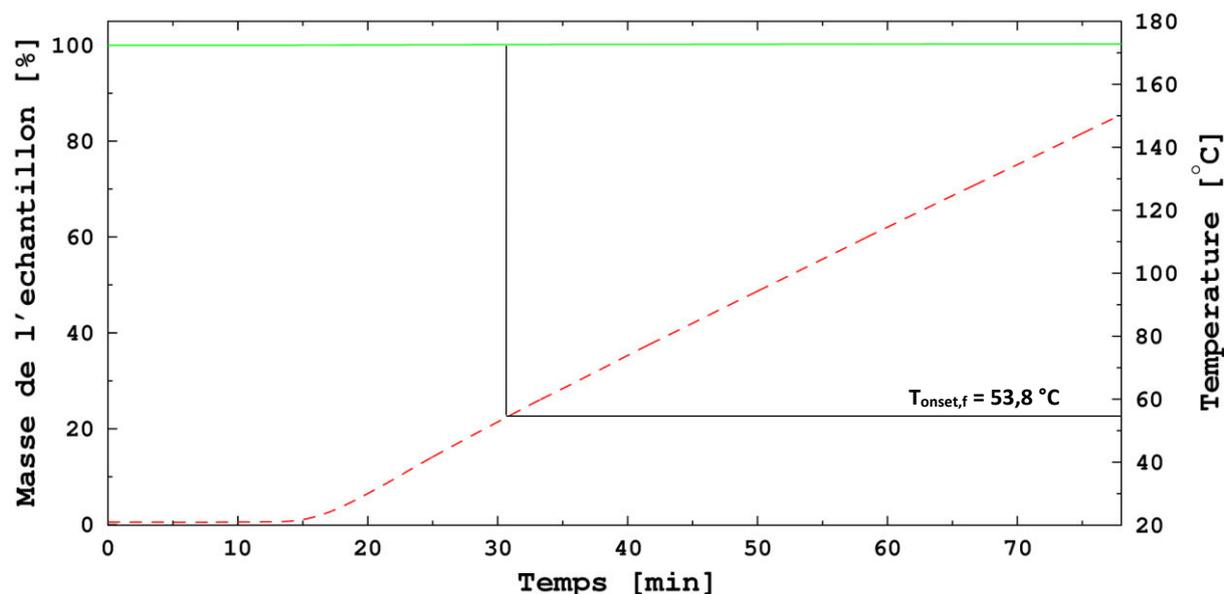


Figure III-4 : Analyse thermogravimétrique de l'acide stéarique de grade industriel

Suite à ces premiers essais d'analyses thermiques sur l'acide stéarique de grade industriel, il est possible de conclure que ce MCP est, tout comme le grade laboratoire, stable la fois au test de cyclage mais aussi au test d'ATG. Par contre, il possède une variation d'enthalpie de fusion et une température de changement d'état plus faibles. La différence au niveau de l'enthalpie reste tolérable (moins de 10 %) contrairement à celle notée sur la température de fusion. En effet la température de début de fusion du grade industriel ($\approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$) est largement en dehors de la gamme de température fixée initialement ($70-85 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce résultat sera discuté plus tard dans la conclusion de ce chapitre.

1.3. Stabilité de l'acide stéarique de grade industriel seul

Dans ce paragraphe, le protocole expérimental spécifique de vieillissement sera d'abord présenté pour ensuite détailler les résultats obtenus.

1.3.a) Protocole expérimental

Afin d'étudier la stabilité thermique de l'acide stéarique de grade industriel, des essais ont été effectués à l'aide de trois étuves régulées chacune à une température fixe (figure III-5). Des flacons fermés hermétiquement et contenant le MCP ont ensuite été placés dans chacune de ces étuves.



Figure III-5 : Etuves maintenues à trois niveaux de température

Comme cela a été vu précédemment, l'acide stéarique industriel a une température de changement de phase proche de 54 °C. Afin d'établir un écart suffisant avec cette température de fusion, les températures des étuves ont été fixées à 65 °C, 75 °C et 85 °C. Ainsi, avec des écarts de respectivement 11, 21 et 31 °C par rapport à la température de début de fusion, ces conditions sont significatives de celles que pourra rencontrer le matériau lors d'applications industrielles.

Afin de ne pas polluer l'échantillon lors d'un éventuel prélèvement, il a été placé autant de flacons que de prélèvements prévus, évitant ainsi une modification du ciel gazeux et permettant de conserver exactement les mêmes conditions expérimentales. Chaque flacon a été numéroté avec la durée de l'expérience et le type de MCP contenu. Les MCP ont été prélevés selon la fréquence suivante : 7 jours, 14 jours, 21 jours et 28 jours et ont été étudiés par calorimétrie avec l'appareil DSC131 afin d'observer l'évolution de leurs propriétés thermo-physiques. De plus, des photographies ont été réalisées après chaque prélèvement afin d'observer l'aspect visuel du matériau à la fin de l'expérience.

1.3.b) Résultats sur l'acide stéarique industriel seul

Dans un premier temps, un contrôle visuel des échantillons passés à l'étuve a été effectué afin de mettre en évidence l'éventuel impact de la température et de la durée de l'expérience sur le MCP. Ainsi, les figures III- 6 et III-7 présentent respectivement les photographies prises à la sortie des étuves des différents échantillons analysés après un temps de séjour de 7 et 28 jours. Chaque figure permet une comparaison visuelle des échantillons soumis à différentes températures, avec sur la photographie de gauche l'échantillon soumis à 65 °C, sur celle du centre celui soumis à 75 °C et sur celle de gauche celui soumis à 85 °C. L'observation de ces deux figures permet de conclure que, quelle que soit la

température à laquelle a été placé l'échantillon, aucune dégradation du matériau ne peut être mise en avant visuellement.



Figure III-6 : Acide stéarique industriel vieilli après 7 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 65 °C. (b) : 75 °C. (c) : 85 °C

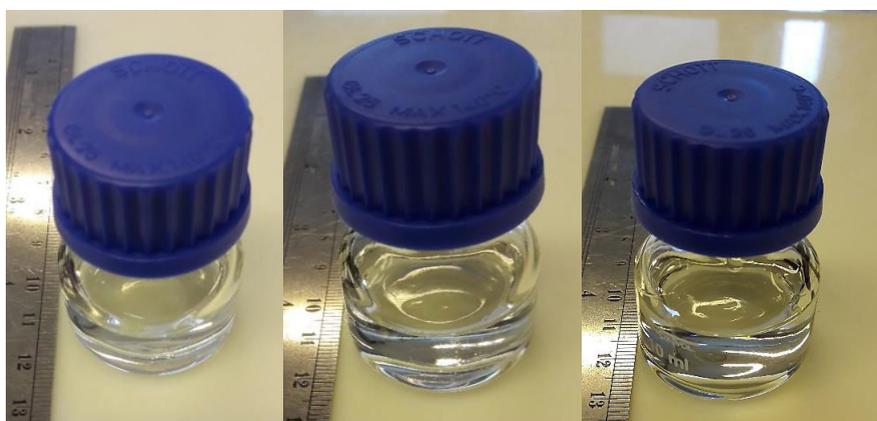


Figure III-7 : Acide stéarique industriel vieilli après 28 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 65 °C. (b) : 75 °C. (c) : 85 °C

Ces observations ont été complétées par des analyses calorimétriques de chacun des échantillons.

Dans tous les graphes qui suivent, les courbes en traits pointillés bleus avec des marqueurs circulaires représenteront les échantillons stockés à la température de 65 °C, les courbes en traits pleins orange avec des marqueurs carrés ceux stockés à la température de 75 °C et les courbes en traits pleins rouges avec des marqueurs triangulaires ceux stockés à la température de 85 °C. De plus, ont été insérées, sur les différents graphes, les incertitudes de mesure relatives à l'utilisation du DSC131, calculées et présentées dans le Chapitre II. Ainsi, sur les mesures de la variation d'enthalpie la précision s'élève à 4,9 % et l'incertitude sur les températures de fusion et de cristallisation s'élève, quant à elle, à 0,2 °C.

Les figures III-8, III-9 et III-10 montrent respectivement l'évolution de la chaleur latente de fusion, l'évolution de la température onset de fusion et l'évolution de la température onset de cristallisation de l'acide stéarique de grade industriel en fonction du temps et selon les trois températures d'exposition.

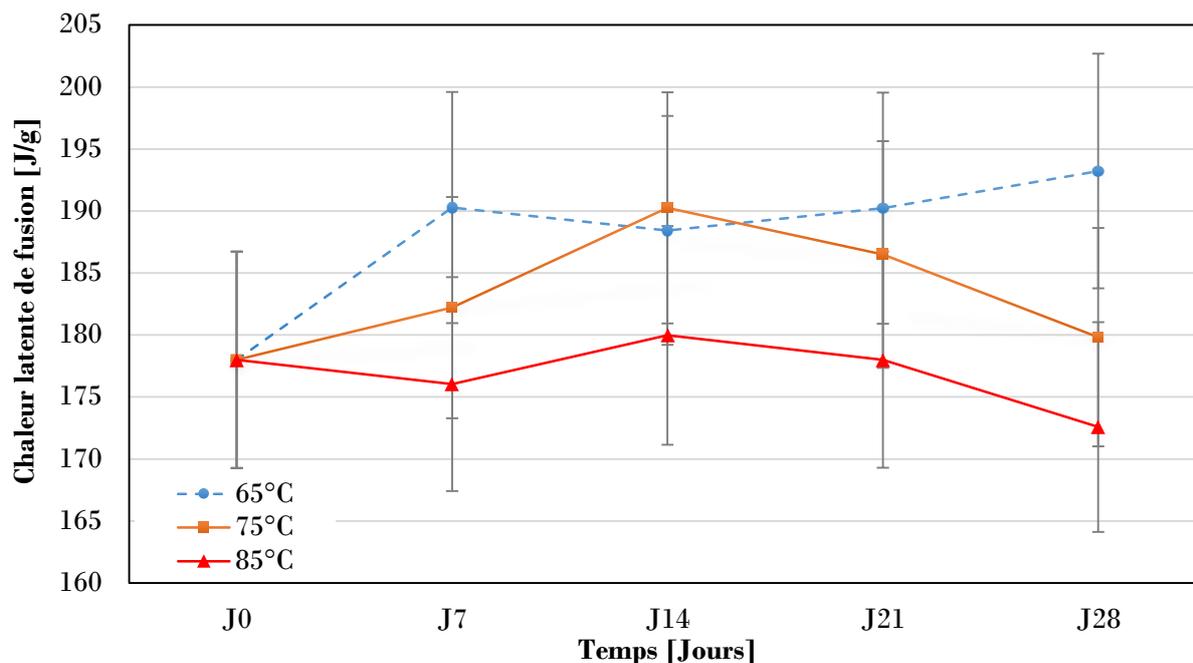


Figure III-8 : Evolution de la chaleur latente de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température de stockage

Une grande disparité des valeurs de la chaleur latente entre les trois températures de stockage est visible après sept jours, avec 190 J.g^{-1} pour l'échantillon placé à 65°C , 182 J.g^{-1} pour celui à 75°C et 176 J.g^{-1} pour celui à 85°C . Cependant, cette différence est induite par l'incertitude de mesure, car la chaleur latente de fusion du MCP est contenue dans cette incertitude au cours des expériences successives, et ce quelle que soit la température de travail. Ainsi, la variation d'enthalpie de fusion de l'acide stéarique se conserve au cours du temps pour les trois niveaux de températures imposés.

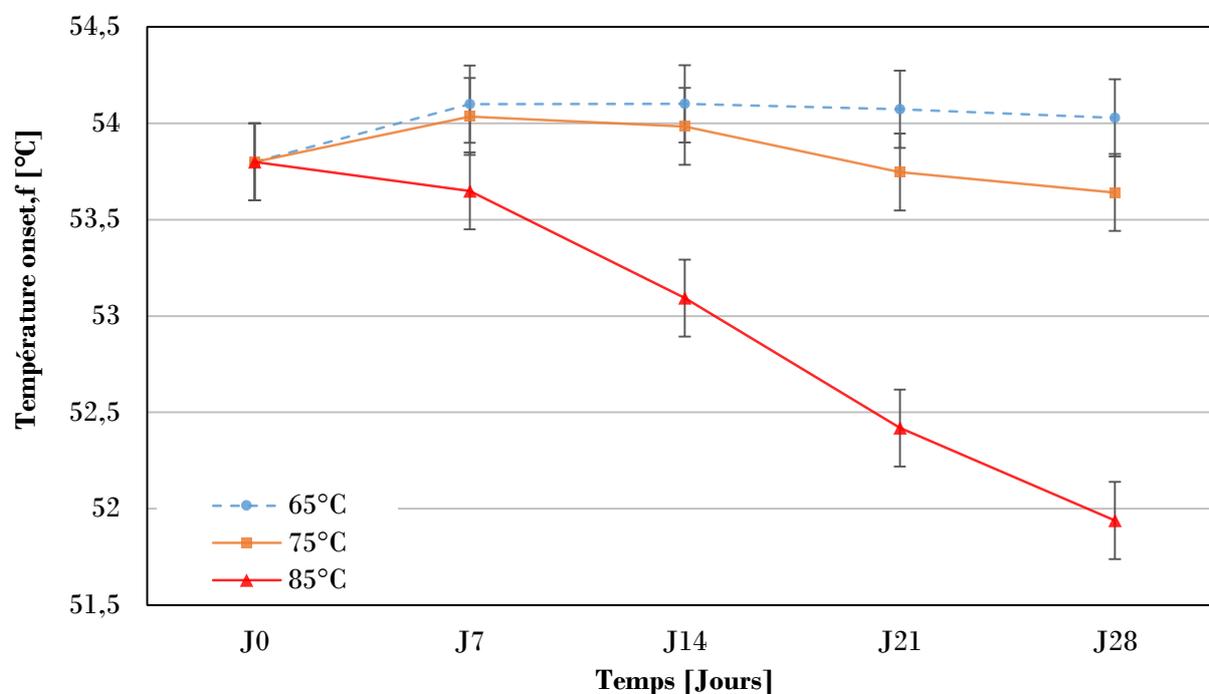


Figure III-9 : Evolution de la température de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Sur la figure III-9, les différences sont plus notables entre les différents échantillons avec une tendance claire à la baisse de la température onset de fusion en fonction de la température et du temps

d'exposition. Si les températures onset relatives à la fusion de l'acide stéarique placé à 65 °C et à 75 °C sont constantes au cours du temps, la baisse s'amorce de façon perceptible pour les échantillons soumis à une température de 85 °C avec une baisse de presque 2 °C entre l'instant de référence J0, où le MCP est non vieilli, et le 28^{ème} jour J28.

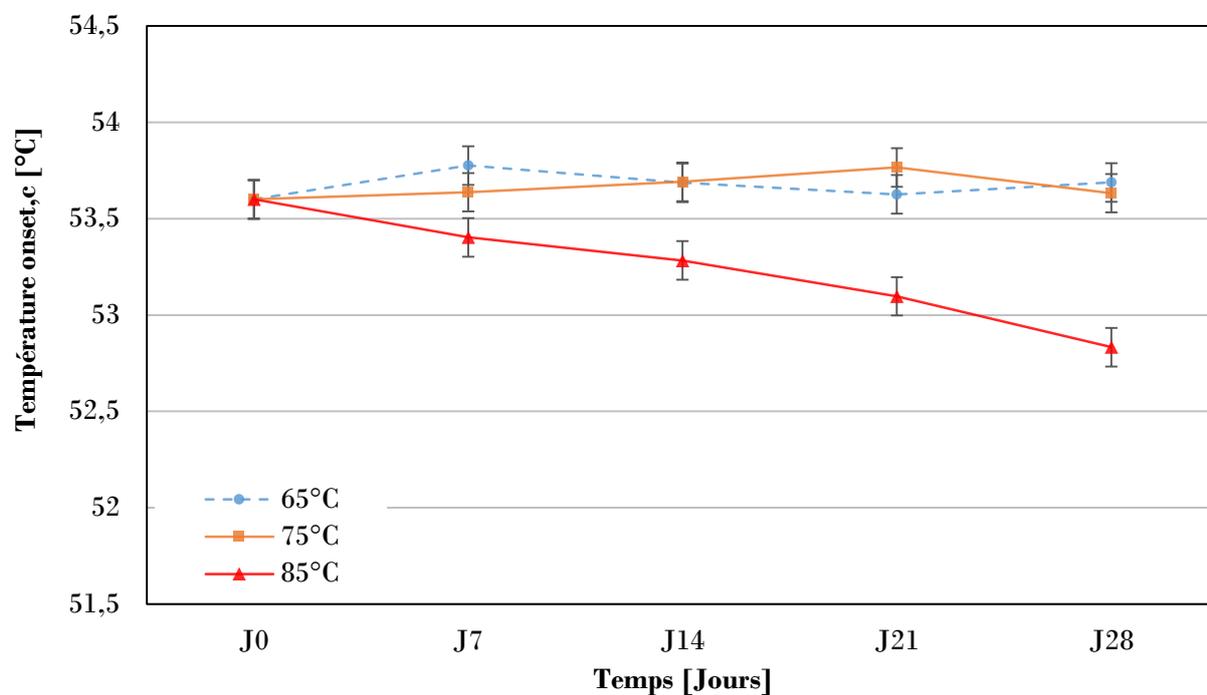


Figure III-10 : Evolution de la température de cristallisation en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Sur la figure III-10, la température onset de cristallisation présente une évolution semblable à la température onset relative à la fusion présentée sur la figure III-9. En effet, la température onset de cristallisation est stable au cours du temps pour les échantillons passés à 65 °C et 75 °C. Pour l'échantillon passé à 85 °C, une diminution de 0,8 °C est notable entre le prélèvement effectué lors de l'état initial et celui effectué après 28 jours.

L'ensemble de ces résultats sera discuté dans la synthèse de ce chapitre au regard de ceux présentés dans le paragraphe suivant dédié à l'étude de la compatibilité de l'acide stéarique avec son contenant.

1.4. Etude de compatibilité entre l'acide stéarique et son contenant

L'objectif des essais qui suivent est d'observer si l'encapsulation de l'acide stéarique modifie de manière significative les propriétés thermo-physiques du MCP. En d'autres termes, il s'agit d'analyser si le contact entre le mélange de polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) constituant les capsules sphériques appelées nodules et l'acide stéarique induit des différences notables sur les capacités de stockage de ce dernier.

1.4.a) Protocole expérimental

Les essais de compatibilité ont été réalisés dans les mêmes étuves que les essais de vieillissement, i.e. à température fixe. Les contraintes de durée et de température sont les mêmes que celles fixées lors du protocole de vieillissement, à savoir trois températures, 65 °C, 75 °C et 85 °C, et quatre prélèvements, 7 jours, 14 jours, 21 jours et 28 jours.

Des morceaux de nodule de type CRISTOPIA ont été insérés dans les flacons puis complètement immergés d'acide stéarique. Autant de flacons qu'il y a eu de prélèvements ont été utilisés pour éviter de perturber le ciel gazeux et pour conserver une bonne répétabilité des mesures.

A la fin de l'expérience les flacons sont retirés de l'étuve, pris en photo puis pesés. Un échantillon de MCP est prélevé pour analyse puis le morceau de nodule est sorti du flacon puis photographié. Une étude approfondie de l'état du nodule nécessiterait des investigations supplémentaires comme des essais de traction permettant d'analyser l'évolution de la résistance du matériau au cours du temps et selon la température de travail. Cependant, le LaTEP ne disposant pas de tels appareils, seul les suivis visuels et massiques du nodule seront réalisés

1.4.b) Résultats de l'étude de compatibilité entre l'acide stéarique et les nodules CRISTOPIA

Les figures III-11 et III-12 montrent des photographies de flacons exposés à différentes températures et différentes durées à l'étuve. Sur la figure III-11 les échantillons sont restés 7 jours à l'étuve, contre 28 jours sur la figure III-12.



Figure III-11 : Acide stéarique industriel vieilli après 7 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 65 °C. (b) : 75 °C. (c) : 85 °C



Figure III-12 : Acide stéarique industriel vieilli après 28 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 65 °C. (b) : 75 °C. (c) : 85 °C

Aucune évolution particulière n'est observée au niveau de la teinte du MCP au cours de l'expérience avec un MCP qui reste totalement translucide à l'état liquide.

La figure III-13 montre l'évolution de l'aspect visuel des morceaux de nodule insérés au sein des flacons contenant l'acide stéarique de grade industriel. Les photographies ont été prises sur des morceaux de nodules provenant des flacons placés à 85 °C, soit la plus forte contrainte de température, et retirés après 7 jours puis 28 jours. Les deux nodules ne présentent aucune évolution visuelle et ne semblent donc pas dégradés par contact avec l'acide stéarique au cours du temps.



Figure III-13 : Evolution des nodules au cours du temps. De gauche à droite (a) : après 7 jours (b) : après 28 jours

La figure III-14 présente l'évolution de la chaleur latente de fusion de l'acide stéarique en fonction du temps et de la température de stockage.

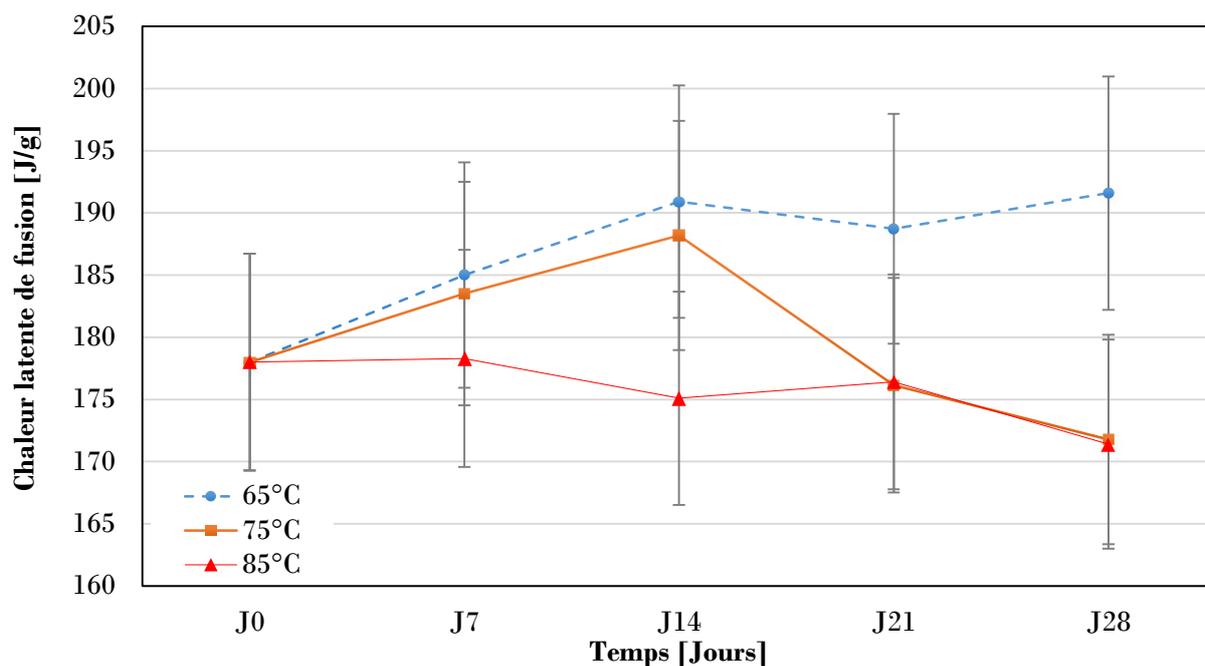


Figure III-14 : Evolution de la chaleur latente de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température : acide stéarique avec morceau de nodule

La chaleur latente de fusion reste contenue dans l'incertitude de mesure au cours du temps et ne traduit donc aucune dégradation du MCP et ce quelle que soit la température d'exposition. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus lors des essais de vieillissement du matériau seul (figure III- 8) et soulignent la bonne compatibilité de l'acide stéarique avec son encapsulation.

L'évolution de la température onset de fusion du MCP en fonction du temps et de la température est exposée sur la figure III-15. Les conclusions sont identiques à celles obtenues sur la figure III-9, sans la

présence de nodule, avec une stabilisation de la température onset de fusion lorsque les échantillons sont soumis à des températures de 65 °C et de 75 °C, mais une baisse marquée avec l'augmentation de la température d'exposition. En effet, la température onset de fusion baisse de 1,4 °C après 28 jours passés à 85 °C.

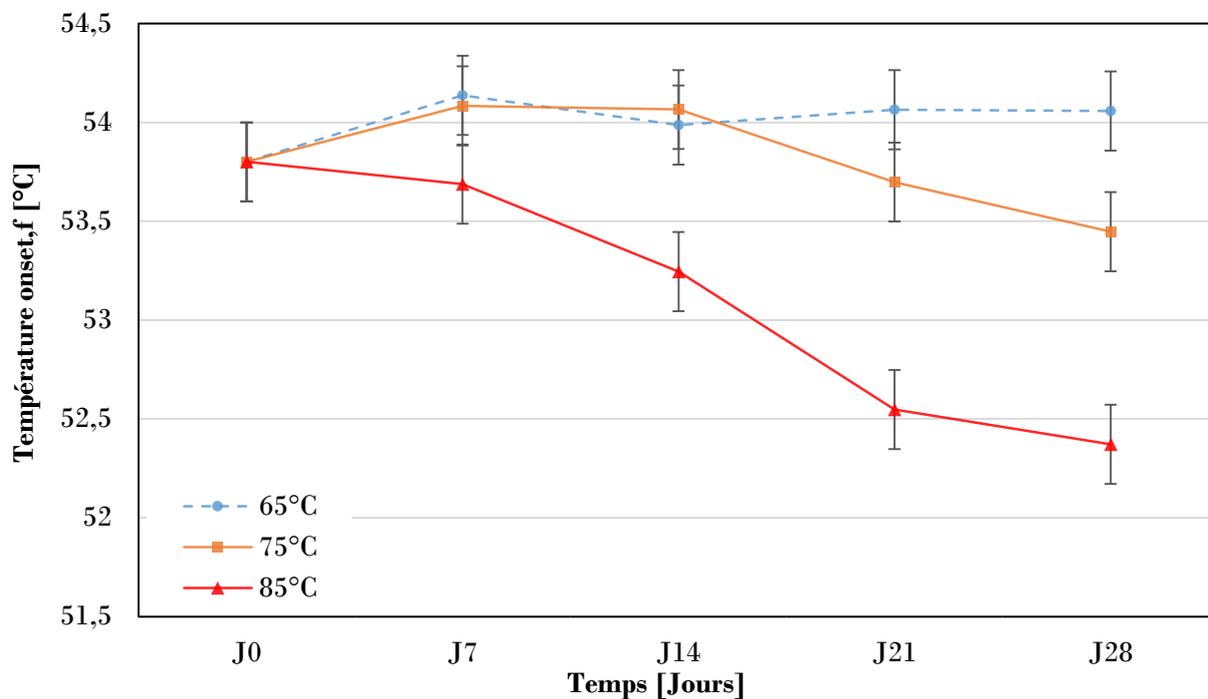


Figure III-15 : Evolution de la température de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température : acide stéarique avec morceau de nodule

Enfin, la figure III-16 montre l'évolution de la température onset de cristallisation du MCP selon la température et la durée d'exposition.

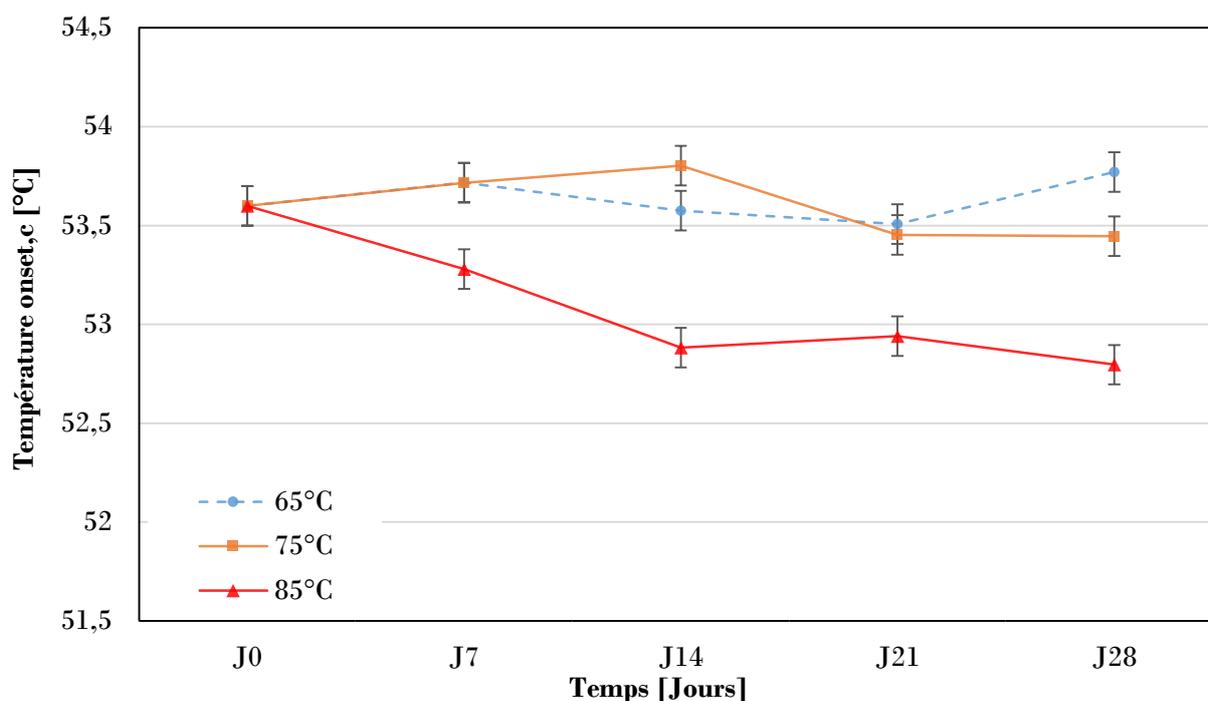


Figure III-16 : Evolution de la température de cristallisation en fonction du temps passé à l'étuve et de la température : acide stéarique avec un morceau de nodule

Les résultats sont identiques à ceux obtenus en l’absence de nodules avec une légère diminution de la température onset relative à la cristallisation au cours du temps pour les échantillons soumis à une température de 85 °C. Les flacons placés à 65 °C et à 75 °C présentent, quant à eux, une température onset de cristallisation maintenue dans l’incertitude de mesure et donc constante au cours du temps.

1.5. Synthèse des résultats obtenus sur l’acide stéarique de grade industriel

Le tableau III-4 ci-dessous synthétise l’ensemble des résultats de la campagne expérimentale. Ces résultats seront discutés dans la conclusion de ce chapitre.

Tableau III-4 : Synthèse de la campagne de caractérisation de l’acide stéarique de grade industriel (Altichem, mélange d’acide gras)

Analyses au DSC131	Stabilité thermique (Pyris Diamond)	Analyse TG (Setsys Cryostat)	Compatibilité avec le contenant
$T_{\text{onset},f} = 53,8 \pm 0,2 \text{ °C}$ $\Delta H_{\text{fus}} = 178 \pm 9 \text{ J.g}^{-1}$ Pas de surfusion	Variation d’enthalpie stable après 75 cycles	Pas de perte de masse observée jusqu’à $T_{\text{onset},f} + 100 \text{ °C}$	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de modification des propriétés du MCP en présence d’échantillons de nodules • Pas de détérioration du nodule

2 - Acide sébacique de grade industriel

L'acide sébacique est le MCP qui a été sélectionné dans le Chapitre II pour la gamme haute température. Tout comme l'acide stéarique dont les résultats viennent d'être présentés, deux grades industriels d'acide sébacique ont été analysés en détail afin d'envisager leur insertion dans un système de stockage thermique : l'acide sébacique fourni par la société Altichem qui est annoncé avec une pureté de 99,5 % et l'acide sébacique de la société Arkema qui est annoncé avec une pureté supérieure à 98 %. Pour ces matériaux, le système ne peut pas être l'encapsulation dans les nodules « plastiques » développés par CRISTOPIA car la température est bien trop élevée. Dans ce cas, l'utilisation d'un échangeur multitubulaire métallique a été privilégiée. Les résultats obtenus avec ces deux acides sébaciques étant semblables, le choix a été fait, pour éviter toute redondance, de ne présenter que les résultats obtenus avec l'acide sébacique de la société Arkema qui a été utilisé lors de l'étude expérimentale présentée dans le Chapitre IV. Les résultats obtenus avec l'acide sébacique fourni par la société Altichem sont disponibles en annexe III-1. Enfin, et pour alléger l'écriture, l'acide sébacique délivré par la société Arkema sera appelé acide sébacique Arkema et celui fourni par la société Altichem sera appelé acide sébacique Altichem.

La section suivante présente donc les résultats des analyses effectuées sur l'acide sébacique Arkema en présence ou non d'échantillons de métaux dans les échangeurs multitubulaires.

2.1. Analyses calorimétriques de l'acide sébacique Arkema

L'acide sébacique Arkema est annoncé avec une pureté supérieure à 98 %. La figure III-17 expose le thermogramme du 2^{ème} cycle réalisé au DSC131 tandis que le tableau III-5 y regroupe les principales données thermo-physiques.

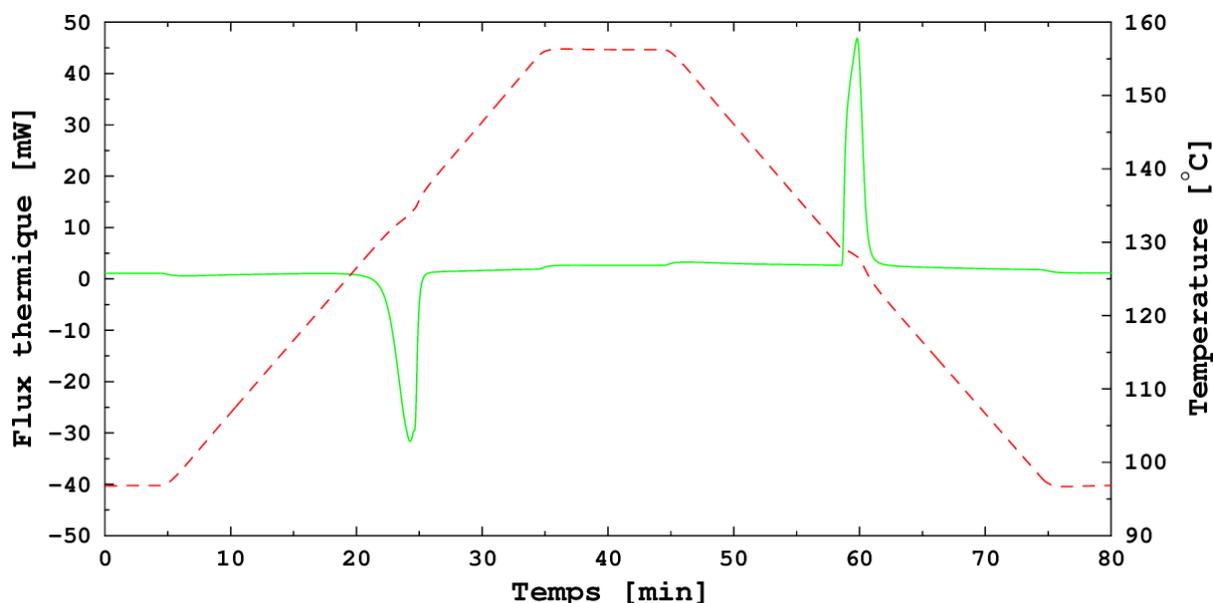


Figure III-17 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide sébacique Arkema

Tableau III-5 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide sébacique Arkema

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 130\text{-}134\text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 230\text{ J.g}^{-1}$	
DSC131 (labo) :	masse de l'échantillon = $42,330 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{\text{fus}} = 130,7 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 240 \pm 10\text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 129,0 \pm 0,2\text{ °C}$
DSC131 (indus) :	masse de l'échantillon = $16,138 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{\text{fus}} = 130,9 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 230 \pm 10\text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 128,9 \pm 0,2\text{ °C}$

Les températures de fusion et de cristallisation des matériaux de grade laboratoire et industriel sont voisines tandis que la variation d'enthalpie de fusion, elle, est plus basse de 10 J.g^{-1} dans le cas du matériau de grade industriel, mais reste cependant contenue dans l'incertitude de mesure, ramenant sa variation d'enthalpie volumique de fusion à $76,7 \text{ kWh.m}^{-3}$.

Une superposition des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique Arkema est réalisée sur la figure III-18.

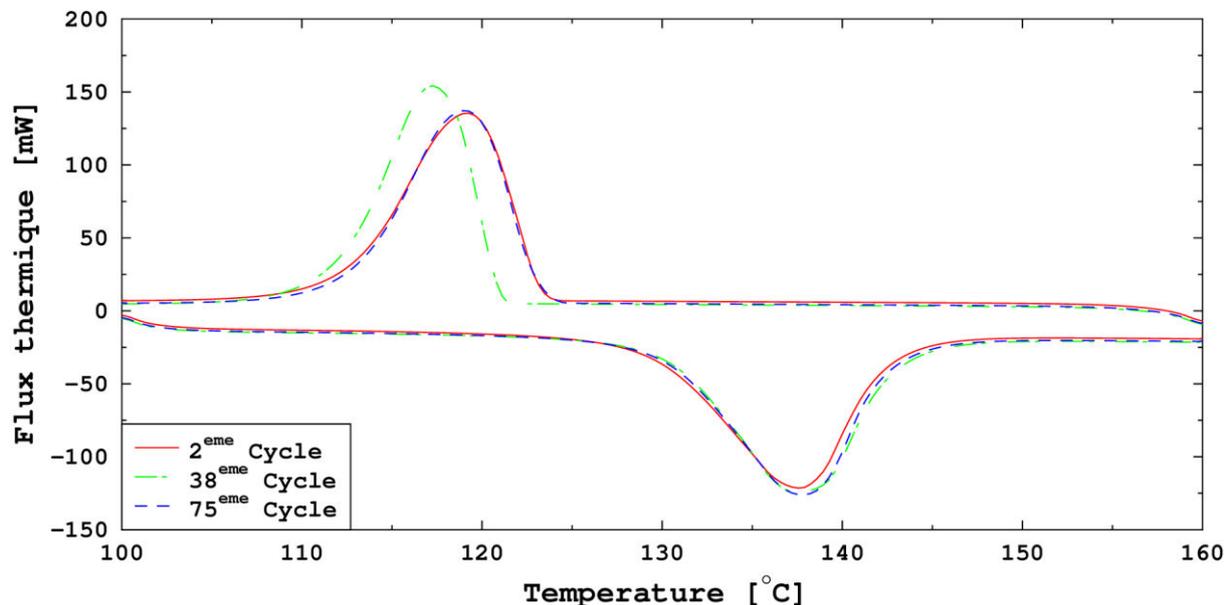


Figure III-18 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique Arkema après passage au Pyris Diamond DSC

La variation d'enthalpie de fusion du matériau se conserve au cours des cycles thermiques successifs avec des valeurs contenues dans l'incertitude de mesure (tableau III-6). Les températures de fusion restent constantes entre les différents cycles réalisés alors que la température de cristallisation diminue pour le cycle 38. Cette dernière constatation met en évidence l'apparition aléatoire de la cristallisation, typique du phénomène de surfusion.

Tableau III-6 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique Arkema

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 130\text{-}134 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 230 \text{ J.g}^{-1}$	
Pyris Diamond DSC (labo) :	masse de l'échantillon = $9,828 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{\text{fus}} = 131,5 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 224 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 120,2 \pm 0,4 \text{ °C}$
38 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{\text{fus}} = 130,3 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 211 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 119,3 \pm 0,4 \text{ °C}$
75 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{\text{fus}} = 130,8 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 213 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 117,9 \pm 0,4 \text{ °C}$
Pyris Diamond DSC (indus) :	masse de l'échantillon = $12,618 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{\text{fus}} = 129,4 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 208 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 123,3 \pm 0,4 \text{ °C}$
38 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{\text{fus}} = 130,6 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 214 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 120,9 \pm 0,4 \text{ °C}$
75 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{\text{fus}} = 130,0 \pm 0,4 \text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 213 \pm 4 \text{ J.g}^{-1}$	$T_{\text{cris}} = 123,1 \pm 0,4 \text{ °C}$

La figure III-19 expose l'analyse thermogravimétrique de l'acide sébacique Arkema. Un écart de 80 °C entre la température de fusion et la température de dégradation à 1 % en masse est observable. Ce résultat met en avant la bonne tenue en température du MCP et confirme les résultats obtenus sur le matériau de grade laboratoire.

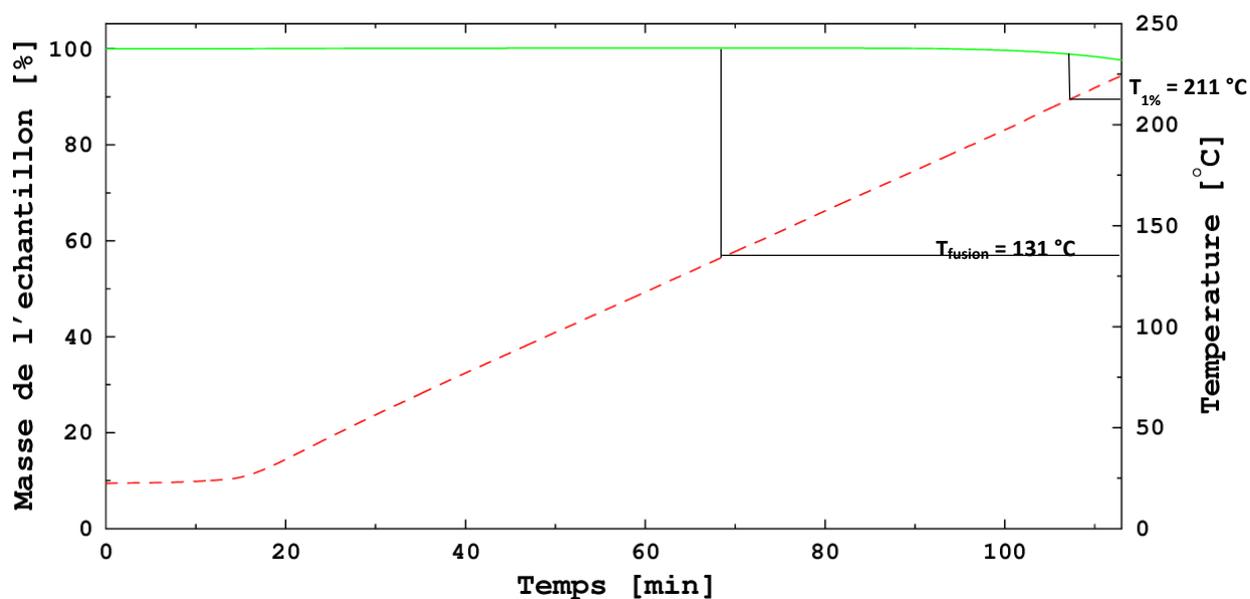


Figure III-19 : Analyse thermogravimétrique de l'acide sébacique Arkema

2.2. Vieillessement de l'acide sébacique Arkema seul

Des analyses de vieillissement plus poussées ont été réalisées sur une durée de deux mois. Pour ce faire, trois étuves ont été maintenues à trois températures différentes. Chaque étuve contenait des flacons hermétiquement fermés qui ont été prélevés et dont le contenu a été analysé par calorimétrie après différentes durées de stockage.

2.2.a) Protocole expérimental

Comme pour l'acide stéarique et pour se rapprocher des conditions industrielles, le MCP a été introduit dans des flacons fermés hermétiquement par des bouchons à vis.

L'acide sébacique a une température de fusion proche de 131 °C. Afin d'établir un écart suffisant entre la température de fusion et les températures de vieillissement, les températures des étuves sont fixées à 146 °C, 156 °C et 166 °C afin de se rapprocher des contraintes susceptibles d'être rencontrées dans le milieu industriel.

Autant de flacons qu'il y a eu de prélèvements ont été utilisés, évitant ainsi de modifier le ciel gazeux et conservant une excellente répétabilité des mesures. Chaque flacon a été numéroté avec la durée de l'expérience et le type de MCP contenu (figure III-20). Les MCP ont été prélevés selon la fréquence suivante : 1 jour, 2 jours, 4 jours, 8 jours, 16 jours, 30 jours et 62 jours et ont été étudiés par calorimétrie sous DSC131 afin d'observer l'évolution de leurs propriétés thermo-physiques. De plus, des photographies ont été réalisées après chaque prélèvement afin d'observer l'aspect visuel du matériau selon les temps de stockage et la température de l'étuve.



Figure III-170 : Flacon hermétique référencé

Il est à noter qu'une pesée de chaque flaçon a été effectuée avant et après le stockage dans l'étuve afin de s'assurer de l'absence de perte de produit.

2.2.b) Résultats sur l'acide sébacique Arkema

Dans un premier temps, un contrôle visuel des échantillons a été effectué. Les résultats sont exposés sous forme de photographies prises à la sortie de l'étuve et sur lesquelles les effets de la température et du temps passé dans l'étuve sont comparés (figures III-21 à III-24). Sur chaque figure sont comparés les flaçons soumis aux différentes températures. Par exemple, sont affichées sur la figure III-21 les photographies correspondant aux flaçons après 1 jour passé à l'étuve. La photographie de gauche présente l'échantillon soumis à 146 °C, celle du centre celui soumis à 156 °C et celle de droite celui soumis à 166 °C.

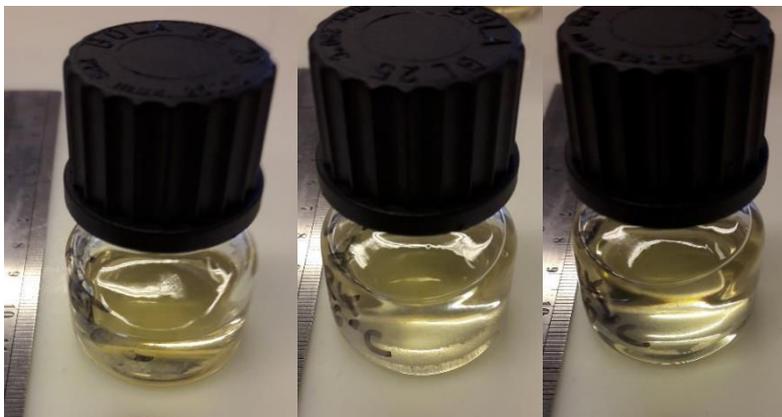


Figure III-21 : Acide sébacique Arkema vieilli après 1 jour à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

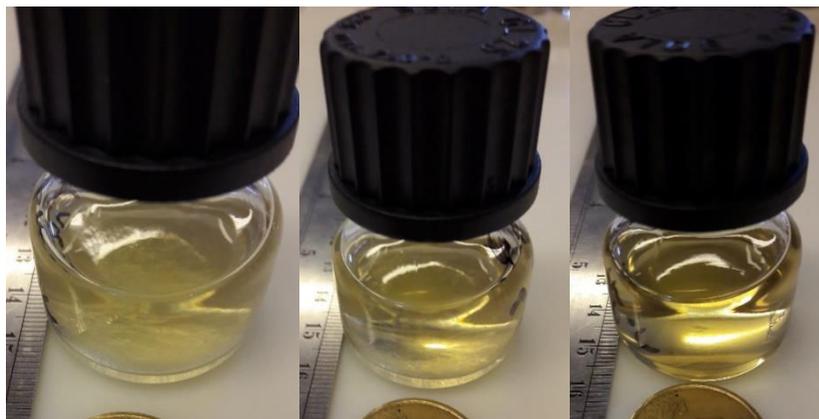


Figure III-22 : Acide sébacique Arkema vieilli après 4 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

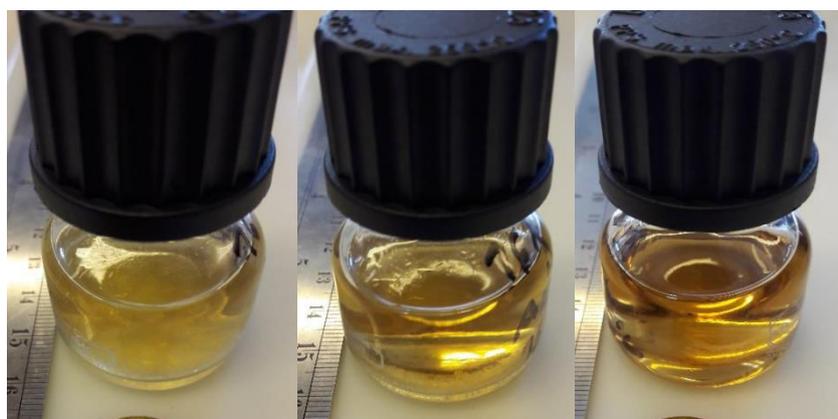


Figure III-23 : Acide sébacique Arkema vieilli après 16 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure III-24 : Acide sébacique Arkema vieilli après 62 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

Sur les clichés présentés sur les figures III-21 à III-24, les observations montrent un noircissement prononcé du matériau en fonction de la température et du temps passé à l'étuve. En d'autres termes, plus la température est élevée et plus le matériau va noircir rapidement, de même que plus le temps passé à l'étuve est important et plus le matériau sera noir. Des recherches bibliographiques semblent converger vers la présence d'un mécanisme oxydatif qui expliquerait ce noircissement. L'acide sébacique qui est un acide dicarboxylique peut être soumis à quatre types d'oxydation : l'alpha-oxydation, la bêta-oxydation, la gamma-oxydation ou encore la décarboxylation [Jin et al., 2006 ; Jin et al., 2008]. Des analyses complémentaires avec des appareils de spectroscopie Raman ou infrarouge, qui ne sont pas disponibles au LaTEP, seraient nécessaires afin de déterminer le type d'oxydation qui

se développe sur l'acide sébacique et permettraient de déterminer le produit obtenu après la réaction d'oxydation.

Ces premières observations ont été complétées par une analyse de calorimétrie réalisée au DSC131 afin de mesurer l'évolution des propriétés thermo-physiques du matériau selon la température et le temps passé à l'étuve. Dans tous les graphes qui suivront, les courbes en traits pointillés bleus avec des marqueurs circulaires représenteront les échantillons stockés à la température de 146 °C, les courbes en traits pleins orange avec des marqueurs carrés ceux stockés à la température de 156 °C et les courbes en traits pleins rouges avec des marqueurs triangulaires ceux stockés à la température de 166 °C. De plus, en accord avec les incertitudes calculées sur le DSC131 et présentées dans le Chapitre II, les incertitudes de mesure correspondent à une variation de 4,2 % dans le cadre de l'enthalpie et à un écart type de 0,2 °C dans le cadre des températures de fusion et de cristallisation.

Les figures III-25 à III-27 ci-dessous présentent respectivement, l'évolution de la variation d'enthalpie lors de la fusion, de la température de fusion, et de la température de cristallisation en fonction de la température et de la durée de stockage dans l'étuve.

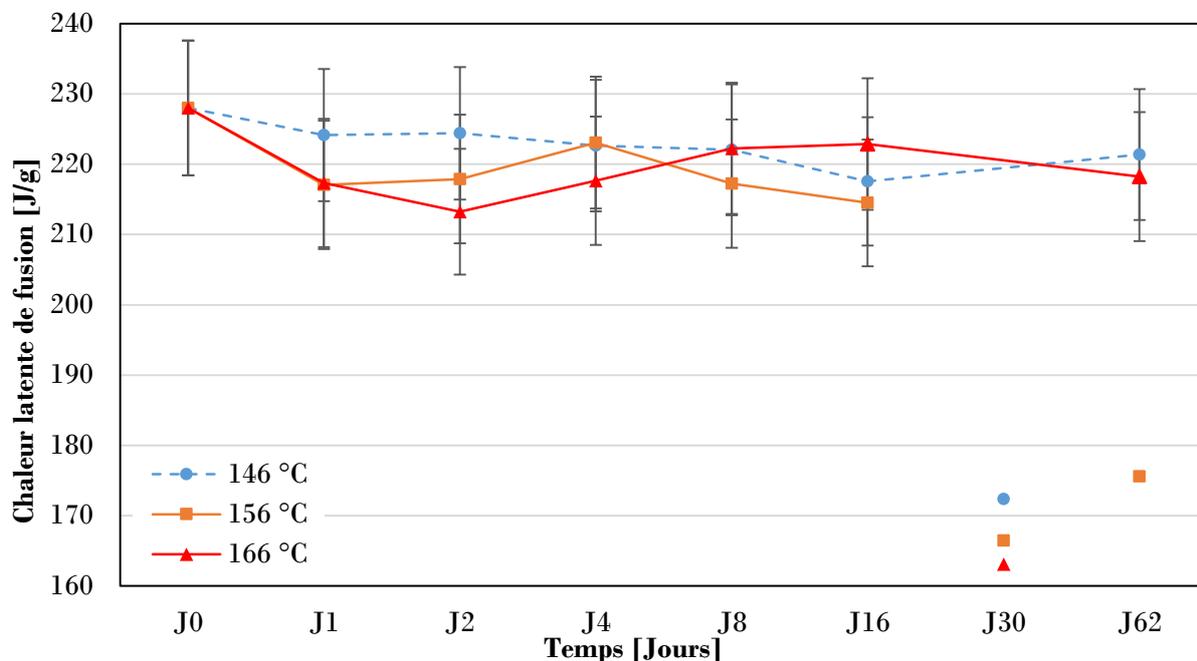


Figure III-25 : Evolution de la chaleur latente de fusion de l'acide sébacique Arkema en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Parmi les résultats obtenus, quatre relevés de mesures affichent une variation d'enthalpie de fusion nettement inférieure aux autres résultats. Ces artéfacts de mesure semblent liés à un défaut d'étanchéité des flacons avec une perte de masse comprise entre 5 et 10 % de la masse initiale au cours de l'expérience alors qu'aucune perte de masse n'est notée dans les autres cas. Sans pour autant expliquer cette différence, le choix a été fait de maintenir les résultats mais de ne pas les lier aux autres mesures afin de ne pas fausser l'interprétation globale. Ainsi, malgré un noircissement prononcé des échantillons, aucune évolution notable de la chaleur latente de fusion n'est observable au cours du temps et ce quelle que soit la température de stockage, soulignant l'absence de dégradation du matériau.

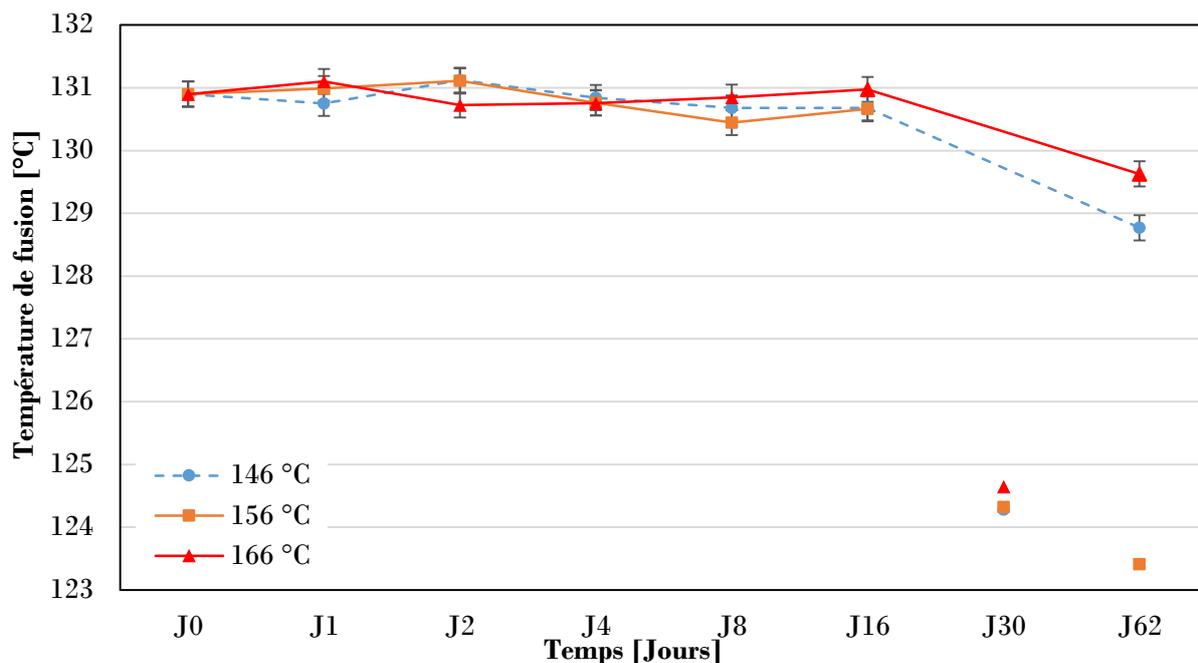


Figure III-26 : Evolution de la température de fusion de l'acide sébacique Arkema en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

L'évolution de la température de fusion oscille légèrement autour de 131 °C jusqu'aux prélèvements du 16^{ème} jour. Une légère baisse est ensuite notable pour les prélèvements du 62^{ème} jour avec une diminution de respectivement 1,3 °C et 2,1 °C pour les échantillons passés à 166 °C et 146 °C. Les résultats obtenus avec l'acide sébacique Altichem semblent traduire la même tendance avec une diminution de 0,9 °C entre l'état de référence et le prélèvement du 62^{ème} jour pour l'échantillon maintenu à 146 °C (figure A-9 de l'annexe III-1). Cependant ces interprétations sont à prendre avec des pincettes au vu du peu de mesures obtenues après 30 et 62 jours d'expériences. Afin de confirmer ou d'infirmer ces conclusions, de nouvelles expérimentations seront effectuées.

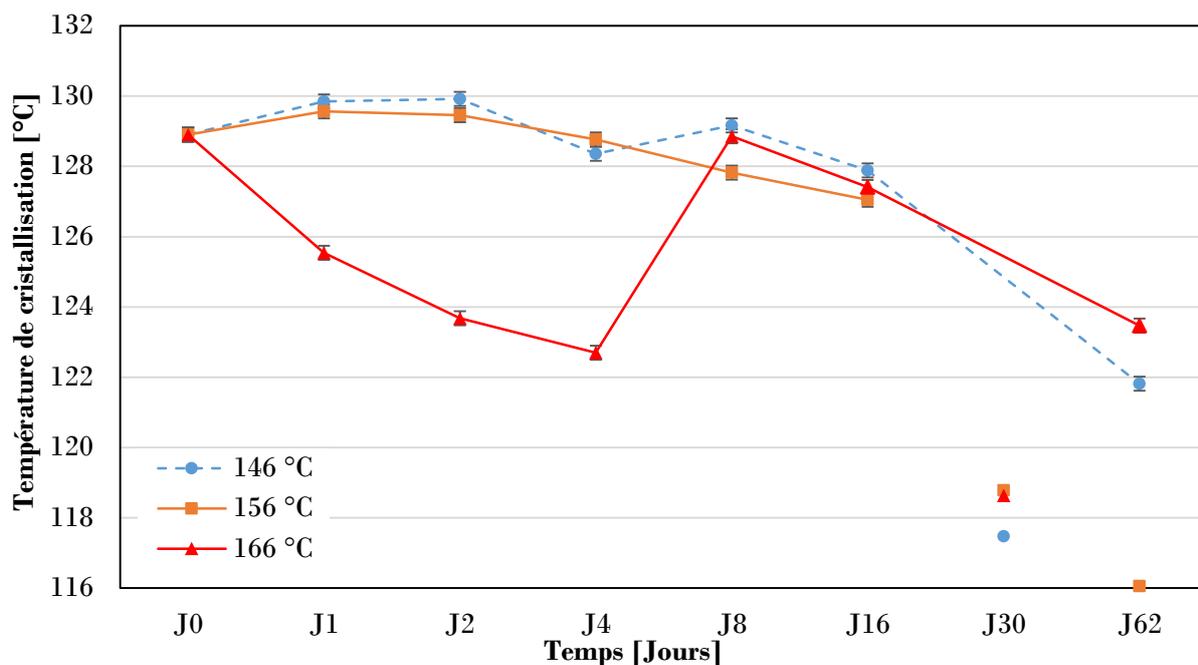


Figure III-27 : Evolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique Arkema en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La température de cristallisation semble diminuer au cours du temps pour les trois températures de stockage. Cependant, les mesures obtenues sur les essais réalisés à 166 °C montrent bien qu'entre le 4^{ème} et le 8^{ème} jour, la cristallisation de l'acide sébacique est soumise au phénomène stochastique de la surfusion. Les résultats obtenus avec l'acide sébacique Altichem offrent le même profil de température et confortent l'idée que l'évolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique est seulement induite par la présence de la surfusion. Afin de valider ces résultats, une étude statistique sur la température de cristallisation serait nécessaire.

2.3. Etude de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et son contenant

Cette étude a été développée dans le but d'analyser la compatibilité entre l'acide sébacique et les matériaux de l'organe de stockage dans lequel il sera confiné, à savoir un échangeur multitubulaire dans notre cas (toutes les informations relatives au banc d'essais seront développées dans le Chapitre IV). En d'autres termes, l'objectif de l'étude est de quantifier l'éventuel impact corrosif de l'acide sébacique sur l'échangeur multitubulaire et inversement, d'analyser l'impact de la corrosion sur les propriétés de l'acide sébacique. L'échangeur multitubulaire fourni par la société CIAT et est composé d'inox 316L (tubes) et d'acier P265GH (calandre). Les essais de corrosion présentés ci-dessous seront réalisés avec ces deux matériaux de structure.

2.3.a) Protocole expérimental

Les essais de corrosion ont été réalisés dans les mêmes étuves que les essais de vieillissement, i.e. à température constante. Les contraintes de durée et de température sont les mêmes que celles fixées lors du protocole de vieillissement, à savoir trois températures, 146 °C, 156 °C et 166 °C, et sept prélèvements, 1 jour, 2 jours, 4 jours, 8 jours, 16 jours, 30 jours et 62 jours.

Les coupons de métaux utilisés pour ces expériences sont présentés sur la figure III-28. Ceux-ci présentent des dimensions bien spécifiques suivant le métal utilisé : 30*12*0.5mm (L*I*e) pour l'inox 316L et 30*12*4mm (L*I*e) pour l'acier P265GH. La découpe a été réalisée au jet d'eau pressurisé par une entreprise spécialisée. En effet la découpe doit être effectuée de façon précise car la surface de l'échantillon intervient directement dans le calcul de la vitesse de corrosion.

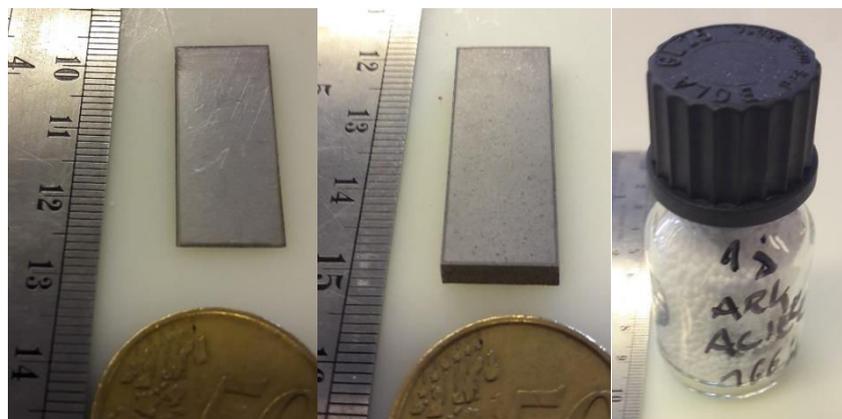


Figure III-188 : Références. De gauche à droite (a) : Coupon inox 316L. (b) : Coupon acier P265GH. (c) : Flacon avant l'expérience

Les tests de corrosion ont débuté par un nettoyage à l'acétone des coupons nécessaire pour enlever toutes les impuretés présentes à leur surface. Une pesée précise a été réalisée et des photographies

ainsi que des images au Microscope électronique à Balayage (MEB) (figure III-29) des coupons d'acier P265GH et des coupons d'inox 316L ont été prises afin de caractériser leur état de surface initial.



Figure III-2919 : Microscope électronique à Balayage (MEB)

Les coupons ont été complètement immergés dans les acides sébaciques Arkema et Altichem. Afin de ne pas polluer l'échantillon lors des prélèvements, il a été utilisé autant de flacons qu'il y a eu de prélèvements, évitant ainsi de modifier le ciel gazeux et conservant exactement les mêmes conditions expérimentales.

Une fois l'expérience terminée, les flacons sont sortis de l'étuve, pris en photo puis pesés. Les coupons sont sortis du flacon puis passés sous l'eau déminéralisée afin d'enlever une première couche d'acide sébacique de leurs surfaces. Un deuxième nettoyage est effectué en plaçant les coupons dans un bain de soude diluée à 30 % en masse pendant quinze minutes. Les coupons sont ensuite sortis du bain, passés à l'eau déminéralisée puis séchés. Une photographie et une image au MEB des coupons d'acier P265GH et d'inox 316L sont alors prises pour comparer l'état de surface avec l'état de surface initial. Le coupon est ensuite débarrassé de sa couche d'oxydation par brossage mécanique avec du papier abrasif et de l'acétone. Une fois nettoyé, il est une nouvelle fois pesé. La perte de masse entre l'état initial et l'état final permet de déterminer la vitesse de corrosion selon la formule suivante (Eq. III-1) répondant à la norme américaine ASTM G1 [ASTM] :

$$V_{corrosion} = \frac{K.(m_{initiale} - m_{finale})}{S.\Delta t.\rho} \quad (Eq. III-1)$$

Avec K un coefficient d'une valeur de 87600 permettant la bascule entre l'unité de base exprimée en cm.h^{-1} et une unité plus conventionnelle exprimée en mm.an^{-1} . S est la surface totale du coupon en cm^2 , Δt la durée de l'expérience en heures, ρ la densité du métal en g.cm^{-3} et $m_{initiale}$ et m_{finale} les masses initiale et finale du coupon en g.

Le tableau III-7 présente un guide sur la vitesse de corrosion utilisé dans le secteur industriel pour quantifier le potentiel de corrosion d'un matériau sur un métal. Les résultats obtenus entre les deux acides sébaciques et l'inox 316L et l'acier P265GH constituant l'échangeur multitubulaire fourni par la CIAT et utilisé lors des essais expérimentaux au LaTEP, seront donc discutés selon les recommandations préconisées dans ce tableau.

Tableau III-7: Guide sur la perte de masse par corrosion utilisé dans l'industrie. Adapté de [Davis, 2000 ; Moreno et al., 2014]

Vitesse de corrosion [mm.an ⁻¹]	Recommandations
> 2	Complètement détruit en quelques jours
0,2 – 2	Non recommandé pour une utilisation supérieure à un mois
0,1 – 0,2	Non recommandé pour une utilisation supérieure à un an
0,02 – 0,1	Une attention particulière est à porter selon l'application visée
< 0,02	Recommandé pour une utilisation sur le long terme

En parallèle de ces études de corrosion, un prélèvement de MCP au sein du flacon sera réalisé afin d'effectuer une étude de calorimétrie au DSC131 et d'analyser l'évolution de la variation d'enthalpie lors de la fusion ainsi que des températures de fusion et de cristallisation.

2.3.b) Résultats de l'étude de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et l'inox 316L

Les figures III-30 à III-33 présentent l'évolution de l'aspect visuel des flacons en fonction du temps et des trois températures imposées aux échantillons.



Figure III-30 : Acide sébacique Arkema + inox 316L vieilli après 1 jour à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure III-31 : Acide sébacique Arkema + inox 316L vieilli après 4 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

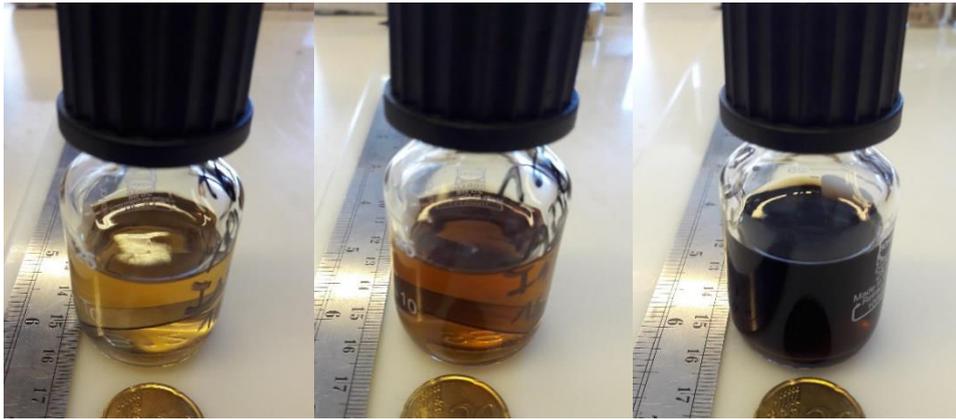


Figure III-32 : Acide sébacique Arkema + inox 316L vieilli après 16 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

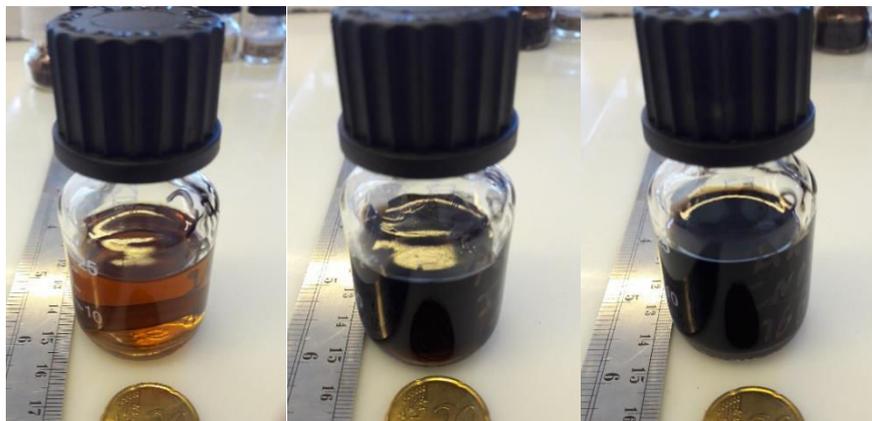


Figure III-33 : Acide sébacique Arkema + inox 316L vieilli après 30 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

Il est possible de remarquer, par comparaison avec les flacons de vieillissement sans coupon, que la présence du coupon d'inox 316L accélère le processus d'oxydation de l'acide sébacique avec un noircissement plus prononcé. Les conclusions restent donc les mêmes : plus la température et le temps passés à l'étuve sont importants, plus les échantillons d'acide sébacique s'oxydent de façon significative.

Les figures III-34, III-35 et III-36 présentent respectivement l'évolution de la chaleur latente de fusion, de la température de fusion et de la température de cristallisation des échantillons soumis aux trois températures en fonction du temps.

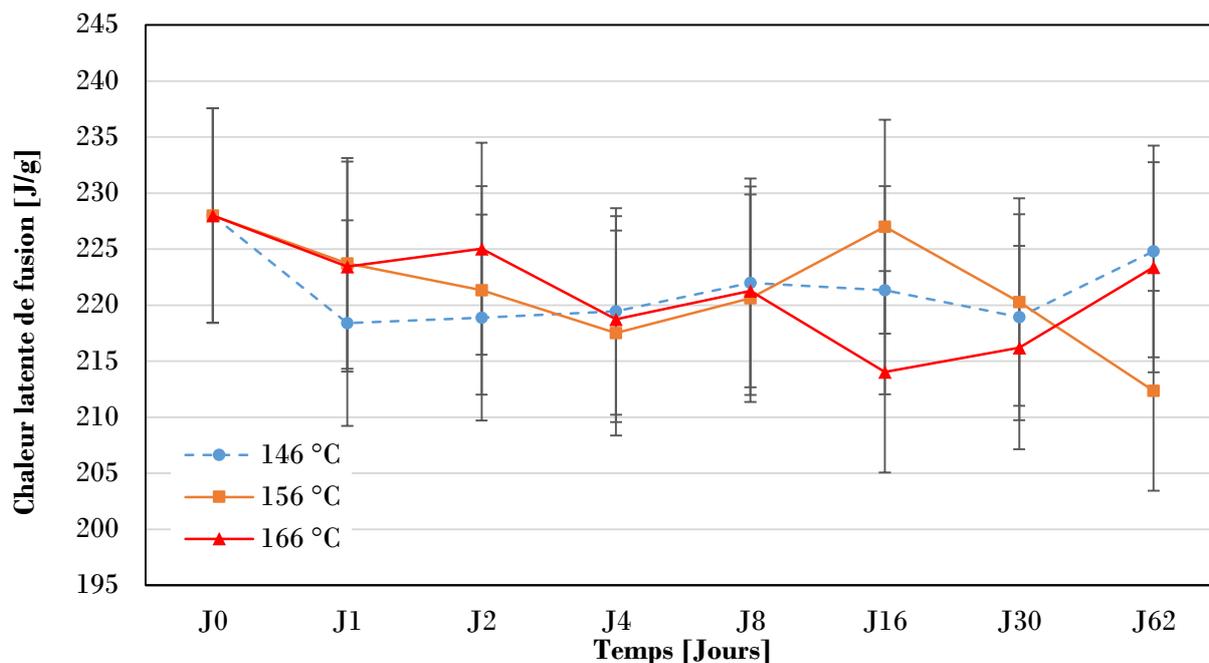


Figure III-34 : Evolution de la chaleur latente de fusion de l'acide sébacique Arkema au contact d'inox 316L en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Tous les relevés de mesures effectués sur la chaleur latente de fusion du matériau Arkema sont contenus dans l'incertitude de mesure et mènent à la même conclusion que lors des essais de vieillissement seul : la variation d'enthalpie de fusion reste constante au cours du temps, quel que soit le niveau de température fixé. Les résultats obtenus avec l'acide sébacique Altichem (figure A-15 de l'annexe III-1) soulignent la même tendance et permettent de conclure que la présence des coupons d'inox n'influe pas sur la chaleur latente de l'acide sébacique.

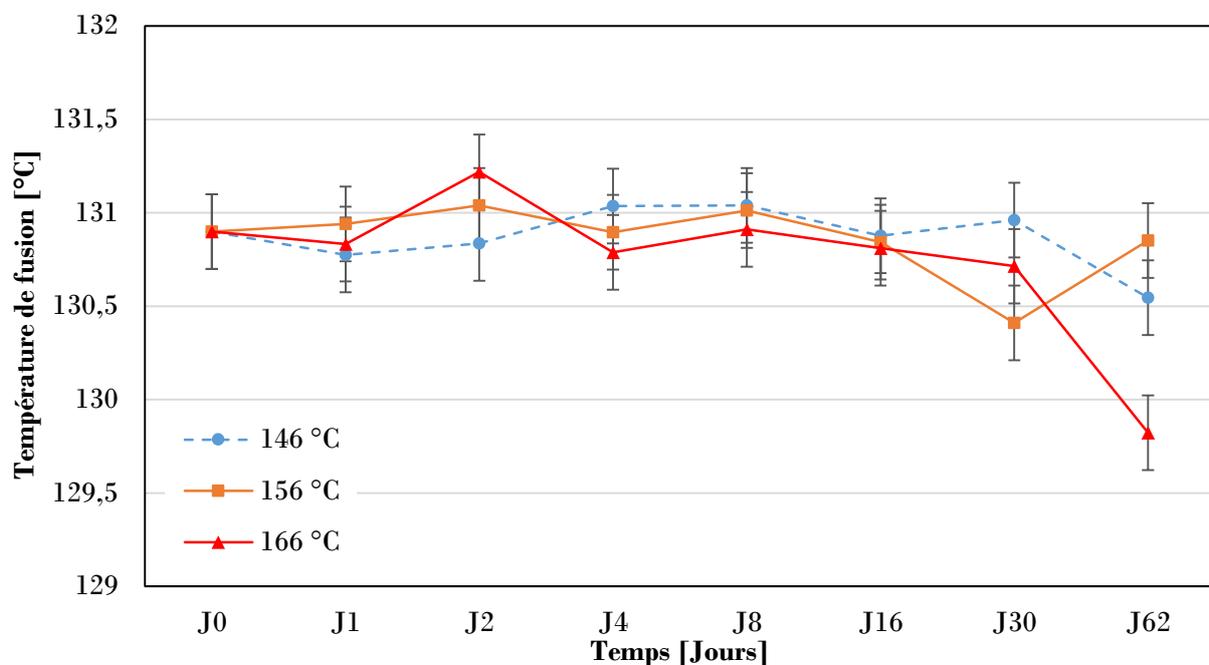


Figure III-35 : Evolution de la température de fusion de l'acide sébacique Arkema au contact d'inox 316L en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La température de fusion apparaît relativement stable dans le cas des échantillons placés à 146 °C et 156 °C avec des valeurs entre l'instant initial et le 62^{ème} jour comprises dans l'incertitude de mesure.

Cependant, pour les échantillons placés à 166 °C, la baisse observée lors des essais de vieillissement de l'acide sébacique seul semble se confirmer avec une température de fusion relevée au 62^{ème} jour inférieure de 1,1 °C à celle du matériau non vieilli. Cette diminution de température au cours du temps est confirmée avec l'acide sébacique Altichem pour lequel la température de fusion est contenue dans l'incertitude de mesure jusqu'au prélèvement du 30^{ème} jour, mais sort de l'intervalle d'erreur au prélèvement du 62^{ème} jour avec une baisse de 0,5 °C pour le MCP stocké à 146 et 156 °C et de 1,1 °C pour celui stocké à 166 °C (figure A-16 de l'annexe III-1).

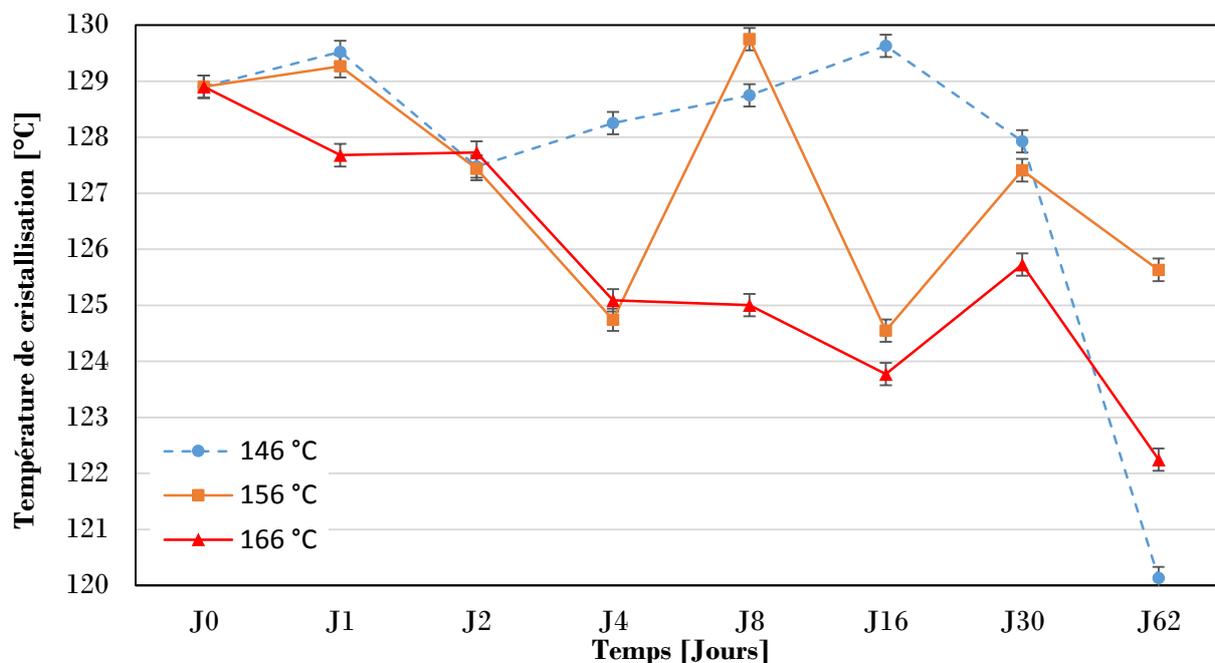


Figure III-36 : Evolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique Arkema au contact d'inox 316L en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Les résultats affichés sur la figure III-36 ne font que confirmer les analyses déjà établies. Le phénomène de surfusion est fortement présent sur ces essais relatifs à l'acide sébacique industriel et des études plus poussées sont nécessaires pour déterminer l'évolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique au cours du temps.

Le paragraphe qui suit présente des clichés réalisés au microscope électronique à balayage (MEB), afin d'observer le type de corrosion qui se développe au niveau des coupons d'inox 316L.

2.3.c) Evolution de la corrosion sur les coupons d'Inox 316L

Les figures III-37 à III-41 présentent des clichés réalisés au MEB sur les coupons d'inox 316L immergés pendant différentes durées dans de l'acide sébacique. Ces clichés vont permettre d'analyser l'évolution du phénomène de corrosion sur les coupons d'inox. Le MEB est particulièrement intéressant dans notre cas car il va permettre de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons qui ont été analysés. Cette technologie permet, en outre, de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Les clichés ci-dessous sont rangés par durée croissante d'immersion des coupons d'inox 316L dans l'acide sébacique. Le premier présente un état de référence et sera à comparer aux clichés suivants présentant des états de vieillissement après 4, 8, 16 et 62 jours. Il est à noter également que sur les figures III-38 à III-41 les clichés de gauche présenteront les coupons immergés à 146 °C et les clichés de droite ceux immergés à 166 °C.

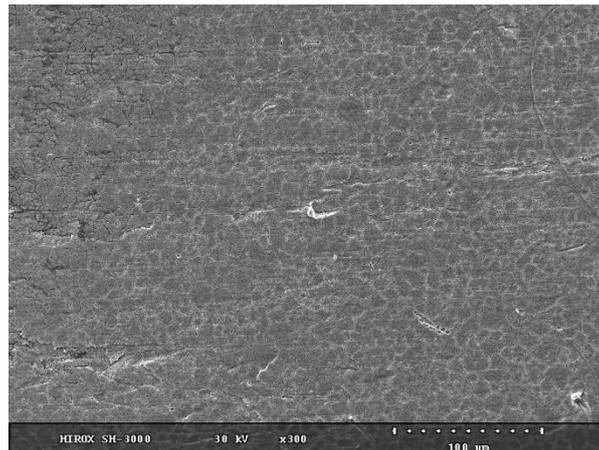


Figure III-37 : Image au MEB d'un coupon d'inox 316L de référence

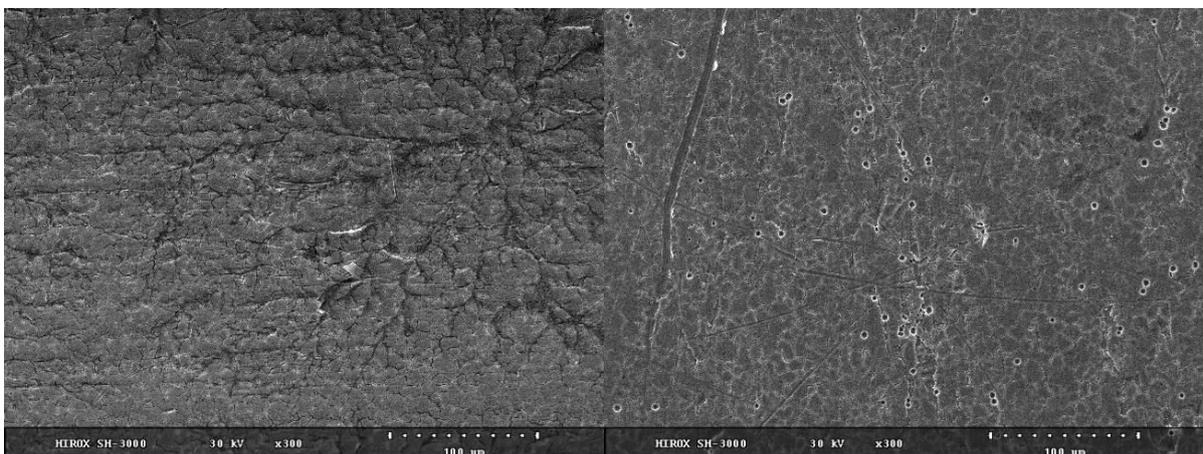


Figure III-38 : Image au MEB d'un coupon d'inox 316L immergé 4 jours dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 166 °C

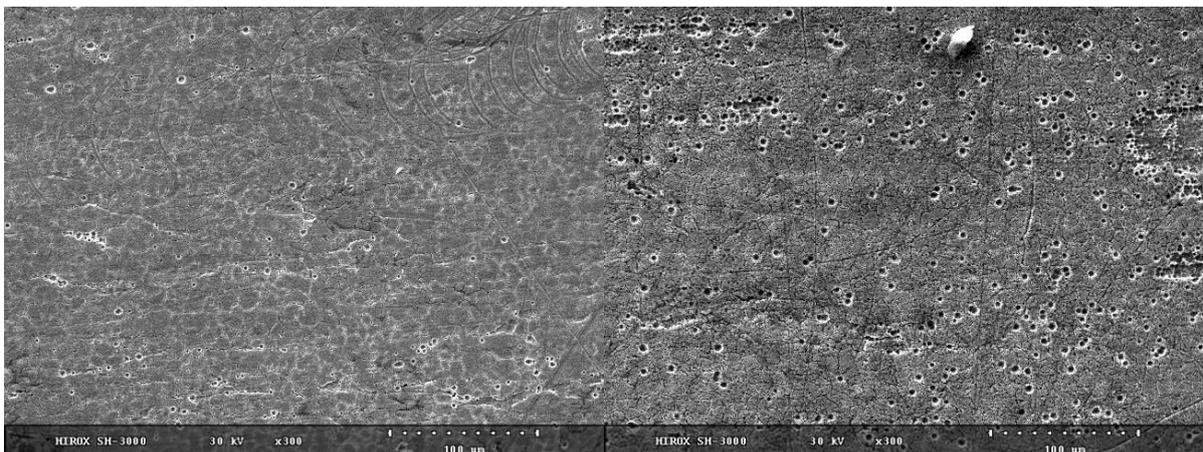


Figure III-39 : Image au MEB d'un coupon d'inox 316L immergé 8 jours dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 166 °C

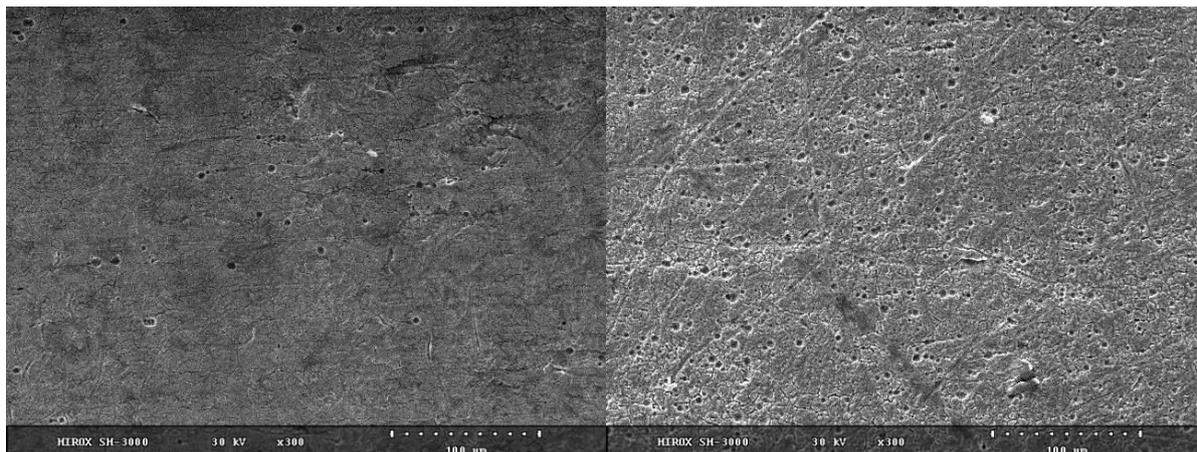


Figure III-40 : Image au MEB d'un coupon d'inox 316L immergé 16 jours dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 166 °C

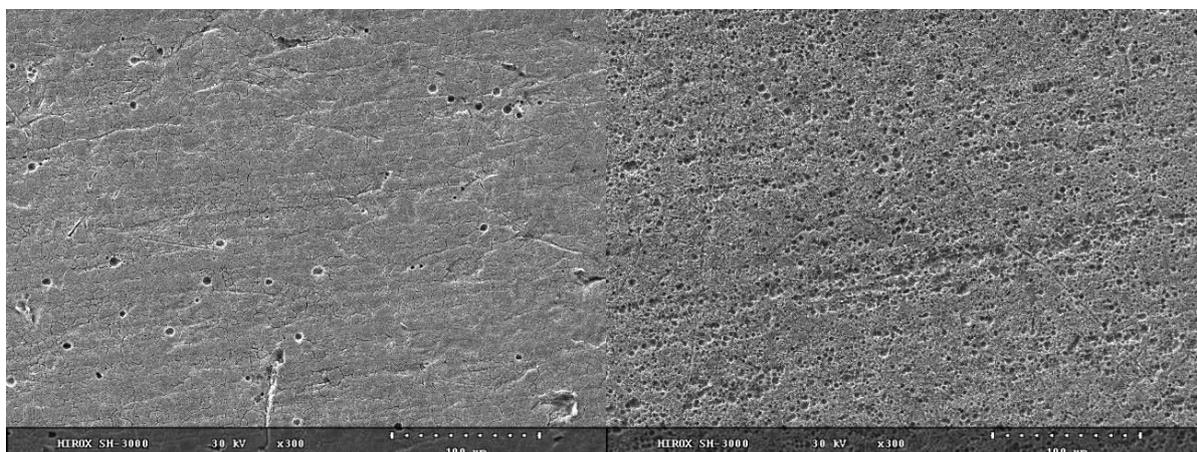


Figure III-41 : Image au MEB d'un coupon d'inox 316L immergé 62 jours dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 166 °C

Les clichés obtenus au MEB ne laissent pas de doute sur la présence de corrosion au niveau des coupons d'inox 316L. Cette forme de corrosion est appelée corrosion par piqûres car l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface est indemne.

Tous les clichés montrent que plus la température est élevée plus le nombre de piqûres sur les coupons est important. La température est donc un facteur qui accélère la cinétique de corrosion et qui, par conséquent, aggrave ce phénomène. De plus, la durée d'immersion est un paramètre important puisqu'elle favorise le développement des piqûres mais semble aussi favoriser leur taille.

La figure III-42 présente l'évolution de la vitesse de corrosion du coupon d'inox 316L en fonction de la durée de contact avec l'acide sébacique Arkema selon l'équation III-1.

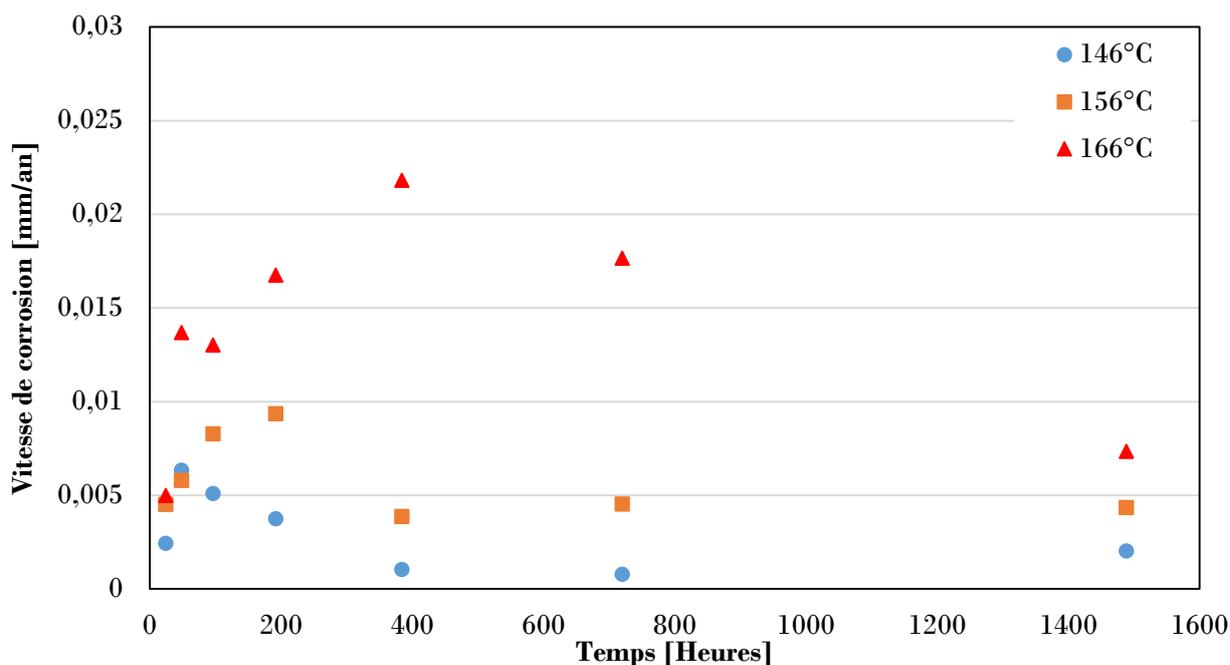


Figure III-42 : Vitesse de corrosion de l'acide sébacique Arkema sur l'inox 316L

Les résultats mettent en avant et confirment l'impact de la température de maintien de la phase liquide sur la vitesse de corrosion : plus la température est élevée et plus la vitesse de corrosion est importante. Les valeurs semblent se stabiliser au cours du temps à 0,004 mm.an⁻¹ pour l'échantillon placé à 156 °C et 0,002 mm.an⁻¹ pour celui placé à 146 °C. Pour l'échantillon placé à 166 °C la phase de stabilisation est difficilement observable au vu des trois derniers points de mesure. Une étude plus longue serait nécessaire pour déterminer si oui ou non il y a stabilisation de la vitesse de corrosion après 62 jours d'expériences.

Si l'on compare ces résultats avec les recommandations du tableau III-7, la vitesse de corrosion déterminée ici entre l'acide sébacique Arkema et l'inox 316L est inférieure à 0,02 mm.an et donc une utilisation de l'acide sébacique dans un échangeur inox 316L peut être envisagée sur le long terme. Le constat est le même avec l'acide sébacique Altichem qui présente une évolution semblable (figure A- 18 de l'annexe III-1).

2.3.d) Résultats des essais de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et l'acier P265GH

Les figures III-43 à III-45 exposent les photos prises sur les flacons d'acide sébacique Arkema au contact de coupons d'acier P265GH, en fonction de la température et de la durée de l'expérience.



Figure III-43 : Acide sébacique Arkema + acier P265GH vieilli après 1 jour à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

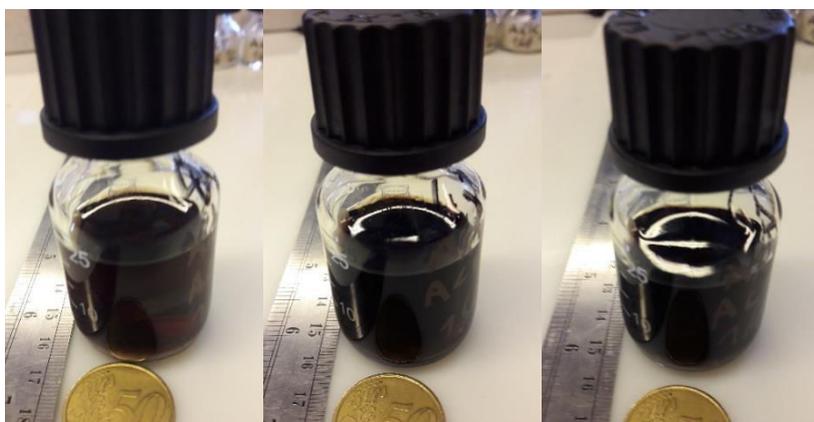


Figure III-44 : Acide sébacique Arkema + acier P265GH vieilli après 4 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure III-45 : Acide sébacique Arkema + acier P265GH vieilli après 30 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

L'évolution de la teinte de l'acide sébacique apparaît nettement plus rapide en comparaison avec les photographies prises lors des essais de compatibilité avec l'inox et surtout avec les essais de vieillissement seul, avec un matériau qui apparaît presque totalement opaque dès le 1^{er} jour.

La chaleur latente de fusion, la température de fusion et la température de cristallisation de l'acide sébacique sont respectivement visibles sur les figures III-46, III-47 et III-48.

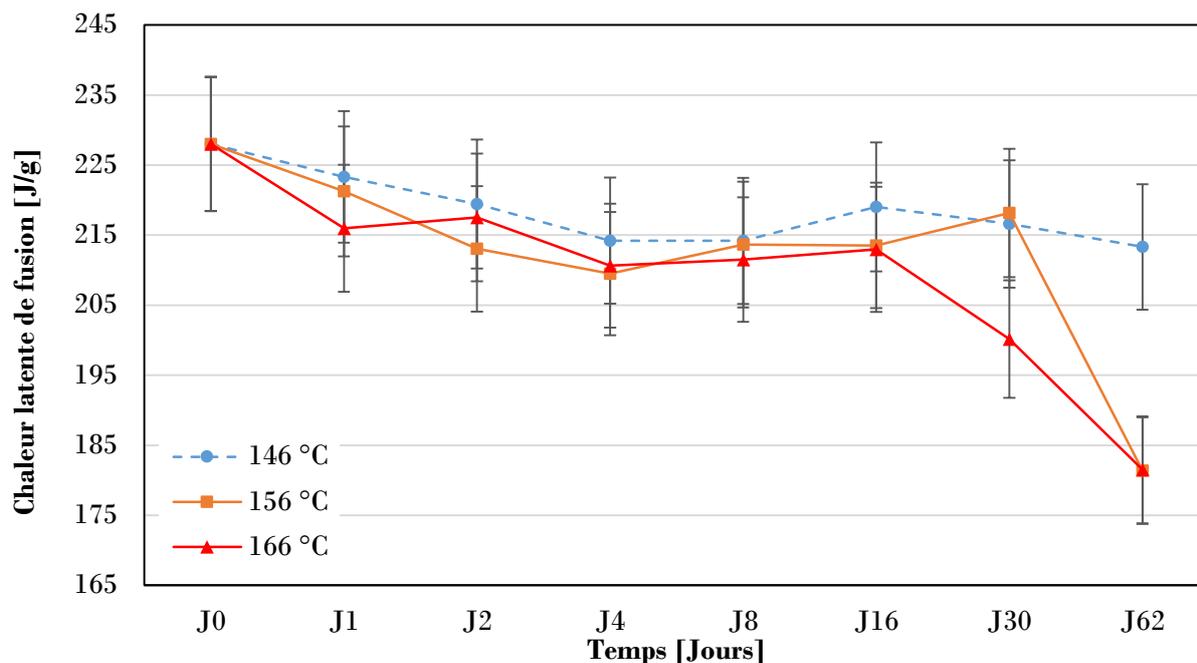


Figure III-46 : Evolution de la chaleur latente de fusion de l'acide sébacique Arkema au contact d'acier P265GH en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La tendance de la variation d'enthalpie de fusion est globalement à la baisse entre l'état de référence et celui du 62^{ème} jour. En effet, même si pour les échantillons passés à 146 °C la variation d'enthalpie de fusion est comprise dans l'incertitude de mesure, la diminution atteint 46 J.g^{-1} , soit près de 20,2 % pour ceux passés à 156 °C et 47 J.g^{-1} (20,6 %) pour ceux passés à 166 °C. L'évolution est semblable avec le matériau Altichem qui présente une diminution de la chaleur latente de fusion de 14,5 % à 156 °C et 15,5 % à 166 °C (figure A-22 de l'annexe III-1). La présence des coupons d'acier semble donc induire une dégradation de l'acide sébacique au cours du temps et selon la température de stockage.

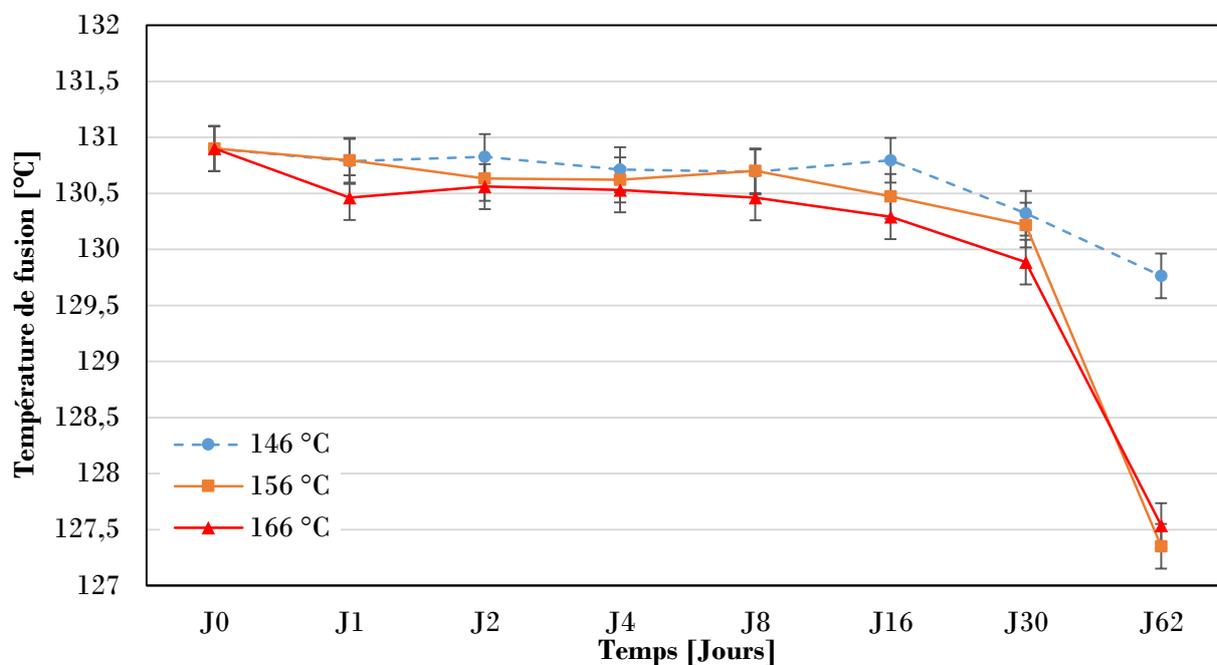


Figure III-47 : Evolution de la température de fusion de l'acide sébacique Arkema au contact d'acier P265GH en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La température de fusion semble suivre le même profil que la variation d'enthalpie de fusion, avec une baisse marquée, notamment lors du dernier prélèvement avec des températures relevées à 129,8 °C pour les échantillons maintenus à 146 °C, 127,4 °C pour ceux maintenus à 156 °C et 127,6 °C pour ceux maintenus à 166 °C, soit des écarts de respectivement 1,1 °C, 3,5 °C et 3,3 °C sur la température mesurée sur l'acide sébacique de référence. Cette diminution est confirmée par les résultats obtenus avec l'acide sébacique Altichem (figure A-23 de l'annexe III-1).

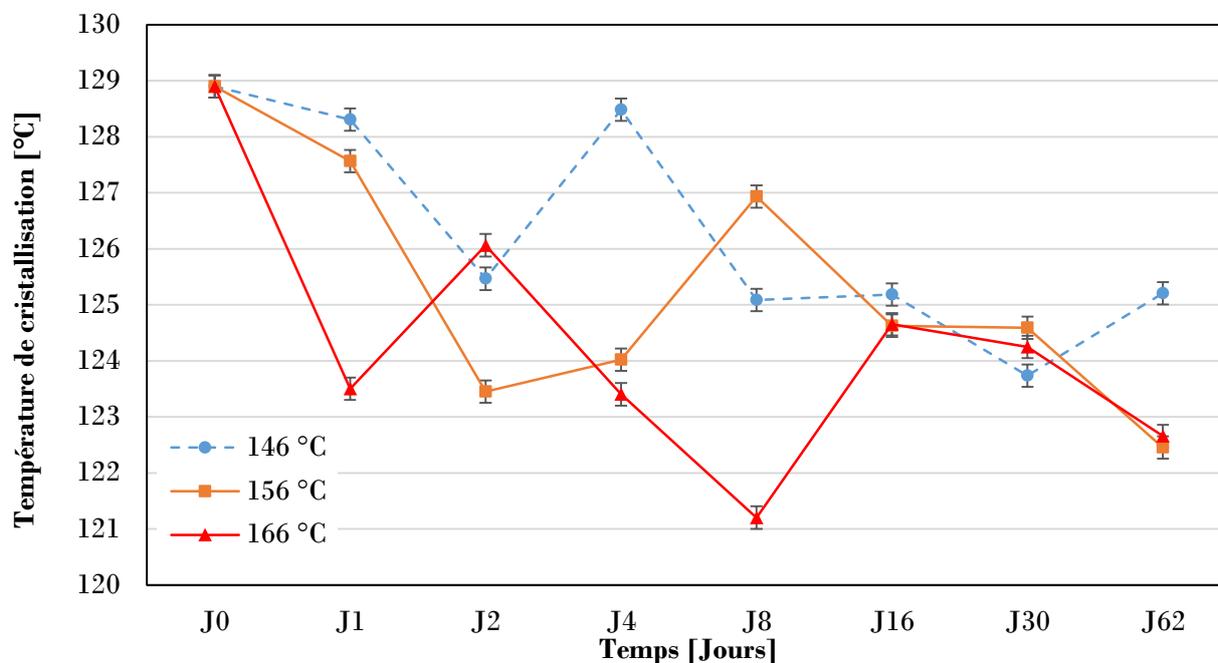


Figure III-48 : Evolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique Arkema au contact d'acier P265GH en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La température de cristallisation, quant à elle, conserve une allure aléatoire au cours du temps. Même si la tendance apparaît à la baisse, aucune conclusion ne peut être tirée de ce graphe. Une étude statistique est nécessaire pour valider ces observations.

2.3.e) Evolution de la corrosion sur les coupons d'acier P265GH

Les figures III-49 à III-55 présentent l'évolution visuelle des coupons d'acier avant puis après immersion dans l'acide sébacique aux trois températures précitées. Les clichés au MEB n'ont pas été réalisés dans ce cas car la corrosion est visible à l'œil nu.

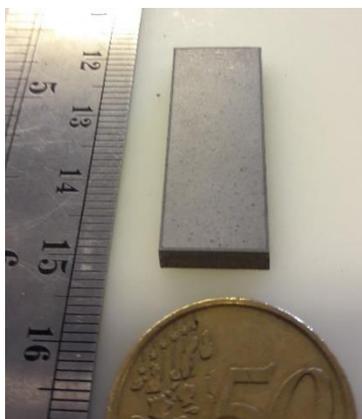


Figure III-49 : Coupon d'acier P265GH dans son état de référence



Figure III-50 : Coupon d'acier P265GH après 1 jour d'immersion dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure III-51 : Coupon d'acier P265GH après 4 jours d'immersion dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

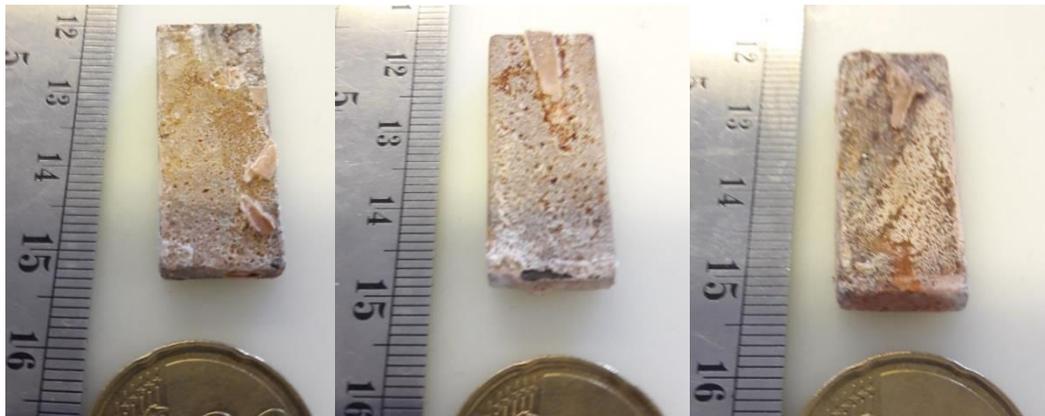


Figure III-52 : Coupon d'acier P265GH après 16 jours d'immersion dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure III-53 : Coupon d'acier P265GH après 62 jours d'immersion dans l'acide sébacique. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

La corrosion de l'acide sébacique sur les coupons d'acier est nette et de type généralisée. Ce type de corrosion correspond généralement à une diminution uniforme de l'épaisseur de l'échantillon. Il est possible de constater l'effet de la température, notamment sur les coupons prélevés au 62^{ème} jour où celui placé à 166 °C présente des difformités remarquables. C'est une véritable enveloppe qui s'est développée autour du coupon d'acier.

La figure III-54 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au contact de l'acide sébacique Arkema, en fonction du temps et des trois températures imposées.

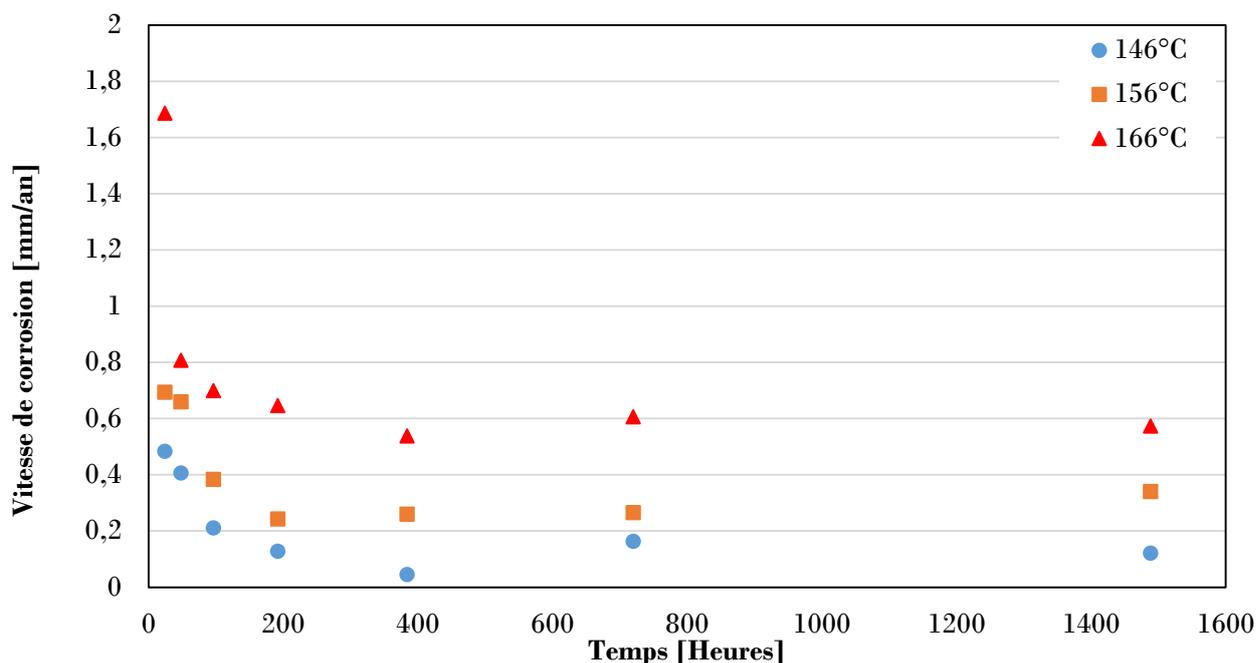


Figure III-54 : Vitesse de corrosion de l'acide sébacique Arkema sur l'acier P265GH

Comme précédemment, les vitesses de corrosion semblent dépendantes de la température de travail. En effet, plus celle-ci est élevée et plus la vitesse de corrosion calculée est grande, ce qui valide les observations visuelles et les résultats obtenus avec l'inox. De plus, cette vitesse de corrosion semble se stabiliser au cours du temps. Au 62^{ème} jour, le calcul de ces vitesses fournit une valeur de 0,57 mm.an⁻¹ pour l'échantillon passé à 166 °C, 0,34 mm.an⁻¹ pour celui passé à 156 °C et 0,12 mm.an⁻¹ pour celui passé à 146 °C. Ces résultats sont confirmés par les vitesses de corrosion obtenues avec l'acide sébacique Altichem qui affichent le même ordre de grandeur (figure A-25 de l'annexe III-1).

Selon les recommandations présentées au tableau III-6, les valeurs de vitesse de corrosion obtenues entre l'acide sébacique et l'acier P265GH ne permettent pas d'envisager leur utilisation commune sur une durée supérieure à l'année dans le cas le plus favorable.

2.4. Synthèse des résultats sur l'acide sébacique de grade industriel

De la même manière que dans le cas de l'acide stéarique de grade industriel le tableau III-8 ci-dessous synthétise l'ensemble des résultats de la campagne expérimentale.

Tableau III-8 : Synthèse de la campagne de caractérisation de l'acide sébacique de grade industriel (Arkema, pureté > 98%)

Analyses au DSC131	Stabilité thermique (Pyris Diamond)	Analyse TG (Setsys Cryostat)	Compatibilité avec le contenant
$T_{fus} = 130,9 \pm 0,2 \text{ °C}$ $\Delta H_{fus} = 230 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$ Surfusion $\approx 2 \text{ °C}$	Variation d'enthalpie Stable après 75 cycles	Perte de masse observée à partir de $T_{fusion} + 80 \text{ °C}$	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion par piqure avec l'acier inox 316 L ; vitesse acceptable pour une utilisation sur le long terme • Corrosion généralisée avec l'acier P265GH ; vitesse de corrosion incompatible avec une utilisation sur le long terme

3 – Conclusion et discussion

L'acide stéarique et l'acide sébacique de grade industriel seuls et en présence de matériau constitutif de leur contenant ont été présentés puis étudiés en détail au cours de ce chapitre.

3.1. Synthèse des résultats sur l'acide stéarique de grade industriel

Tout comme le grade laboratoire, l'acide stéarique de grade industriel affiche de bonnes dispositions pour son insertion en tant que MCP dans un système de stockage.

Malgré une diminution de la variation d'enthalpie volumique de changement d'état - 46,5 kWh.m⁻³ pour le grade industriel alors que la valeur de 54,8 kWh.m⁻³ avait été mesurée pour le grade laboratoire - l'acide stéarique présente de bons résultats lors des tests de stabilité et de compatibilité.

En effet, aucune dégradation de ses propriétés thermo-physiques n'a été observée au cours des 75 cycles thermiques successifs, et même à 100 °C au-delà de sa température de changement d'état le MCP n'a pas perdu 1 % de sa masse initiale, soulignant donc aucun signe de dégradation.

De plus, les essais de vieillissement de MCP seul montrent, après 28 jours à 85 °C, une conservation de la chaleur latente de fusion au cours du temps et ce, quelle que soit la température imposée. Seules les températures onset de fusion et de cristallisation affichent une tendance à la baisse avec l'augmentation de la température d'exposition, mais cette diminution n'apparaît qu'à une température de travail de 85 °C, soit plus de 30 °C au-dessus de sa température de changement d'état.

Enfin, l'étude de compatibilité permet de constater que la présence de fragment de nodule au contact de l'acide stéarique n'engendre pas de différence sur son comportement thermo-physique général. En effet les variations d'enthalpie et les températures de transition lors des essais de compatibilité sont identiques à ceux obtenus lors des essais de vieillissement.

La seule différence pénalisante pour le projet STEEP, entre le grade laboratoire et le grade industriel, concerne la température de début de fusion. Elle est de 53,8 °C pour le matériau de grade industriel et est bien plus basse que celle du matériau de grade laboratoire (66,4 °C).

La question s'est donc posée de maintenir ce matériau, ou de le remplacer par l'acide arachidique dans l'optique de son insertion dans la cuve de stockage du banc expérimental (Chapitre IV). Ce MCP présente en effet une température de fusion plus élevée mais aussi un coût deux à trois fois supérieur. Finalement, notre partenaire EDF, en concertation avec leur filiale Dalkia, leader en France des réseaux de chaleur, a jugé utile de poursuivre les essais avec cet acide stéarique qui pourrait être utilisé dans des réseaux de chaleur dits basse température dont le potentiel ne cesse de croître. En effet, la loi de transition énergétique pour la croissance verte de 2015 prévoit que les quantités de chaleur renouvelable et de récupération, distribuées par ces réseaux soient multipliées par cinq à l'horizon 2030. Aujourd'hui ce sont deux millions de logements qui sont raccordés à un réseau de chaleur, il en faudra donc huit millions de plus d'ici 2030 [Dalkia, 2016].

A la lumière des résultats de caractérisation obtenus et en concertation avec les membres du projet, il a été décidé de tester l'acide stéarique industriel encapsulé dans les nodules CRISTOPIA au sein de notre prototype échelle laboratoire.

3.2. Synthèse des résultats sur l'acide sébacique de grade industriel

Pour la gamme de température entre 120 et 150 °C, un acide sébacique annoncé avec une pureté de 99,5 % fourni par la société Altichem et un acide sébacique d'une pureté supérieure à 98 % fourni par la société Arkema ont été testés. Ces deux matériaux sont de grade industriel.

Les essais de calorimétrie présentés dans ce chapitre pour le MCP d'Arkema, et en annexe pour le MCP d'Altichem, montrent des résultats identiques pour les deux matériaux pour les températures de fusion et de cristallisation. Les valeurs mesurées pour ce premier sont, respectivement, $T_{fus} = 130,9 \pm 0,2$ °C et $T_{cris} = 128,9 \pm 0,2$ °C et ne présentent donc pas de différence notable avec le matériau de grade laboratoire. Cependant la variation d'enthalpie volumique de fusion affiche une légère diminution entre le matériau de grade laboratoire et les matériaux industriels de chez Altichem et Arkema avec, respectivement, 80,0 kWh.m⁻³, 76,7 kWh.m⁻³ et 76,7 kWh.m⁻³, soit une différence d'environ 5 % qui reste néanmoins contenue dans l'incertitude de mesure.

Des essais de vieillissement ont été réalisés sur les deux matériaux pendant une durée de 62 jours. Malgré un noircissement prononcé de l'acide sébacique, la variation d'enthalpie de fusion se conserve au cours du temps, quel que soit le niveau de température de stockage (pour rappel trois niveaux de température ont été testés : 146, 156 et 166 °C). Seule la température de fusion évolue quelque peu avec une diminution comprise entre 1,3 °C et 2,2 °C selon la température d'exposition entre l'état de référence et le prélèvement du 62^{ème} jour. La température de cristallisation, quant à elle, présente une variation aléatoire typique du phénomène de surfusion. Cependant, cette tendance à la surfusion est faible puisqu'une valeur maximale de 3 °C a été relevée.

Des essais de corrosion ont également été effectués, afin d'étudier la compatibilité des matériaux constituant l'échangeur multitubulaire fabriqué par CIAT, que sont l'inox 316L et l'acier P265GH, avec les acides sébaciques de qualité industrielle. Il en ressort que plus la température est élevée, plus la vitesse de corrosion est importante. Les vitesses de corrosion calculées lors de cette étude ont mis en lumière la bonne compatibilité entre l'acide sébacique et l'inox 316L. En effet, dans ce cas, les vitesses de corrosion restent en dessous de 0,2 mm.an⁻¹ ce qui est compatible avec une utilisation sur le long terme [Davis, 2000 ; Moreno et al., 2014]. Pour l'acier P265GH les conclusions sont toutes autres avec une utilisation du système de stockage ne pouvant excéder plus d'un an dans le meilleur des cas.

En parallèle de ces essais de corrosion, des prélèvements du MCP au contact des métaux ont été effectués. L'analyse calorimétrique des propriétés thermo-physiques de l'acide sébacique au contact de l'inox présente les mêmes conclusions que celles obtenues lors des essais de vieillissement, soulignant le fait que l'inox peut être utilisé en tant que matière d'encapsulation de l'acide sébacique, sans risque de modifier ses propriétés intrinsèques. Les résultats obtenus avec l'acier sont moins encourageants. Si la variation d'enthalpie de fusion ne présente aucune évolution à 146 °C au cours des 62 jours d'expériences, elle affiche une baisse respective de plus de 20 % pour les échantillons maintenus à 156 et 166 °C, réduisant de façon significative les capacités de stockage de l'acide sébacique. La température de fusion est elle aussi impactée et semble suivre la même tendance que la chaleur latente de fusion, avec une diminution de près de 3,5 °C pour les échantillons stockés à 156 et 166 °C.

L'acide sébacique de grade industriel sera donc testé dans un échangeur multitubulaire en Inox 316L. Les deux échantillons d'acide sébacique présentant les mêmes caractéristiques de vieillissement, le choix s'est porté sur le conditionnement qui était le plus facile à manipuler, à savoir les granules. C'est donc avec l'acide sébacique de la société Arkema que l'étude s'est poursuivie et avec lequel les essais sur le banc expérimental ont été réalisés. Ces essais, associés à ceux réalisés dans la configuration cuve avec l'acide stéarique, sont présentés dans le Chapitre IV.

Chapitre IV : Etudes thermiques au sein d'un
banc expérimental intégrant un système de
stockage thermique latent

Table des matières du Chapitre IV

CHAPITRE IV : ETUDES THERMIQUES AU SEIN D’UN BANC EXPERIMENTAL INTEGRANT UN SYSTEME DE STOCKAGE THERMIQUE LATENT.....	- 123 -
1 – MISE EN PLACE DU BANC D’ESSAI INTEGRANT DEUX ORGANES DE STOCKAGE THERMIQUE	- 125 -
1.1. Réalisation du cahier des charges	- 125 -
1.1.a) Circuit hydraulique.....	- 126 -
1.1.b) Echangeur multitubulaire	- 127 -
1.1.c) Cuve de stockage	- 128 -
1.1.d) Thermorégulateur	- 131 -
1.1.e) Conception de l’enceinte de sécurité	- 135 -
1.2. - Réalisation du banc d’essais et installation au LaTEP	- 135 -
1.2.a) Construction de la cuve et du circuit hydraulique	- 135 -
1.2.b) Calorifugeage.....	- 138 -
1.2.c) Instrumentation et interface.....	- 139 -
2 – EXPERIMENTATIONS REALISEES SUR LE SYSTEME DE STOCKAGE THERMIQUE DEDIE A LA GAMME 70-85 °C	- 142 -
2.1. Mise en place expérimentale de la cuve de stockage.....	- 142 -
2.1.a) Insertion du MCP	- 142 -
2.1.b) Instrumentation de la cuve de stockage.....	- 143 -
2.2. Description détaillée des phases de stockage et de déstockage sur la cuve en position verticale ..	- 145 -
2.2.a) Evolution des températures de la cuve lors d’un stockage.....	- 145 -
2.2.b) Evolution des températures de la cuve lors d’un déstockage	- 148 -
2.2.c) Bilans thermiques	- 150 -
2.2.d) Variation de l’énergie stockée et de la puissance en fonction du temps	- 153 -
2.2.e) Critère de comparaison des expériences.....	- 154 -
2.3. Essais et campagne expérimentale sur la cuve de stockage en position verticale	- 154 -
2.3.a) Essais avec différentes vitesses de chauffe/refroidissement.....	- 154 -
2.3.b) Influence du débit de fluide caloporteur	- 161 -
2.3.c) Influence de la température d’entrée du fluide caloporteur	- 163 -
2.4 Influence de l’orientation de la cuve.....	- 164 -
2.5. Synthèse des résultats sur la cuve de stockage	- 166 -
3- EXPERIMENTATIONS REALISEES SUR LE SYSTEME DE STOCKAGE THERMIQUE DEDIE A LA GAMME 120-155 °C.....	- 168 -
3.1. Mise en place expérimentale et instrumentation de l’échangeur multitubulaire	- 168 -
3.2. Description détaillée des phases de stockage et de déstockage sur l’échangeur multitubulaire	- 170 -
3.2.a) Evolutions des températures de l’échangeur lors d’un stockage	- 170 -
3.2.b) Evolutions des températures de l’échangeur lors d’un stockage	- 172 -
3.2.c) Bilans thermiques	- 173 -
3.3. Essais et campagne expérimentale sur l’échangeur multitubulaire	- 176 -
3.3.a) Influence du débit de fluide caloporteur au stockage	- 176 -
3.3.c) Influence de la température d’entrée du fluide caloporteur au stockage	- 177 -
3.4. Synthèse des résultats sur l’échangeur multitubulaire.....	- 178 -
4 – CONCLUSION ET DISCUSSION.....	- 179 -

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Afin de réaliser une unité de stockage thermique, le MCP doit être intégré dans un système qui lui permet d'échanger son énergie thermique avec un fluide de transfert (appelé fluide caloporteur). Le but des travaux présentés dans ce chapitre est de tester les performances thermiques de deux systèmes adaptés aux MCP sélectionnés dans les Chapitres II et III. L'objectif final est de déterminer leurs capacités à être utilisés comme organes de stockage thermique à une échelle industrielle.

Il a donc fallu définir, concevoir et mettre au point un banc d'essais expérimental. Ce travail a été fait dans le cadre de cette thèse. Les moindres détails ont dû être pris en compte afin d'obtenir un banc expérimental capable de reproduire les phases de stockage et de déstockage de l'énergie selon les contraintes industrielles de puissance, d'énergie et de sécurité.

Dans un premier temps, le cahier des charges relatif à ce banc d'essais sera présenté. Ce paragraphe détaille également le cheminement scientifique et les calculs qui ont permis son dimensionnement. Dans un second temps, les différentes étapes de la réalisation du banc expérimental seront présentées avec, notamment, la phase d'instrumentation des organes de stockage. Ensuite, il s'agira de décrire l'interfaçage entre le banc expérimental et un ordinateur, permettant le contrôle à distance de l'installation et un post traitement des données. Enfin, des essais de charges et de décharges d'énergie avec les MCP sélectionnés précédemment seront réalisés. Ces essais se feront au sein de deux organes de stockage adaptés à nos gammes de température:

- A basse température, une cuve contiendra l'acide stéarique encapsulé ;
- A haute température, la calandre d'un échangeur multitubulaire sera remplie avec de l'acide sébacique.

Les bilans thermiques seront réalisés afin d'analyser les quantités d'énergie stockées, déstockées et perdues et ainsi quantifier le rendement global des deux installations.

1 – Mise en place du banc d'essai intégrant deux organes de stockage thermique

1.1. Réalisation du cahier des charges

Le cahier des charges est indispensable dans la conception d'un banc expérimental afin de s'assurer que les essais seront réalisés dans des conditions qui se rapprochent au plus près de ce qui est voulu par l'opérateur, i.e. dans ce projet, de ce qu'il est possible de rencontrer au niveau industriel que ce soit en termes de puissance ou de sécurité. Les principales contraintes dans la réalisation du banc expérimental résident dans la température de fonctionnement ainsi que le raccordement hydraulique entre l'organe de chauffe et de refroidissement et les organes de stockage. La température de fonctionnement doit être adaptée pour pouvoir étudier les MCP de la gamme 70-85 °C et ceux de la gamme 120-155 °C. Le circuit hydraulique doit permettre d'alimenter soit la cuve de stockage, soit l'échangeur multitubulaire, retenus dans ce projet. Les dimensions de ces deux organes de stockage ont été choisies afin de pouvoir simuler des essais représentatifs des conditions et des configurations susceptibles d'être retrouvées dans l'industrie, tout en permettant de limiter les coûts de réalisation et de fonctionnement. Ainsi, afin de travailler à une échelle représentative, l'échangeur multitubulaire, fourni par la société CIAT, présente une contenance de huit litres de MCP, tandis que la cuve de stockage présente un volume total de 100 litres. De plus, les essais sur la cuve se font en position soit verticale, soit horizontale afin d'analyser l'influence de la position de la cuve sur ses performances énergétiques. Cette comparaison apparaît intéressante dans la mesure où la position de la cuve dépendra de l'encombrement présent sur un site industriel. Si la hauteur sous plafond est

faible, la position horizontale sera utilisée alors que si l'encombrement au sol est important, la position verticale sera préférée.

1.1.a) Circuit hydraulique

Le banc d'essais a été imaginé pour répondre à l'objectif visant à mettre au point un système de stockage d'énergie thermique dans les gammes de températures citées précédemment, i.e. entre 70 °C et 85 °C, et entre 120 °C et 155 °C. Son schéma hydraulique est exposé sur la figure IV-1. Le fluide caloporteur est de l'eau maintenue sous pression afin de pouvoir rester à l'état liquide sur toute la gamme de température des essais. Cette pression est directement régulée, selon la température de travail, par le thermorégulateur qui est présenté dans le paragraphe 1.3. La température maximale admissible au sein du banc expérimental a été fixée à 180 °C afin de maintenir un écart suffisant entre la température de travail du fluide caloporteur et la température de fusion du MCP pour la gamme 120-155 °C.

Notons que les débits seront exprimés en l.h^{-1} dans la partie relative à la cuve de stockage, afin d'avoir un ordre d'idée du temps de passage du fluide caloporteur au sein de la cuve. Ils seront exprimés de façon plus conventionnelle en kg.h^{-1} lors des essais sur l'échangeur.

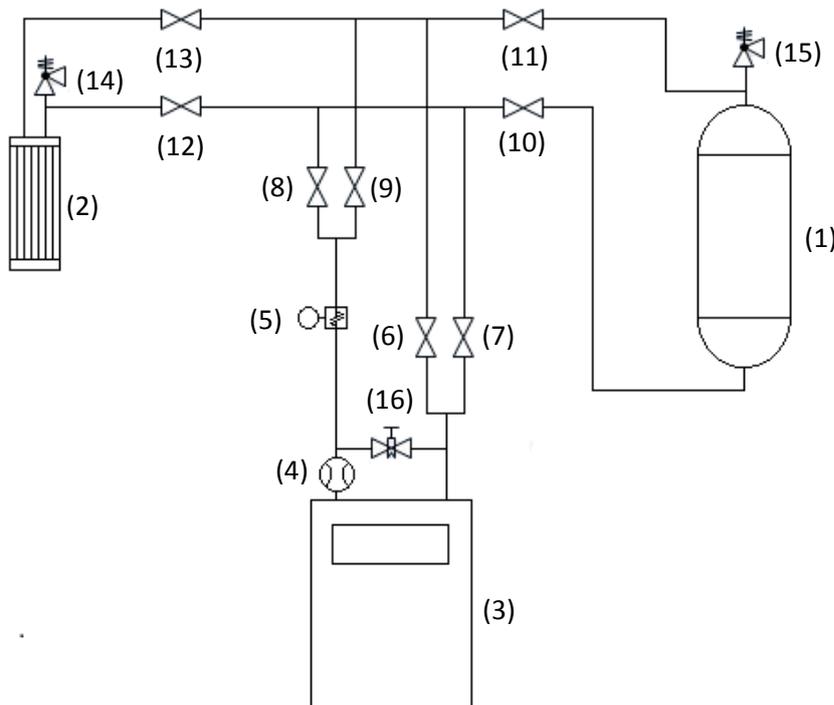


Figure IV-1 : Schéma hydraulique du banc d'essais

Les principaux éléments de l'installation présentés sur la figure IV-1 sont :

- un échangeur de chaleur multitubulaire (2) contenant le MCP dans sa calandre (décrit en détail dans le paragraphe 1.1.b) ;
- une cuve de stockage (1) cylindrique qui contiendra les MCP encapsulés (décrite en détail dans le paragraphe 1.1.c) ;
- un système de chauffage et de refroidissement, appelé thermorégulateur (3) (décrit en détail dans le paragraphe 1.1.d) ;
- deux débitmètres (un à roue à aube (4) et un massique à effet Coriolis (5)) ;

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

- huit vannes quart de tour (6 à 13) ;
- deux purgeurs (14 et 15) ;
- une vanne à pointeau (16).

Les vannes quart de tour (6 à 13) permettent d’alimenter préférentiellement soit la cuve de stockage, soit l’échangeur multitubulaire. De plus, elles permettent de jouer sur le sens de circulation du fluide caloporteur au sein de la cuve et de l’échangeur, avec une alimentation soit par le haut, soit par le bas.

La vanne à pointeau (16) permet de modifier le débit de fluide en sortie du thermorégulateur et ainsi alimenter la cuve de manière à se rapprocher au plus près des conditions qu’il serait possible de rencontrer dans le milieu industriel, avec un temps de passage du fluide caloporteur au sein de la cuve compris entre 30 minutes et 4 heures selon les partenaires industriels. Cette vanne à pointeau joue donc le rôle de bypass afin d’abaisser le débit dans l’installation.

Les deux purgeurs (14 et 15), présents sur la cuve de stockage et sur l’échangeur, permettent de chasser les éventuelles bulles d’air qui pourraient rester emprisonnées lors du remplissage en eau de l’installation.

Deux débitmètres sont présents sur le circuit. Un débitmètre à aube (4) est localisé en sortie directe du thermorégulateur. Un second débitmètre, à effet Coriolis (5) quant à lui, a été placé après la vanne à pointeau afin d’obtenir le débit réel circulant dans l’installation.

Le thermorégulateur (3) permet de simuler des phases de chauffe et de refroidissement caractéristiques des procédés industriels.

1.1.b) Echangeur multitubulaire

Aucun dimensionnement n’a été réalisé concernant l’échangeur multitubulaire (2) puisqu’il a été directement fourni par la société CIAT (figure IV-2).

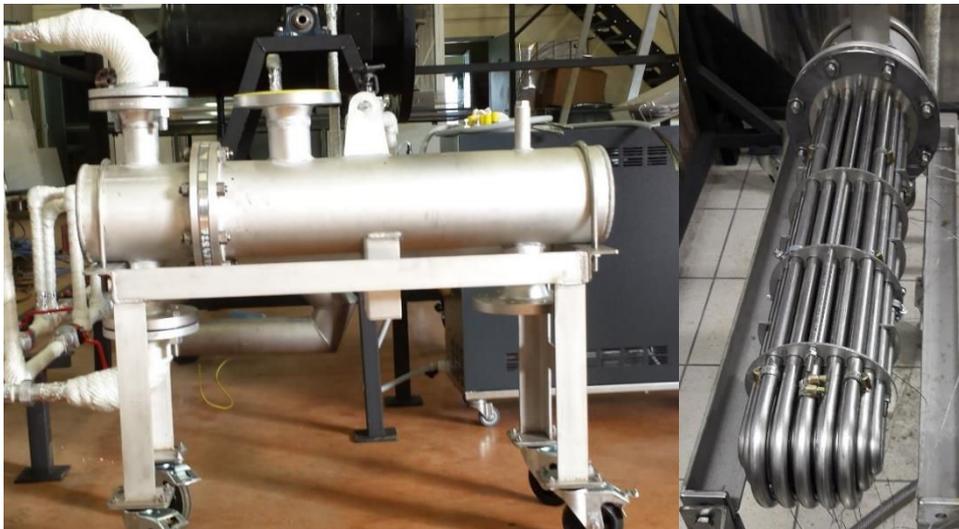


Figure IV-2 : Echangeur multitubulaire UDH 168 06C 2B F04 de chez CIAT

C’est le modèle UDH 168 06C 2B F04 constitué d’un faisceau de 18 tubes et composé d’une seule chicane. La calandre présente une contenance de huit litres. Sa longueur est de 900 ± 25 mm et le diamètre de la calandre est de 168,3 mm. Son poids total à vide s’élève à 51 kg. Dans l’échangeur, le MCP occupe le volume de toute la calandre, tandis que le fluide caloporteur circule au sein des tubes.

1.1.c) Cuve de stockage

Contrairement à l’échangeur, la cuve de stockage (1) a été intégralement dimensionnée et conçue pour les besoins du projet STEEP (figure IV-3). Un volume utile de 100 litres a été retenu. Ce volume correspond à celui d’un prototype de laboratoire mais doit permettre de simuler des essais représentatifs des conditions industrielles tout en limitant le coût de fonctionnement et d’utilisation. De plus, cette taille réduite permet de diminuer les temps de stockages et de déstockages et donc de tester un maximum de conditions expérimentales au cours de la durée de la thèse.

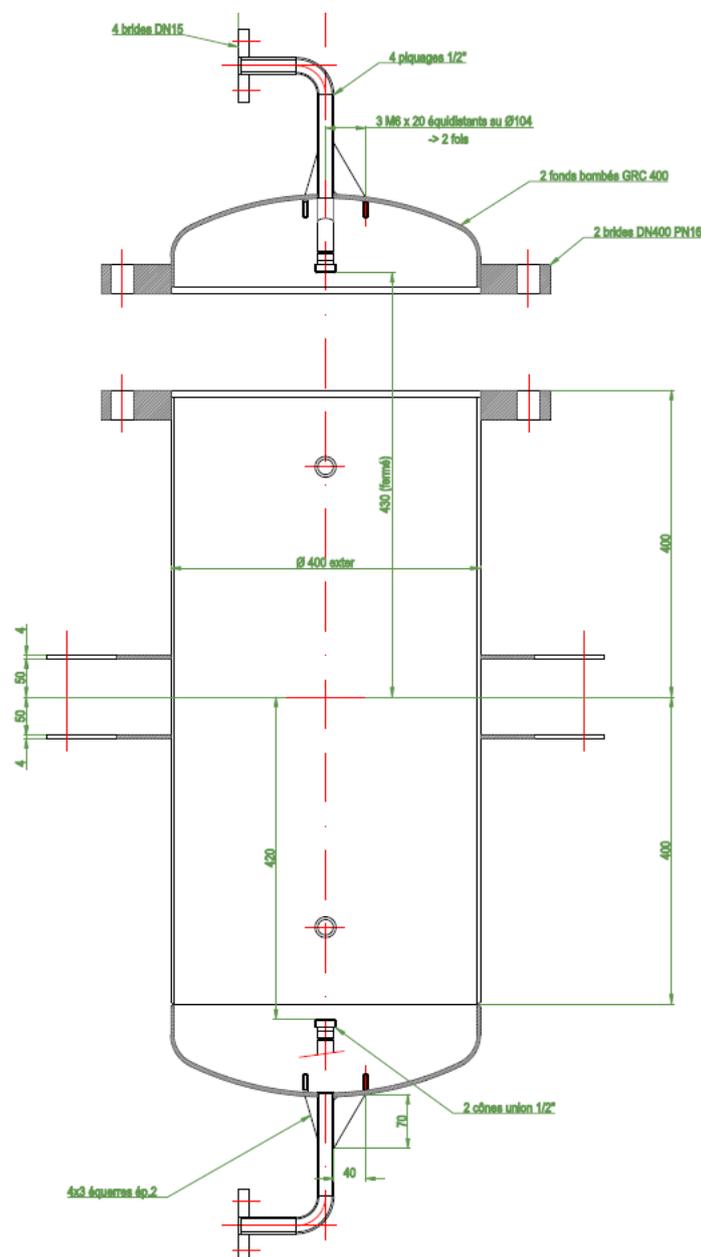


Figure IV-3 : Schéma de la cuve de stockage

Les dimensions de la cuve (figure IV-3) ont été choisies de sorte à se rapprocher du rapport diamètre/longueur utilisé dans les cuves industrielles de CRISTOPIA. Ainsi, l’utilisation d’une cuve cylindrique et d’un coefficient deux entre sa longueur et son diamètre ont été retenus. Ainsi, avec un diamètre de 400 mm et une longueur de 800 mm, la contrainte des 100 litres retenue dans le projet est satisfaite.

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

La cuve de stockage doit pouvoir résister tant aux contraintes de température qu’à celles de pression. Elle a donc été conçue, réalisée et testée dans le respect de la Directive du Parlement Européen et du Conseil du 29 mai 1997 relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les équipements sous pression (DESP 97/23/CE). Elle peut alors, comme tous les autres éléments du circuit hydraulique choisis en conséquence, être soumise à une température maximale de 180 °C et une pression maximale de 13 bars. Pour ce faire, le chaudronnier a réalisé la cuve avec une épaisseur d’acier de 4 mm.

D’autre part, la cuve de stockage a été réalisée dans le but de pouvoir effectuer des essais en position soit verticale, soit horizontale. Cependant, les travaux de Bédécarrats ont montré qu’il était important d’imposer un certain type d’écoulement à l’intérieur de la cuve afin que le transfert d’énergie entre le fluide caloporteur et les nodules soit optimal [Bédécarrats, 1993]. En effet, l’écoulement doit respecter le gradient thermique et la stratification naturelle du fluide contenu dans la cuve. Ainsi, le stockage est plus performant lorsque l’écoulement se fait de haut en bas et ce, quelle que soit la position de la cuve. De même, le déstockage est plus efficace lorsque le fluide froid circule de bas en haut de la cuve. Pour résumer, la position verticale ou horizontale de la cuve n’influe pas sur la quantité d’énergie stockée lorsque l’écoulement respecte la stratification naturelle du fluide. Il a donc fallu concevoir deux types de diffuseurs pour le fluide caloporteur afin de conserver cette stratification thermique : des diffuseurs verticaux et des diffuseurs horizontaux.

Les diffuseurs verticaux (figure IV-4) sont des cylindres creux présentant une hauteur de 25 mm pour un diamètre extérieur de 88,9 mm et une épaisseur de 1,5 mm. Afin de permettre la diffusion du fluide caloporteur, les cylindres sont percés de quatre trous sur le dessus et de douze trous équidistants sur le côté.

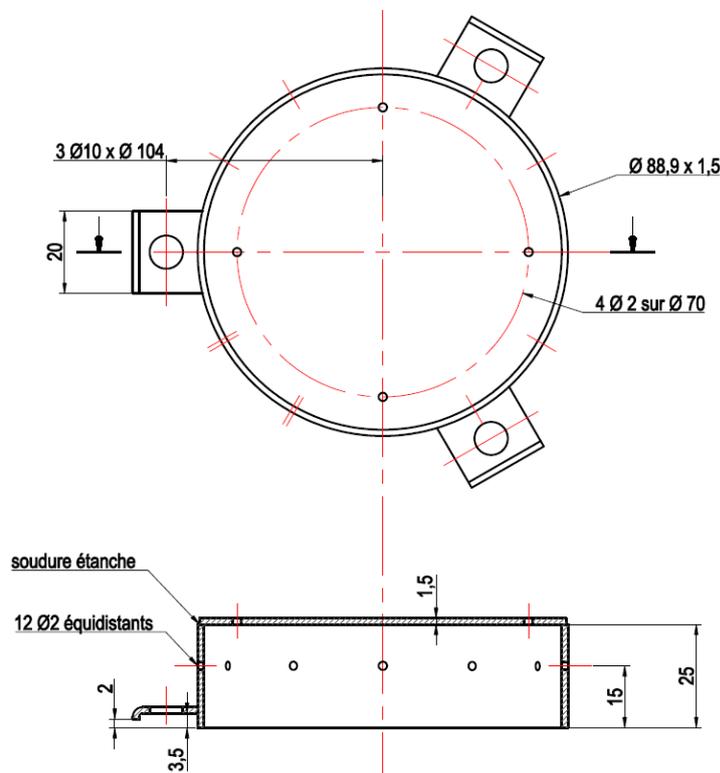


Figure IV-4 : Diffuseur vertical

Ces diffuseurs viennent se visser sur les capots haut et bas de la cuve afin de permettre une diffusion homogène du fluide caloporteur au sein de la cuve de stockage.

La figure IV-5 présente un exemple de diffuseur horizontal utilisé dans la cuve.

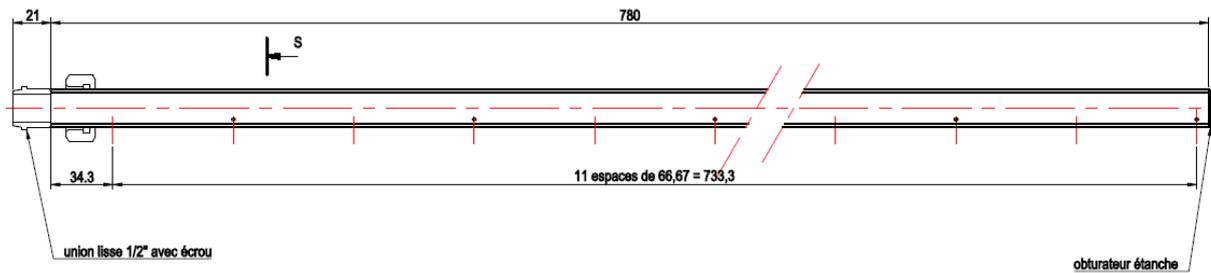


Figure IV-5 : Diffuseur horizontal

Ces diffuseurs sont des tubes, percés de douze trous de 2 mm de diamètre et équidistants entre eux. Afin de conserver une diffusion homogène du fluide caloporteur dans la cuve, ces trous sont alternativement positionnés à gauche puis à droite du tube, selon un angle de 45 degrés.

La figure IV-6 permet de comprendre l’agencement des diffuseurs dans la cuve et l’utilité d’en avoir de deux sortes différentes :

- en position verticale, les diffuseurs horizontaux sont obstrués et seuls les tubes reliés aux diffuseurs verticaux sont raccordés au circuit hydraulique ;
- en position horizontale, c’est l’inverse, les diffuseurs verticaux sont obstrués et seuls les diffuseurs horizontaux sont raccordés au circuit hydraulique et alimentés avec le fluide caloporteur.

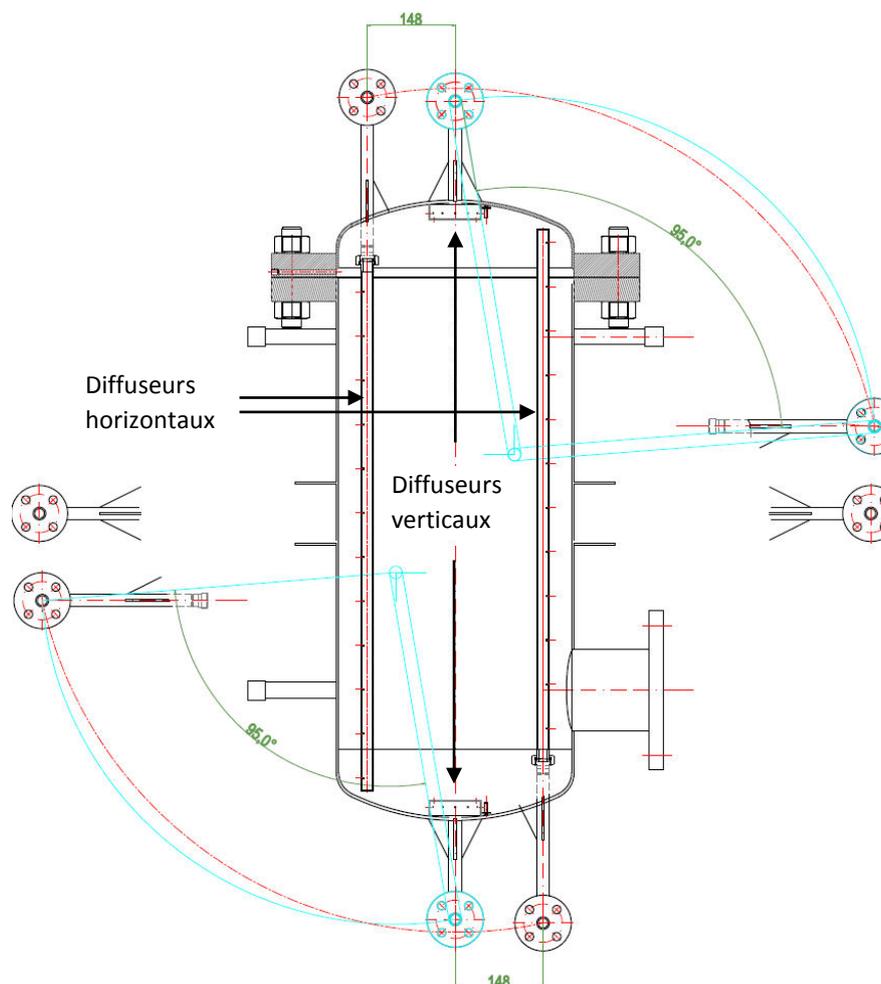


Figure IV-6: Agencement des diffuseurs au sein de la cuve de stockage

1.1.d) Thermorégulateur

L’étape suivante a consisté en la détermination de la puissance du thermorégulateur. Il a donc fallu calculer l’énergie théorique à stocker dans la cuve et dans l’échangeur.

- *Puissance nécessaire pour la charge de la cuve de stockage*

La cuve de stockage présente un volume théorique de 100 litres. Elle contient des nodules en polyoléfinés résistant à une température maximale de 100 °C. C’est donc avec cet organe de stockage que seront réalisés les essais de la gamme 70-85 °C, et par conséquent les essais sur l’acide stéarique étudié précédemment. Dans la suite des calculs et pour simplifier l’écriture, l’acide stéarique sera écrit sous la forme AS.

L’énergie totale stockée au sein de la cuve s’exprime comme la somme des énergies de chaque matériau (Eq. IV-1) :

$$E_{cuve} = E_{eau} + E_{MCP} + E_{acier} + E_{Nod} \quad (Eq. IV-1)$$

Il est ici question de calculer les différentes énergies sensibles avec : E_{eau} pour l’eau pressurisée en tant que fluide caloporteur, E_{acier} pour l’acier constituant la cuve et E_{Nod} pour les polyoléfinés constituant les nodules.

Concernant le MCP, E_{MCP} correspond à la somme de l’énergie sensible du MCP à l’état solide, de son énergie latente de fusion et de son énergie sensible à l’état liquide. Connaissant la variation en fonction de la température de l’enthalpie massique de l’acide stéarique sélectionné (partie 1.1. du Chapitre III), cette énergie peut se calculer directement selon l’équation IV-3.

Ainsi :

$$E_{eau} = \rho_{eau} \times V_{eau} \times Cp_{eau} \times (T_{max} - T_{min}) \quad (Eq. IV-2)$$

$$E_{AS} = \rho_{AS} \times V_{AS} \times (h_{Tmax} - h_{Tmin}) \quad (Eq. IV-3)$$

$$E_{acier} = \rho_{acier} \times V_{acier} \times Cp_{acier} \times (T_{max} - T_{min}) \quad (Eq. IV-4)$$

$$E_{Nod} = m_{Nod} \times Cp_{Nod} \times (T_{max} - T_{min}) \quad (Eq. IV-5)$$

Avec ρ_{eau} , ρ_{AS} et ρ_{acier} les masses volumiques respectives de l’eau, de l’acide stéarique et de l’acier. V_{eau} , V_{AS} et V_{acier} représentent, respectivement, les volumes d’eau, d’acide stéarique et d’acier au niveau de la cuve. Cp_{eau} , Cp_{acier} et Cp_{Nod} sont les capacités calorifiques massiques des autres éléments. h_{Tmax} et h_{Tmin} symbolisent les enthalpies massiques de l’acide stéarique mesurée grâce à la méthode STEP aux point T_{max} et T_{min} . m_{Nod} correspond à la masse totale des nodules, sans le MCP, qui sont contenus dans la cuve de stockage. T_{min} et T_{max} représentent les températures minimales et maximales qui seront utilisées lors des essais.

La masse volumique de l’acide stéarique est difficilement accessible dans la bibliographie et est donnée à 25 °C [NIST, 2016]. Par manque d’informations supplémentaires, l’hypothèse a été faite, dans le calcul de l’énergie du MCP, que la masse volumique de l’acide stéarique à l’état liquide est la même que celle du matériau à l’état solide.

De plus, pour l’ensemble des calculs, les capacités calorifiques ainsi que les masses volumiques des matériaux ont été supposées constantes sur l’intervalle de température considéré. En effet, les propriétés thermo-physiques de l’eau évoluent très peu dans l’intervalle de températures d’étude avec des valeurs de capacité calorifique massique et de masse volumique valant respectivement 4,179 kJ.K⁻¹.kg⁻¹ et 992 kg.m⁻³ à 40 °C et 4,216 kJ.K⁻¹.kg⁻¹ et 952 kg.m⁻³ à 100 °C [ThermExcel, 2016a].

Enfin, les données relatives aux capacités calorifiques massiques et aux masses volumiques de l’acier, et des polyoléfines constituant les nodules ne sont disponibles qu’à 20 °C [Trimatic, 2016 ; Bazinet, 2016 ; Goodfellow, 2016].

La masse d’eau au sein de la cuve est déterminée grâce à la porosité. La porosité correspond au rapport entre le volume mort autour des nodules et le volume total de l’enceinte. Dans le cadre d’un empilement aléatoire de sphères de tailles égales, la porosité tend vers une valeur de 0,40 [Mines d’Albi, 2016], soit un volume occupé par les nodules au sein de la cuve de l’ordre de 60 %. Ainsi, en faisant l’hypothèse simplificatrice que l’épaisseur d’un nodule est nulle, il y a 60 litres de MCP et 40 litres d’eau au sein de la cuve de stockage.

La masse des nodules est calculée expérimentalement en multipliant le poids d’un nodule par le nombre théorique de nodules présents dans la cuve. Connaissant la porosité et le diamètre des nodules, il est possible de calculer le nombre maximal théorique de nodules qui peuvent être contenus dans la cuve. Avec une porosité de 0,40 comme cela a été mentionné précédemment, ce sont donc 121 nodules de 98 mm de diamètre qui peuvent être contenus dans une cuve de 100 litres.

Une étude bibliographique des données thermo-physiques des matériaux permet de se procurer les dernières inconnues permettant de réaliser les calculs :

- $\rho_{eau} = 986 \text{ kg.m}^{-3}$ (à 54 °C) [ThermExcel, 2016a]
- $Cp_{eau} = 4,182 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$ (à 54 °C) [ThermExcel, 2016a]
- $\rho_{AS} = 940 \text{ kg.m}^{-3}$ [NIST, 2016]
- $\rho_{acier} = 7850 \text{ kg.m}^{-3}$ [Trimatic, 2016]
- $Cp_{acier} = 0,473 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$ (à 20 °C) [Bazinet, 2016]
- $Cp_{Nod} = 1,900 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$ [Goodfellow, 2016]

Les données thermo-physiques de l’eau ont été récupérées à 54 °C car c’est la température de changement d’état de l’acide stéarique. Cette température devrait donc s’approcher de la température moyenne des différents essais expérimentaux.

Ainsi, les différentes énergies mises en jeu au sein de la cuve de stockage peuvent être calculées, en fixant la température minimale d’utilisation à 40 °C et la température maximale à 100 °C.

D’après l’équation IV-2, l’énergie sensible stockée dans l’eau vaut :

$$E_{eau} = 9873 \text{ kJ}$$

D’après l’équation IV-3, l’énergie totale stockée dans le MCP vaut :

$$E_{AS} = 17678 \text{ kJ}$$

L’équation IV-4 permet de calculer l’énergie totale stockée dans l’acier avec, au préalable, le calcul du volume d’acier (Eq. IV-6) :

$$V_{acier} = \pi \times (r_{ext}^2 - r_{int}^2) \times L \quad (Eq. IV-6)$$

$$V_{acier} = 0,00398 \text{ m}^3$$

Soit, grâce à l’équation IV-4 :

$$E_{acier} = 887 \text{ kJ}$$

Enfin, l’énergie stockée par le polyéthylène des nodules peut être calculée grâce à l’équation IV- 5 :

$$E_{Nod} = 567 \text{ kJ}$$

Ainsi, d’après l’équation IV-1, l’énergie totale stockée dans la cuve entre 40 °C et 100 °C vaut :

$$E_{cuve} = 29005 \text{ kJ}$$

Soit :

$$E_{cuve} = 8,1 \text{ kWh}$$

L’énergie totale théorique stockable au sein de la cuve expérimentale s’élève à 8,1 kWh. En supposant un temps de charge compris entre 30 minutes et 4 heures, pour s’approcher des contraintes industrielles, définie par des échanges avec CRISTOPIA, il faudrait que le thermorégulateur puisse fournir une puissance comprise entre 16,2 kW dans l’hypothèse où la charge se ferait en 30 minutes, et 2,1 kW dans l’hypothèse où elle se ferait en 4 heures.

- *Puissance nécessaire pour la charge de l’échangeur multitubulaire*

L’échangeur multitubulaire présente un volume au sein de la calandre, pour y accueillir le MCP, de l’ordre de huit litres. Le volume d’eau circulant dans l’installation est minime et est supposé égal à 20 litres. Enfin, la masse de l’échangeur, à vide, est annoncée par la société CIAT à 51 kg.

Ainsi, selon le même modèle que pour la cuve, l’énergie théorique stockable dans l’échangeur multitubulaire a pu être calculée (Eq. IV-7), sachant que cet organe de stockage accueillera le MCP de la gamme 120-155 °C, à savoir l’acide sébacique qui sera noté, dans la description des calculs, ASEB :

$$E_{\text{échangeur}} = E_{ASEB} + E_{\text{eau}} + E_{\text{acier}} \quad (\text{Eq. IV-7})$$

Il est à noter que contrairement à l’acide stéarique, l’acide sébacique n’a pas été caractérisé via la méthode STEP. Par conséquent, le calcul de son énergie passe par un calcul classique donné à l’équation IV-9.

Ainsi :

$$E_{\text{eau}} = \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}} \times Cp_{\text{eau}} \times (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) \quad (\text{Eq. IV-8})$$

$$E_{ASEB} = \rho_{ASEB} \times V_{ASEB} \times Cp_{ASEB} \times (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) + \rho_{ASEB} \times V_{ASEB} \times \Delta H_{ASEB} \quad (\text{Eq. IV-9})$$

$$E_{\text{acier}} = m_{\text{acier}} \times Cp_{\text{acier}} \times (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) \quad (\text{Eq. IV-10})$$

Avec V_{eau} et V_{ASEB} les volumes d’eau et d’acide sébacique dans l’échangeur et ρ_{eau} et ρ_{ASEB} les masses volumiques associées. Cp_{eau} , Cp_{ASEB} et Cp_{acier} sont les capacités calorifiques massiques des différents matériaux présents dans l’échangeur. ΔH_{ASEB} représente la variation d’enthalpie de l’acide sébacique lors de la fusion du matériau, et m_{acier} la masse totale de l’échangeur à vide. Enfin T_{min} et T_{max} sont les températures minimales et maximales qui seront appliquées lors des essais expérimentaux.

Les capacités calorifiques massiques et les masses volumiques ont été supposées constantes sur l’intervalle de température considéré et, par ailleurs, les propriétés thermo-physiques solide et liquide de l’acide sébacique sont égales.

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Une recherche bibliographique a permis de déterminer les données thermo-physiques des éléments dans cette gamme de température :

- $\rho_{eau} = 934 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (à 131 °C) [ThermExcel, 2016b]
- $Cp_{eau} = 4,232 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (à 131 °C) [ThermExcel, 2016b]
- $Cp_{acier} = 0,473 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [Bazinet, 2016]
- $\rho_{ASEB} = 1200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [Haillot et al., 2011]
- $Cp_{ASEB} = 2,176 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [Roget, 2012]
- $\Delta H_{ASEB} = 230 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (partie 2.1. du Chapitre III)

Comme précédemment, les propriétés thermo-physiques de l’eau à la température de 131 °C, correspondant à la température de changement de phase de l’acide sébacique, ont été sélectionnées.

Ainsi, en supposant une température minimale d’utilisation de 100 °C et une température maximale de 170 °C, il a été possible de déterminer les différentes énergies entrant en jeu dans l’échangeur avec les équations IV-7, IV-8 et IV-9 :

$$E_{eau} = 5534 \text{ kJ}$$

$$E_{ASEB} = 3670 \text{ kJ}$$

$$E_{acier} = 1722 \text{ kJ}$$

Soit une énergie totale de :

$$E_{échangeur} = 10926 \text{ kJ}$$

Soit :

$$E_{échangeur} = 3,0 \text{ kWh}$$

L’énergie totale stockée au sein de l’échangeur est bien moindre que celle stockée dans la cuve, avec un total de 3,0 kWh contre 8,1 kWh. Pour des temps de stockage équivalents, c’est donc la cuve qui va imposer ses contraintes de puissance dans le choix du thermorégulateur.

- **Sélection du thermorégulateur**

Afin de répondre aux contraintes de températures et de puissances, respectivement 170 °C et 16,2 kW, le thermorégulateur P180M/18 de chez Regloplas présenté sur la figure IV-7 a été sélectionné.



Figure IV-7 : Thermorégulateur à eau pressurisée Regloplas P180M/18

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Ce thermorégulateur offre donc une température maximale de travail de 180 °C et une puissance de chauffe pouvant atteindre 18 kW. Le débit maximal fourni par la pompe de circulation est annoncé à 60 l.min⁻¹, soit 3600 l.h⁻¹ mais un variateur électronique de vitesse permet de réguler ce débit jusqu’à 40 % de sa valeur nominale, soit 1440 l.h⁻¹. Enfin, un interfaçage entrée/sortie avec une centrale d’acquisition est possible via une sortie Profibus et permet, entre autres, la programmation de cycles de températures.

1.1.e) Conception de l’enceinte de sécurité

Une enceinte en plexiglas a été réalisée afin de prévenir d’éventuels jets de vapeur à proximité du circuit hydraulique. En effet, le circuit hydraulique étant pressurisé pour maintenir l’eau sous forme liquide, une quelconque fuite entrainerait le passage de l’eau surchauffée en jet de vapeur à la pression ambiante et pourrait avoir de graves conséquences pour l’opérateur présent sur les lieux. Ainsi, en collaboration avec les sociétés Technergie Industrie et Aquitaine Fluide, une enceinte de sécurisée a été dimensionné (figure IV-8).

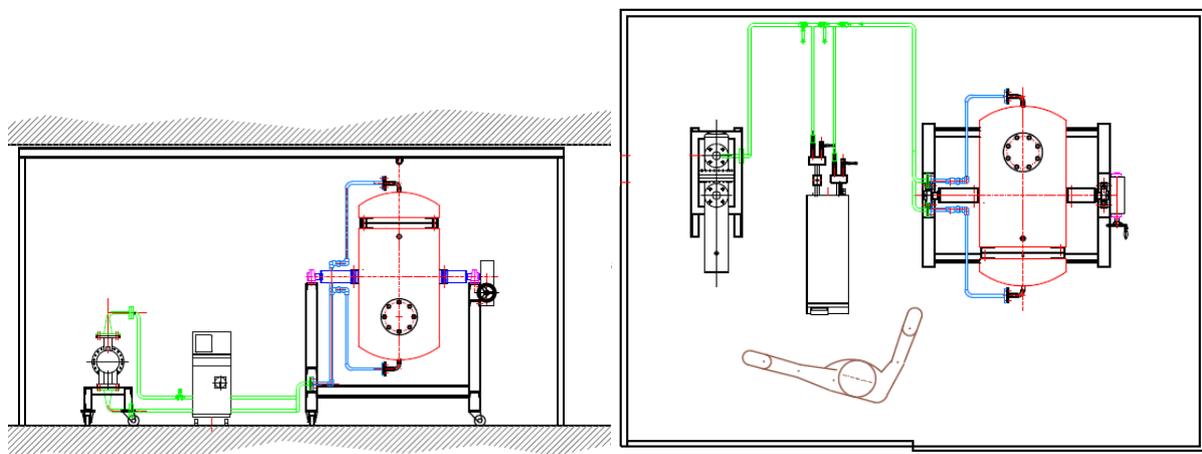


Figure IV-8 : Enceinte sécurisée et disposition au sein du banc expérimental. A gauche (a) : vue de face. A droite (b) : vue de dessus.

Au centre de cette figure IV-8, le thermorégulateur qui sert d’organe de chauffage et de refroidissement est visible. A gauche, il y a l’échangeur multitubulaire d’une capacité de huit litres de MCP et à droite la cuve de stockage, maintenue sur un support, permettant son utilisation en position soit verticale (figure IV-8 (a)), soit horizontale (figure IV-8 (b)). Enfin, tout autour, il est possible d’observer l’enceinte en plexiglas assurant la sécurité de l’opérateur et s’ouvrant grâce à deux portes coulissantes permettant une liberté de mouvement importante.

1.2. - Réalisation du banc d’essais et installation au LaTEP

1.2.a) Construction de la cuve et du circuit hydraulique

Aquitaine Fluide et Technergie Industrie ont travaillé de concert avec le LaTEP pour réaliser le banc expérimental. La première étape a consisté en la réalisation de la cuve de stockage présentée sur la figure IV-9.

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

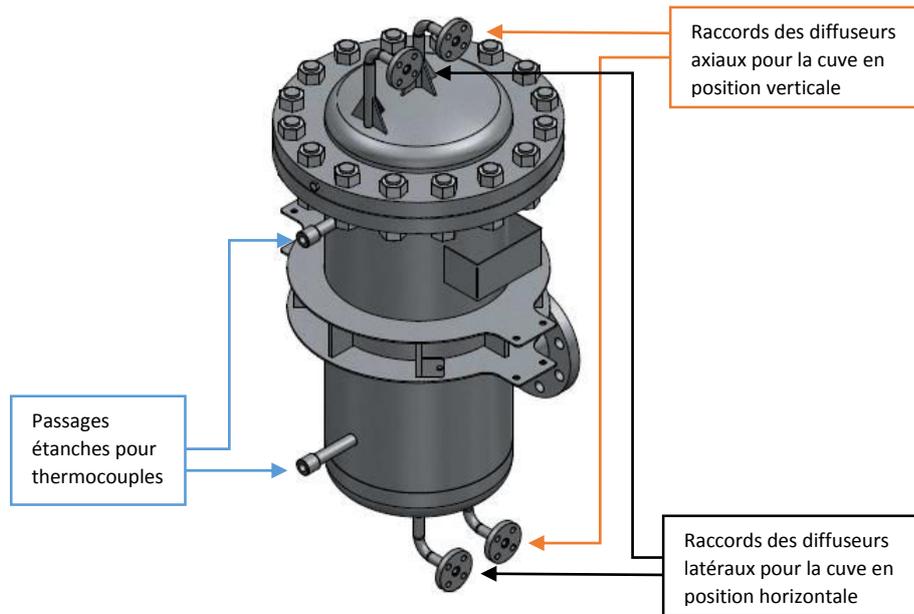


Figure IV-9 : Schéma 3D de la cuve de Stockage

Le schéma en 3D de la cuve met en évidence la présence des entrées des diffuseurs verticaux et horizontaux pour une alimentation de la cuve en position soit verticale, soit horizontale. De plus, trois passages étanches pour les thermocouples ont été rajoutés, dont seulement deux sont visibles sur cette vue 3D. Ces passages étanches seront détaillés dans la phase d'instrumentation du banc d'essais qui est développée dans la partie 2.1.b) ci-dessous.

Il a ensuite fallu imaginer le système permettant de faire basculer la cuve de la position verticale à horizontale et inversement, de la position horizontale à verticale. Le poids de la cuve pleine est estimé à 300 kg et impose donc l'utilisation d'un matériel supportant cette charge. Ainsi, la cuve est fixée à un axe de rotation, lui-même placé sur une armature métallique à quatre pieds (figure IV-10). Enfin, la rotation de la cuve est réalisée grâce à une manivelle reliée à un ensemble roue et vis sans fin avec un rapport de réduction permettant une utilisation aisée du système.

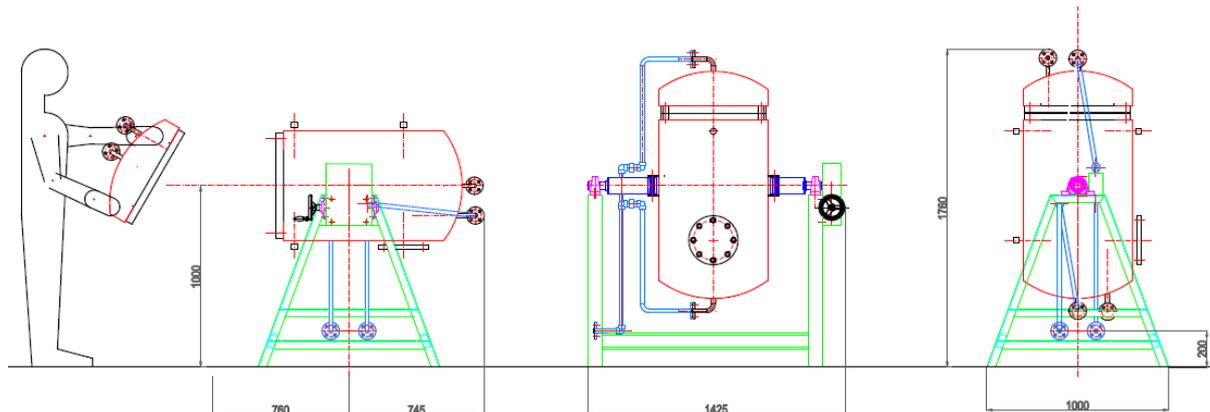


Figure IV-10 : Disposition d'ensemble de la cuve

La figure IV-11 présente la cuve de stockage et son support permettant sa rotation en position verticale ou horizontale.

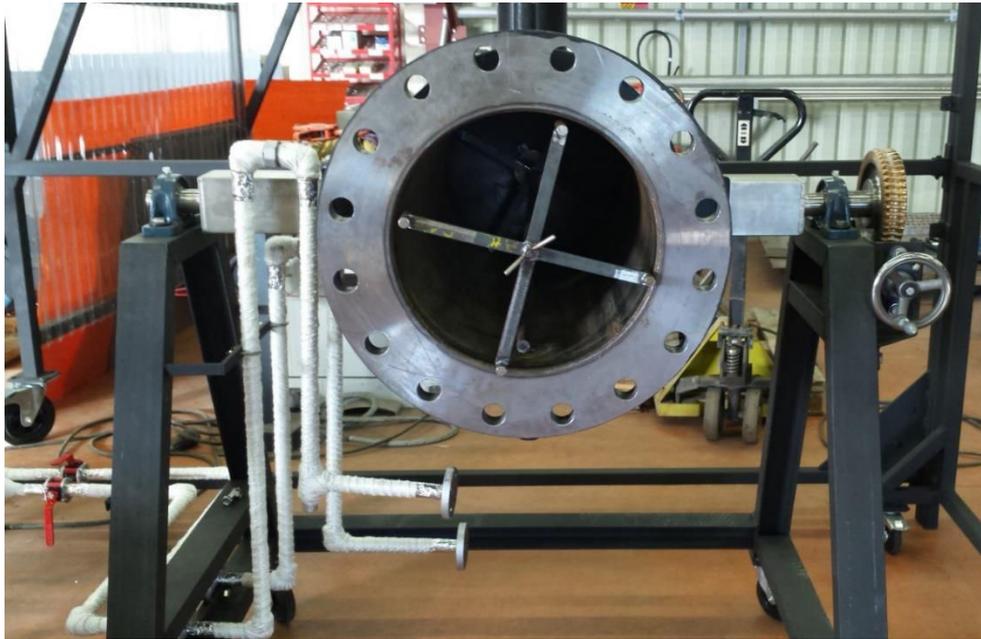


Figure IV-11 : Cuve de stockage sur son support

La figure IV-12 illustre le raccordement hydraulique des différents organes. L'armature métallique servant de support à la cuve de stockage (1) est visible sur le côté gauche. Sur la droite, en gris clair, l'échangeur multitubulaire est présent (2). Au centre de la photo, la structure triangulaire représente le débitmètre à effet Coriolis (3) qui est relié au thermorégulateur (4) après le système de bypass (5). Enfin, les différentes vannes rouges quart de tour (6) permettent l'alimentation dans un sens ou dans l'autre, soit de la cuve, soit de l'échangeur.

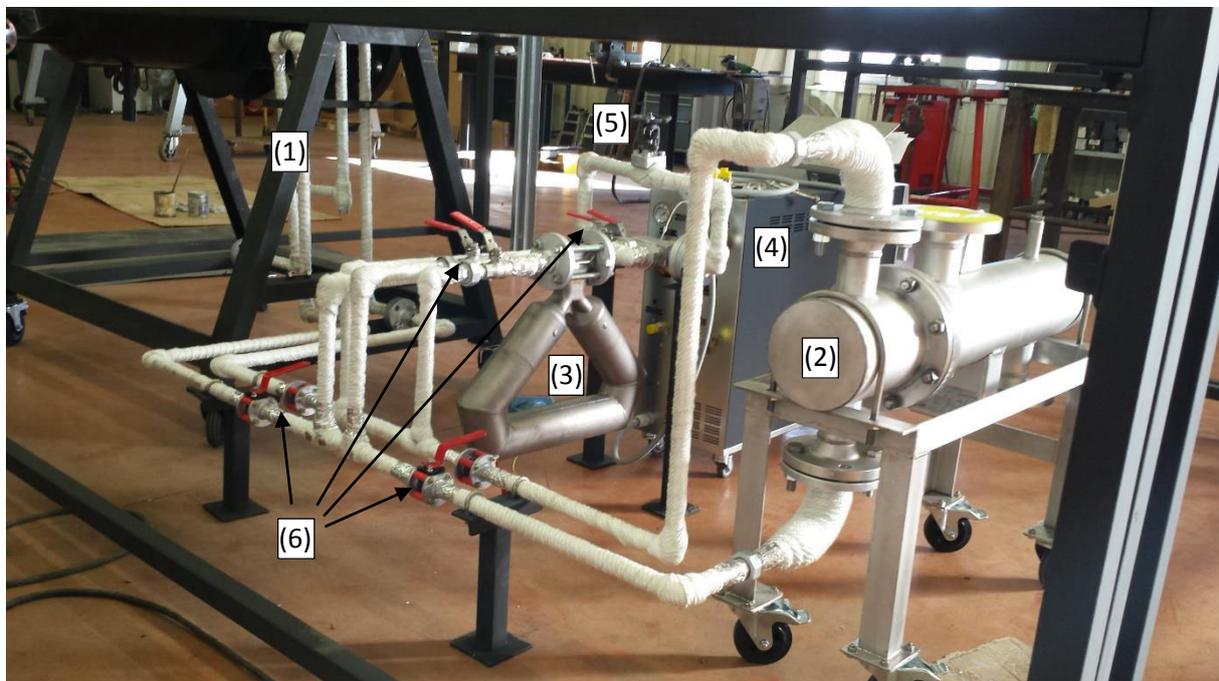


Figure IV-12 : Raccordement hydraulique du banc d'essais

1.2.b) Calorifugeage

Cette phase a pour but de réduire les déperditions thermiques du système. La cuve a été calorifugée par Aquitaine Fluide et Technergie Industrie, comme illustré sur la figure IV-13, avec de la laine de roche d'une épaisseur de 50 mm recouverte d'un revêtement en aluminium.



Figure IV-13 : Cuve de stockage après calorifugeage

Le calorifugeage de l'échangeur a, quant à lui, été réalisé au LaTEP avec deux plaques de laine de roche de 30 mm d'épaisseur (figure IV-14).



Figure IV-14 : Mise en place du calorifugeage de l'échangeur tubulaire

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

L’utilisation de plaques fines a permis une mise en place plus pratique que si elle avait été réalisée avec une plaque de 60 mm qui aurait été bien moins flexible. Le tout a ensuite été recouvert d’un ruban adhésif en aluminium haute température.

1.2.c) Instrumentation et interface

Une fois le banc d’essais raccordé et prêt à l’emploi, il a fallu mettre en place l’instrumentation afin de pouvoir analyser ses performances énergétiques.

Un débitmètre à effet Coriolis a été ajouté à la suite du by-pass afin de mesurer le débit de fluide caloporteur circulant réellement dans l’installation et alimentant l’organe de stockage choisi (figure IV- 15). Il s’agit du modèle CMF100 de la série ELITE de chez MICRO MOTION qui présente une incertitude sur le débit massique inférieure à 1 % [MICRO MOTION, 2006].



Figure IV-15 : Débitmètre massique à effet Coriolis. Gauche (a) : Corps du débitmètre. Droite (b) : Corps de l’afficheur

En outre, cette phase a aussi consisté en la mise en place de capteurs de température dans la cuve et dans l’échangeur destinés à cartographier les champs de température au sein de ces deux organes de stockage et permettant ainsi de réaliser les bilans thermiques et d’analyser le stockage et le déstockage de l’énergie. Au vu de la gamme de température restreinte, 40-180 °C, ce sont des thermocouples de type T qui ont été utilisés car ils sont plus précis que des types K pour des mesures de températures inférieures à 300 °C [Thermatec Process Control]. Les instrumentations détaillées de chacun des organes de stockage sont présentées en début de chacun des paragraphes associés, soit respectivement en paragraphe 2 et 3 de ce chapitre pour la cuve et l’échangeur.

Une fois les équipements de mesures mis en place sur les différents organes de stockage, l’acquisition et l’interfaçage des mesures a pu démarrer. Le thermorégulateur a été livré avec une sortie Profibus permettant de gérer à distance le banc d’essais via un ordinateur utilisant le logiciel LabVIEW. L’acquisition des températures est réalisée grâce à un châssis CompactDAQ cDAQ-9188 délivré par National Instruments (figure IV-16 (a)) et équipé de quatre modules d’acquisition de température seize canaux NI-9213 (figure IV-16 (b)).

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent



Figure IV-16 : Éléments de National Instruments. Gauche (a) : Châssis cDAQ-9188. Droite (b) : module NI-9213

Le logiciel a été développé pour répondre à plusieurs critères. Il doit tout d’abord permettre de piloter l’installation à distance, évitant ainsi à l’opérateur d’intervenir au sein de l’enceinte sécurisée lorsque le banc expérimental est en cours de fonctionnement. Il doit ensuite permettre de réaliser des programmes d’évolution de températures personnalisés. Enfin, il doit rendre possible l’enregistrement de tous les paramètres de fonctionnement du système durant l’expérience afin de s’assurer qu’il n’y a pas eu d’interruption d’exécution du programme et doit stocker toutes les valeurs de débit, de pression, de puissance et de température à chaque pas de temps, permettant ainsi de réaliser les bilans thermiques et l’analyse.

La figure IV-17 montre l’interface graphique principale. C’est l’onglet sur lequel il est possible de mettre en marche ou d’arrêter le banc expérimental. Les profils de température peuvent être intégrés et le débit dans l’installation peut également être réglé. Enfin, l’enregistrement des données peut y être lancé ou arrêté et leur période d’enregistrement peut y être modifiée.



Figure IV-17 : Interface Labview : gestion des expérimentations

L’interface graphique visible sur la figure IV-18 permet de visualiser en temps réel toutes les données de fonctionnement du banc expérimental. Cela comprend les températures relevées au sein de l’organe de stockage, la température délivrée par le thermorégulateur, sa puissance en chauffe ou en refroidissement, ainsi que le débit et la pression dans l’installation.

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent



Figure IV-18 : Interface Labview : visualisation de l'expérimentation

Enfin, la figure IV-19 présente l'évolution, sous forme de graphes, des températures au sein de l'organe de stockage. Tous les thermocouples sont recensés dans les quatre graphes qui permettent de visualiser d'éventuelles anomalies au sein du banc d'essais. De plus, sous ces derniers, le graphe présentant le profil de température suivi par le thermorégulateur durant l'expérience a été affiché.

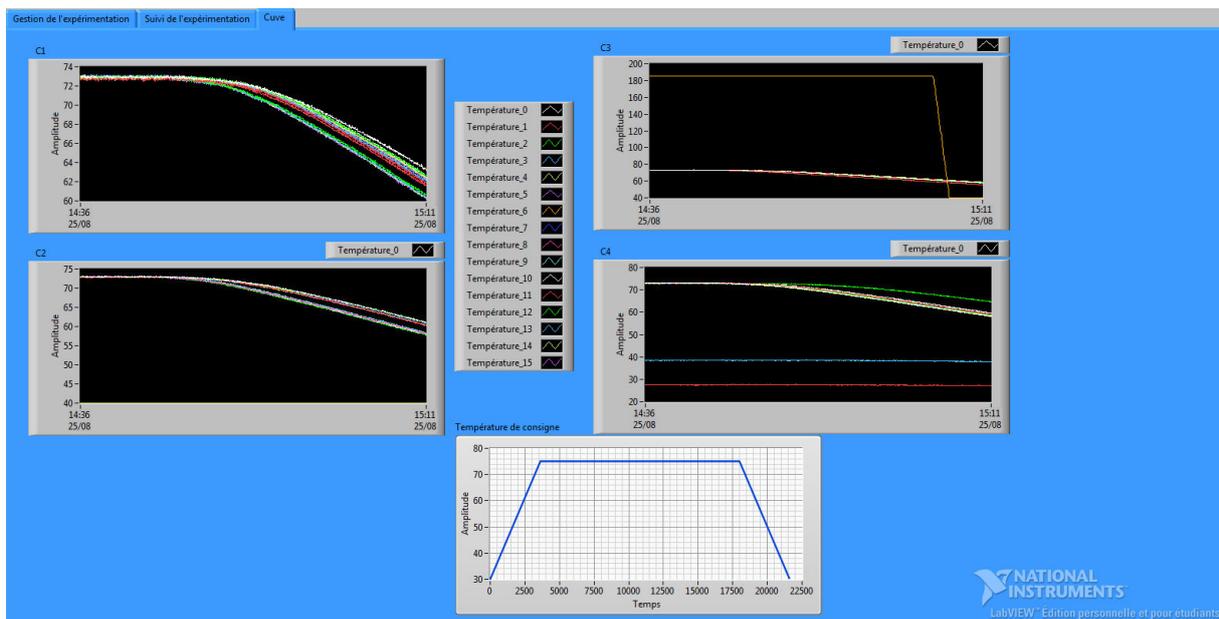


Figure IV-19 : Interface Labview : graphes de température

Toutes les étapes nécessaires au bon déroulement des essais ayant été réalisées, la campagne expérimentale a donc débuté, sur la cuve de stockage dans un premier temps puis sur l'échangeur multitubulaire.

2 - Expérimentations réalisées sur le système de stockage thermique dédié à la gamme 70-85 °C

2.1. Mise en place expérimentale de la cuve de stockage

2.1.a) Insertion du MCP

La cuve est l’organe de stockage présentant le plus de configurations de tests possibles avec une utilisation en position soit verticale, soit horizontale, ou encore un sens de circulation du fluide caloporteur allant du haut vers le bas ou du bas vers le haut. Afin de respecter le gradient thermique et la stratification naturelle du fluide contenu dans la cuve, le fluide chaud entrera toujours par le haut de la cuve durant le stockage tandis que le fluide froid y sera injecté par le bas lors des phases de déstockage.

La cuve de stockage (figure IV-20) accueille un procédé d’encapsulation, développé par CRISTOPIA, où le MCP est contenu dans des capsules sphériques appelées nodules (figure IV-21).



Figure IV-20 : Cuve de stockage

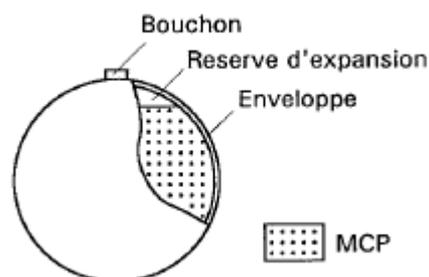


Figure IV-21 : Nodule CRISTOPIA [CRISTOPIA, 2016]

Les nodules sont disposés aléatoirement au sein de la cuve pour former un milieu poreux dans lequel circule le fluide caloporteur, de l’eau. Les nodules utilisés présentent une épaisseur de 2 mm pour un diamètre externe de 98 mm. L’enveloppe est réalisée en polyoléfine, permettant au nodule éventuellement de se déformer sous de légères contraintes de pressions. Une attention particulière est à porter lors du remplissage du nodule du fait de l’expansion volumique du MCP lors du changement de phase. Un remplissage incomplet est nécessaire pour éviter de soumettre le nodule à des contraintes de pressions trop fortes et à terme, la formation d’éventuelles fissures au niveau de l’enveloppe.

2.1.b) Instrumentation de la cuve de stockage

C’est en partenariat avec les sociétés Aquitaine Fluide et Technergie Industrie que le support pour les thermocouples dessiné sur la figure IV-22 (a) a été imaginé puis confectionné.

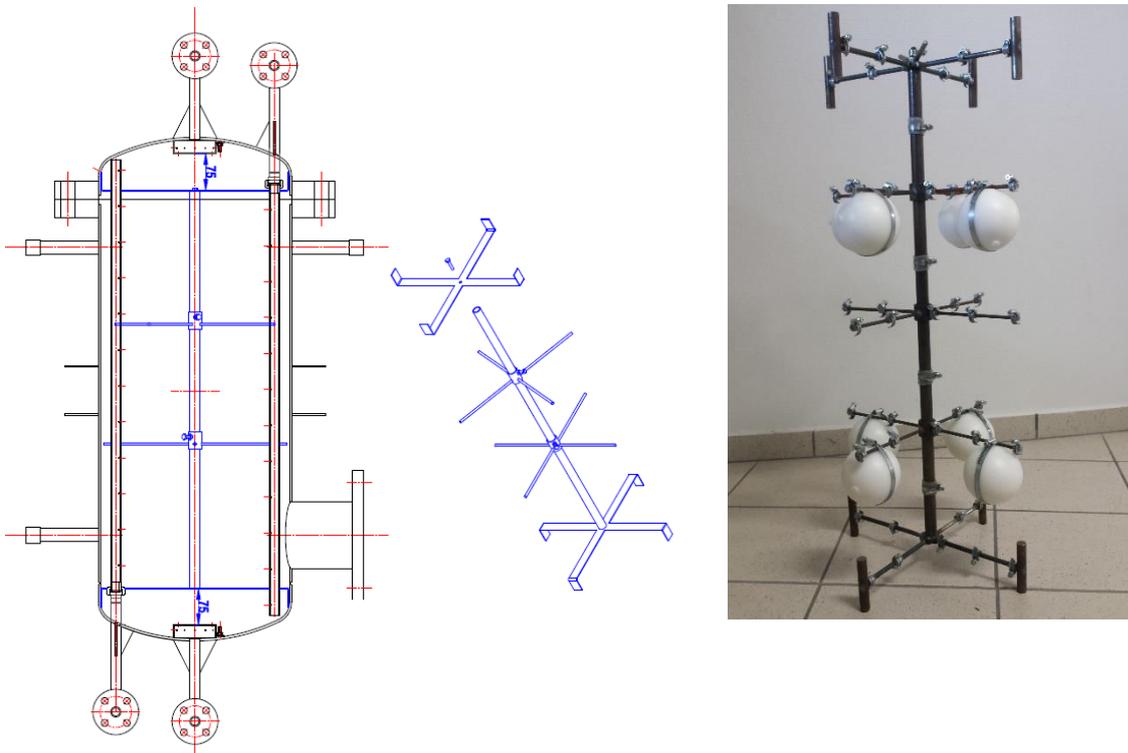


Figure IV-22 : Armature pour support des thermocouples. Gauche (a) : Schéma. Droite (b) : Photographie

Ce support a été conçu pour être facilement insérable au sein de la cuve avec un maintien uniquement par pression du capot sur l’armature lors de la fermeture de la cuve. De plus, des étoiles à quatre branches peuvent venir coulisser sur la tige centrale et sont serrées par des vis. Ce système permet d’ajouter ou d’enlever les étoiles à quatre branches selon les besoins de l’opérateur, et permet de venir ajuster avec précision l’emplacement des thermocouples au sein de la cuve.

La figure IV-22 (b) présente, après fabrication, l’armature métallique servant de support pour les thermocouples.

Cette armature est constituée de cinq niveaux de relevés de température, et neuf emplacements pour thermocouples ont été réservés sur chaque niveau. Ces derniers sont facilement repérables grâce aux colliers de serrage en acier qui vont venir fixer le thermocouple contre la structure métallique. Afin d’éviter toute perturbation de mesure de température qui serait due au phénomène de conduction thermique dans l’armature métallique, un morceau de silicone a été placé directement entre la tête des thermocouples et les tiges d’acier. Enfin, huit nodules ont été accrochés à cette armature, l’objectif étant de fixer des thermocouples directement au contact du nodule pour pouvoir analyser le comportement thermique du MCP encapsulé. Cette analyse n’a finalement pas pu être effectuée à cause de la déformation trop importante de l’enveloppe des nodules avec la température.

L’étape suivante a consisté à l’étalonnage des thermocouples à l’aide d’une sonde étalon (figure IV-23).



Figure IV-23 : Etalonnage des thermocouples

La figure IV-24 présente un passage étanche dans lequel sont insérés les thermocouples avant d’être fixés sur l’armature métallique leur servant de support au sein de la cuve.



Figure IV-24 : Passage étanche pour thermocouples

La figure IV-25 montre l’étape d’insertion de l’armature métallique dans la cuve de stockage.

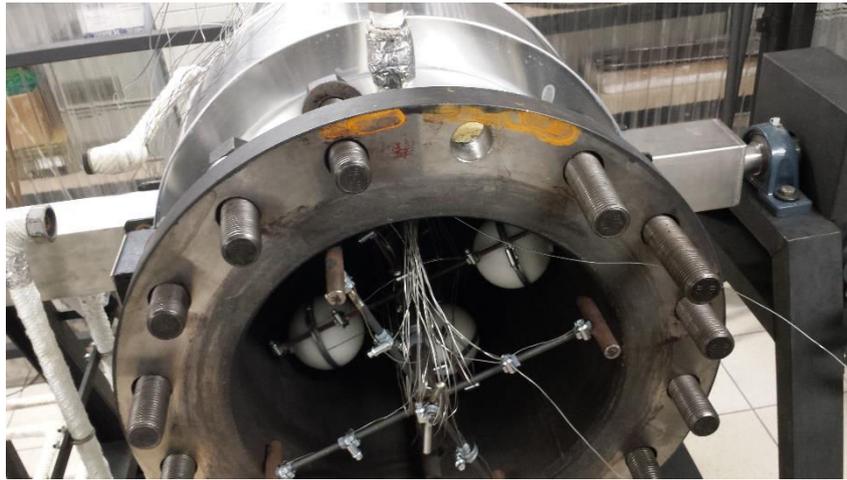


Figure IV-25 : Armature métallique insérée dans la cuve

A la fin de cette étape, seul l’ajout des nodules et la mise en eau de la cuve sont requis avant de commencer les essais. S’il avait été initialement prévu d’installer 121 nodules au sein de la cuve, la présence de l’armature a réduit l’espace disponible. Au total, 84 nodules ont été insérés dans la cuve, ce qui représente une masse globale de 32,5 kg d’acide stéarique de grade industriel.

2.2. Description détaillée des phases de stockage et de déstockage sur la cuve en position verticale

Afin d’analyser de façon complète le comportement de la cuve en position verticale lors d’un stockage et lors d’un déstockage, deux essais particuliers vont être présentés et détaillés. Afin de comparer ces expériences, les essais ont été réalisés dans des conditions opératoires voisines, à savoir une rampe de température identique et une différence entre la température d’entrée du fluide caloporteur et la température de fusion du MCP pratiquement égale.

Sur les graphiques de ce paragraphe, chaque courbe de couleur correspond à un thermocouple référencé selon la même couleur sur le schéma de la cuve de stockage. La courbe en bleu représente donc la température à l’entrée de la cuve, tandis que celle en orange représente la température à la sortie de la cuve.

2.2.a) Evolution des températures de la cuve lors d’un stockage

La cuve est initialement déstockée et est maintenue à une température inférieure à la température de fusion de l’acide stéarique. Une consigne de température est ensuite imposée afin que la température d’entrée augmente de façon linéaire jusqu’à la température finale. L’expérience se poursuit jusqu’à que la température de sortie se stabilise à sa valeur finale. Cette valeur finale sera toujours inférieure à la température d’entrée à cause des pertes thermiques sur l’installation.

L’essai présenté dans ce paragraphe a été réalisé avec un débit de 100 l.h^{-1} . La température initiale est de $42,3 \text{ °C}$, la vitesse de chauffe est de 2 °C.h^{-1} et la température finale est de $64,6 \text{ °C}$.

Pour rappel, un stockage correspond à une transition de phase solide-liquide du MCP obtenue lors d’un processus de chauffe. Par conséquent, et afin de respecter la stratification thermique du fluide caloporteur au sein de la cuve, l’écoulement s’effectue du haut vers le bas de la cuve.

La figure IV-26 représente les températures d'entrée et de sortie du fluide caloporteur au sein de la cuve de stockage. Ces températures ont été mesurées à l'intérieur des diffuseurs verticaux.

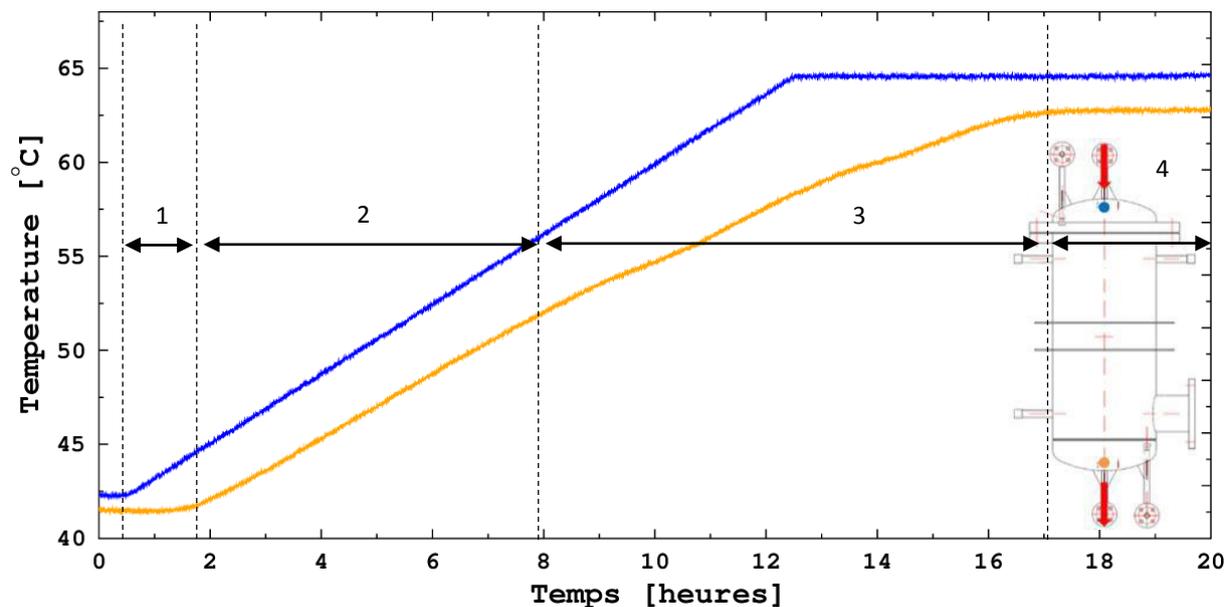


Figure IV-26 : Evolution des températures d'entrée et de sortie de la cuve au stockage en position verticale. Débit = 100 l.h⁻¹

Sur ce graphe, plusieurs phénomènes sont visibles, permettant la décomposition en quatre parties de la courbe correspondant à la température de sortie de la cuve :

1 : du temps $t \approx 0,5$ h à $t \approx 1,75$ h, la température de sortie n'évolue pas, ou très peu, malgré l'augmentation de la température d'entrée. Cette durée correspond au temps de passage du fluide caloporteur dans la cuve, mais également à la présence des pertes thermiques et de l'inertie de la cuve de stockage. En d'autres termes, cette durée correspond au temps qu'il faut pour renouveler en totalité le fluide caloporteur contenu dans la cuve.

2 : du temps $t \approx 1,75$ h à $t \approx 8$ h, la température de sortie tend à croître parallèlement à la température d'entrée. Cette partie correspond à l'énergie sensible échangée pour réchauffer le MCP encore solide, la température du MCP augmentant proportionnellement à l'énergie fournie par le fluide caloporteur.

3 : du temps $t \approx 8$ h à $t \approx 17$ h, la température de sortie marque une rupture de pente visible. Cette rupture marque le passage de l'état sensible à l'état latent du MCP. En effet, ce passage apparaît peu après 50 °C, ce qui correspond au début de la fusion observable sur la courbe enthalpique mesurée lors des essais sous calorimétrie (cf. profil enthalpique dans le paragraphe 1.1 du Chapitre III). Le matériau entame donc sa transformation de l'état solide à l'état liquide. Lorsque le MCP a totalement terminé sa transition de phase, la température de sortie augmente à nouveau rapidement pour atteindre sa valeur finale. Il s'agit de la phase sensible du stockage, lorsque le MCP est à l'état liquide.

4 : du temps $t \approx 17$ h à $t \approx 20$ h, la température de sortie est stabilisée, le régime permanent est atteint et le stockage est supposé terminé. Une attention particulière est à apporter sur cette valeur finale qui ne correspond pas à la température du fluide à l'entrée de la cuve. Cette différence de température est directement liée aux pertes thermiques qui engendrent une différence notable de température entre l'entrée et la sortie de la cuve de stockage.

La figure IV-27 donne les températures du fluide caloporteur obtenues au niveau de l'étoile centrale placée à mi-hauteur de la cuve (thermocouples 2, 3, 4 et 5), ainsi que les températures du fluide caloporteur à l'entrée (thermocouple 1) et à la sortie (thermocouple 6) de la cuve. Il est à rappeler que

les thermocouples d’entrée et de sortie de cuve, que ce soit en position verticale ou horizontale, sont positionnés directement dans les diffuseurs correspondants pour fournir avec le plus de précision possible ces températures.

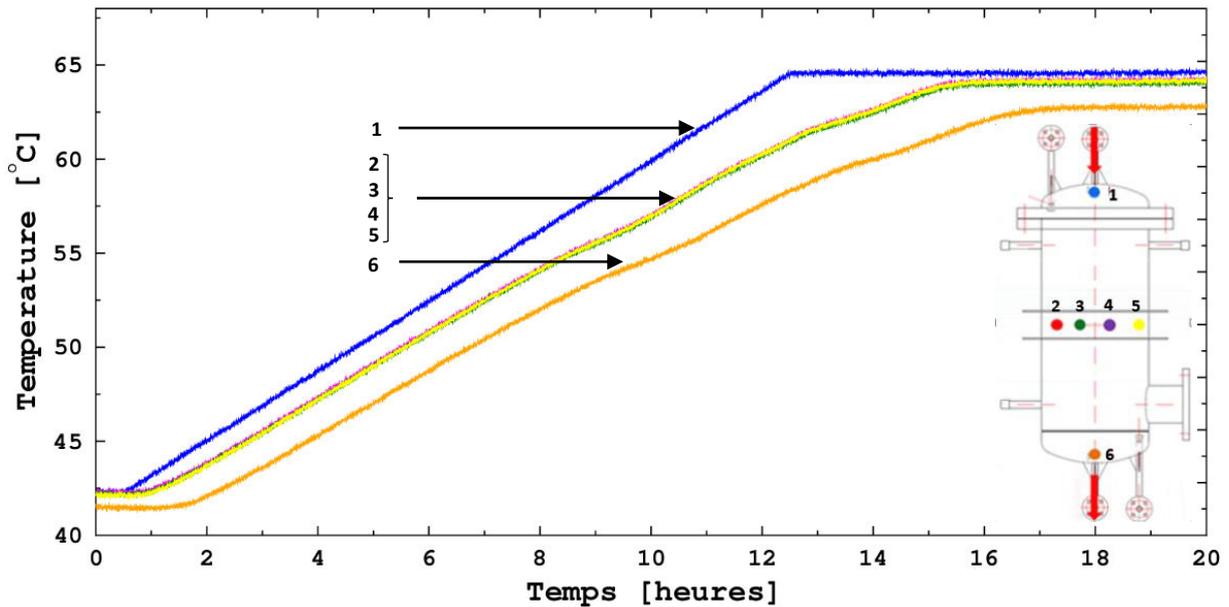


Figure IV-27 : Evolution des températures en entrée, sortie et sur une tranche horizontale dans la cuve en position verticale pendant une phase de stockage. Débit = 100 l.h⁻¹

Parmi les neuf thermocouples présents sur l’étoile centrale, seuls quatre sont représentés, permettant une meilleure lisibilité du graphe. Il est possible de remarquer une superposition des courbes de température au niveau de l’étoile centrale qui confirme que la température est indépendante du rayon de la cuve [Falcon, 1995]. Ce constat se vérifie également pour les autres étoiles présentes dans la cuve, quelle que soit la hauteur.

L’évolution de la température en fonction de la hauteur est visible sur la figure IV-28 qui présente l’évolution des températures au niveau de l’axe central de la cuve avec des thermocouples placés à différentes hauteurs.

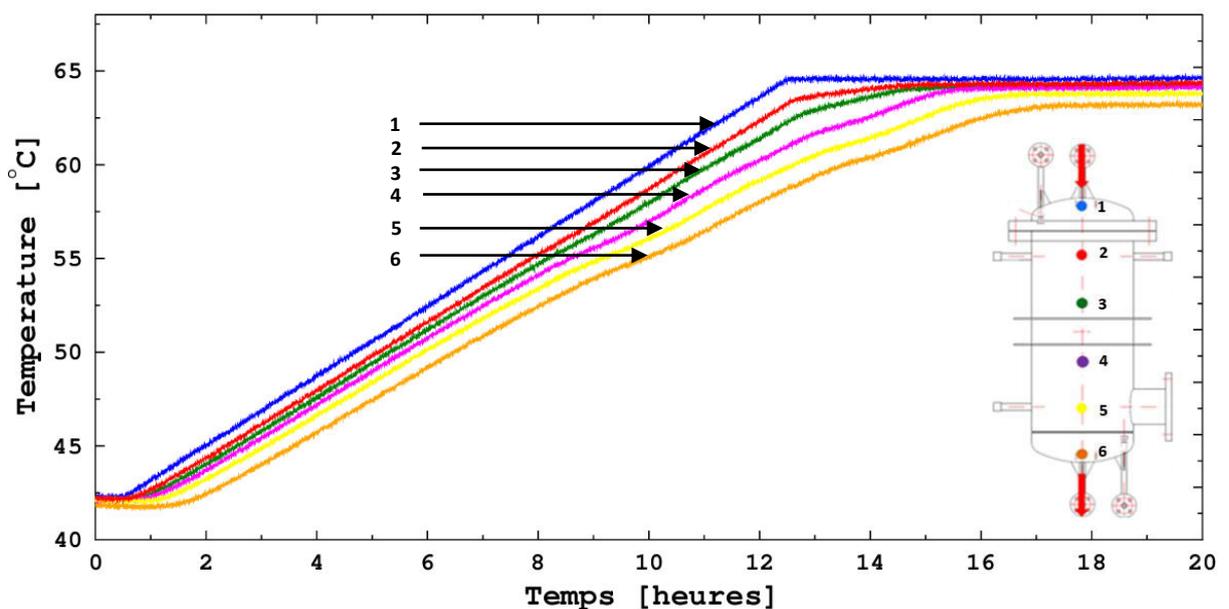


Figure IV-28 : Evolution des températures en entrée, sortie et sur une tranche verticale dans la cuve en position verticale pendant une phase de stockage. Débit = 100 l.h⁻¹

Sur le graphique, les courbes relatives aux températures d’entrée et de sortie de cuve encadrent les autres courbes de température qui varient de façon régulière et logique en fonction de leur hauteur. Il est également possible de noter la présence d’un palier plus ou moins prononcé suivant la hauteur à laquelle est situé le thermocouple. En effet, plus le thermocouple est placé loin de l’entrée, plus la rupture de pente et le palier entre la partie sensible et la partie latente seront marqués. Ceci est dû au fait que le thermocouple placé le plus loin de l’entrée mesurera une température de fluide caloporteur qui a été en contact avec un plus grand nombre de nodules et qui aura donc capté une plus grande quantité d’énergie du MCP.

Ainsi, dans cette configuration, les résultats montrent que l’évolution de la température au sein de la cuve ne dépend que de la hauteur. Le comportement de la cuve peut s’apparenter à un échangeur et donc la connaissance des températures à l’entrée et à la sortie de la cuve est suffisante pour savoir si le stockage est complet ou pas.

2.2.b) Evolution des températures de la cuve lors d’un déstockage

Dans cette partie, la cuve est initialement stabilisée à une température supérieure à la température de fusion du MCP. Le MCP est donc à l’état liquide dans tous les nodules. Une rampe de -2 °C.h^{-1} est imposée à la température d’entrée de la cuve. Le fluide caloporteur circule ici de bas en haut pour respecter la stratification thermique.

L’essai présenté ci-dessous (figure IV-29) a été réalisé avec un débit de fluide caloporteur de 100 l.h^{-1} et une température d’entrée finale de $44,5\text{ °C}$.

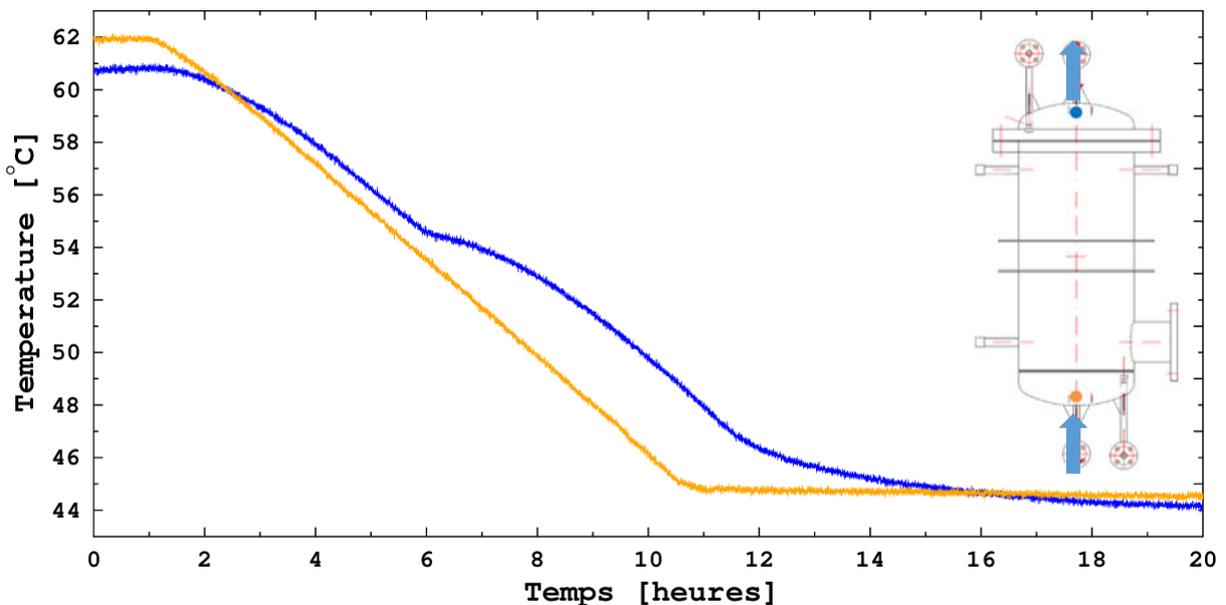


Figure IV-29 : Evolution des températures d'entrée et de sortie de la cuve au déstockage en position verticale. Débit = 100 l.h^{-1}

Comme pour le stockage, il est possible d’observer que la température de sortie met un certain temps à décroître qui correspond au temps de passage du fluide caloporteur à l’intérieur de la cuve ainsi qu’aux pertes thermiques et à l’inertie de la cuve de stockage. Ensuite, la température de sortie tend à diminuer parallèlement à la température d’entrée, mettant en avant la partie sensible de ce déstockage. A partir d’environ 54 °C , un brusque ralentissement du refroidissement de la température de sortie de la cuve est visible correspondant à la partie latente du déstockage. Le MCP commence à cristalliser et transfère son énergie thermique au fluide caloporteur qui est alors plus froid. Pour un même débit, le « palier » de température lors du changement de phase du matériau est plus marqué à la cristallisation qu’à la fusion. Cette différence est principalement causée par l’évolution de

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

l'enthalpie du MCP lors de la transition de phase (cf. profil enthalpique dans le paragraphe 1.1 du Chapitre III). La variation d'enthalpie est plus importante au début de la solidification qu'au début de la fusion. Lorsque tout le MCP a cristallisé et que la température d'entrée a atteint sa température finale, la température de sortie continue à décroître et passe même sous la température d'entrée. Comme au stockage, ce phénomène est à relier aux échanges thermiques avec le milieu ambiant correspondant aux pertes thermiques qui font que la température de sortie est toujours inférieure à la température d'entrée en régime permanent.

La stratification thermique a également été vérifiée lors d'un déstockage avec la cuve en position verticale. Les résultats sont visibles sur les graphes présentant les températures du fluide caloporteur selon le rayon (figure IV-30) et selon la hauteur (figure IV-31) de la cuve.

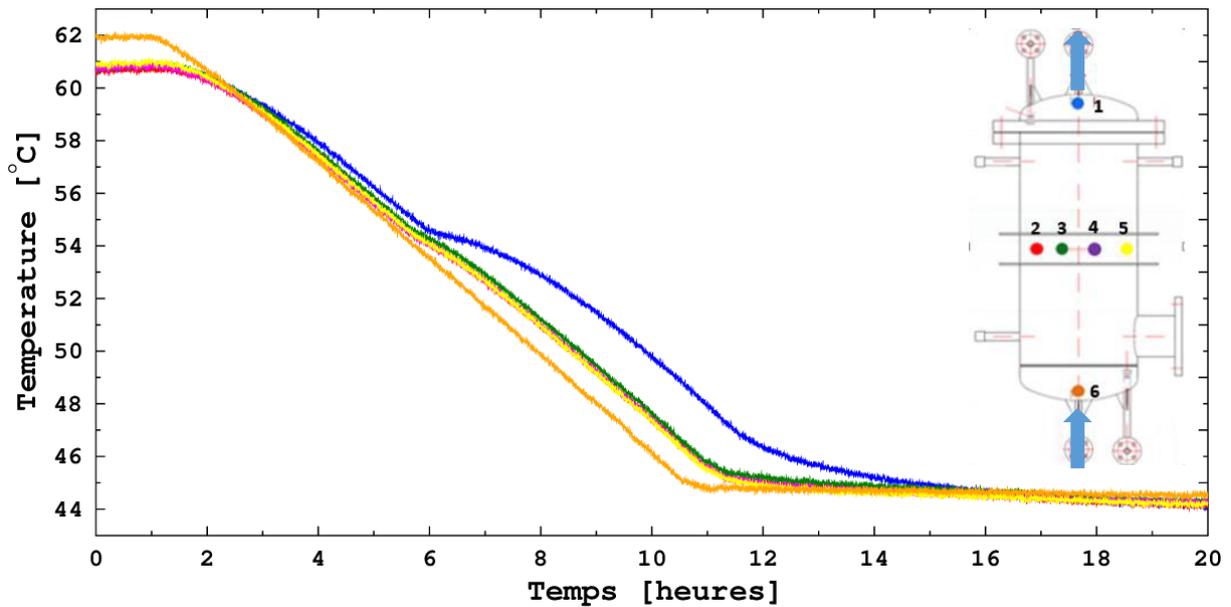


Figure IV-30 : Evolution des températures en entrée, sortie et sur une tranche horizontale dans la cuve en position verticale pendant une phase de déstockage. Débit = 100 l.h⁻¹

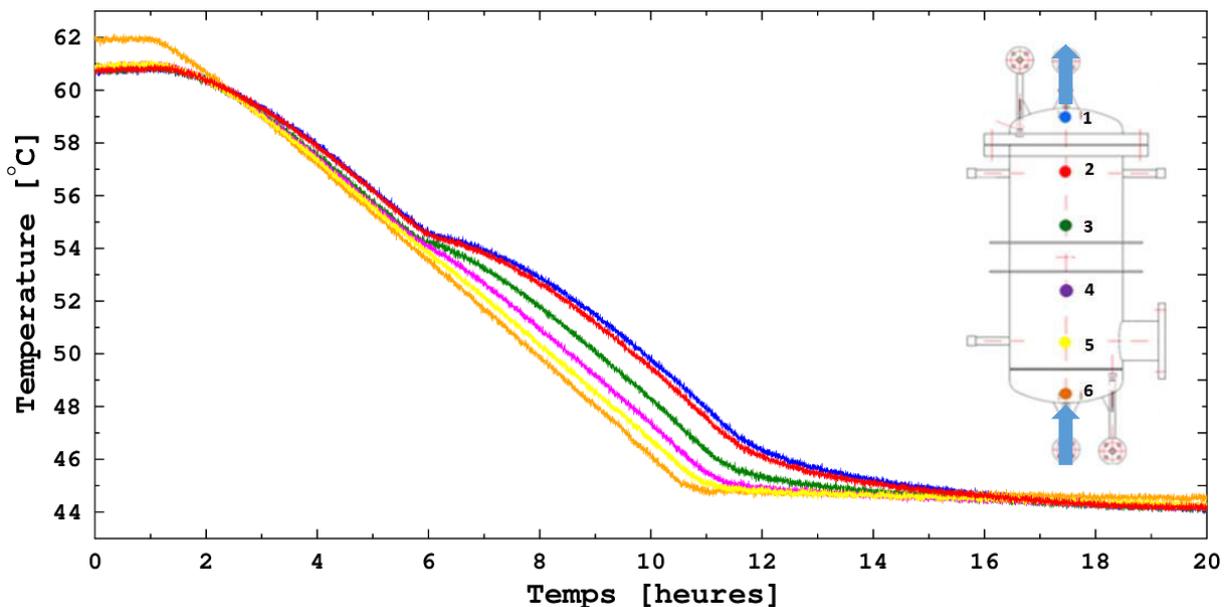


Figure IV-31 : Evolution des températures en entrée, sortie et sur une tranche verticale dans la cuve en position verticale pendant une phase de déstockage. Débit = 100 l.h⁻¹

Comme au stockage, les températures du fluide caloporteur relevées selon le rayon sont superposées et confirment le fait que la température est identique sur une même strate. De même, les températures relevées selon la hauteur s’échelonnent entre la température d’entrée et la température de sortie de la cuve. Ces résultats confirment la présence d’un écoulement piston au sein de la cuve de stockage.

Il est maintenant nécessaire de vérifier les bilans énergétiques.

2.2.c) Bilans thermiques

Comme cela vient d’être vérifié, la cuve de stockage s’apparente à un échangeur dans lequel le fluide caloporteur va transférer son énergie au MCP encapsulé dans les nodules, ici de l’acide stéarique de grade industriel. Ainsi lors des bilans thermiques (premier principe de la thermodynamique), la variation d’enthalpie du fluide caloporteur peut être comparée à la somme de la variation d’énergie interne de la cuve et des pertes thermiques selon l’équation IV-11 :

$$\int_{t_i}^{t_f} \dot{m}_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{entrée} - T_{sortie}) \cdot dt = U_{t_f} - U_{t_i} + E_{pertes} \quad (Eq. IV-11)$$

Avec \dot{m}_{eau} le débit massique d’eau au sein de la cuve de stockage, $C_{p_{eau}}$ la capacité calorifique massique de l’eau supposée constante dans l’intervalle de température d’étude (cf paragraphe 1.1.d), $T_{entrée}$ et T_{sortie} les températures d’entrée et de sortie de la cuve à chaque instant. Cette intégrale est bornée par le temps initial (t_i) et le temps final (t_f) de stockage et représente l’aire située entre les courbes de température d’entrée et de sortie.

La variation d’énergie interne de la cuve (U) est quant à elle constituée de deux parties. La première, relative à la variation de température, est appelée énergie sensible (E_S). La seconde, relative au changement de phase, est appelée énergie latente (E_L). La part de l’énergie sensible est constituée de l’énergie sensible du MCP, mais aussi des énergies sensibles contenues dans la cuve, à savoir le fluide caloporteur, l’acier constituant la cuve, l’armature métallique et le plastique des nodules. La variation d’énergie interne de la cuve peut donc s’écrire (Eq. IV-12) :

$$U_{t_f} - U_{t_i} = E_L + E_S \quad (Eq. IV-12)$$

Avec :

$$E_L = m_{MCP} \cdot \Delta H_{fus} \quad (Eq. IV-12.1)$$

$$E_S = \int_{T_i}^{T_{fus}} m_{MCP} \cdot C_{p_s} \cdot dT + \int_{T_{fus}}^{T_f} m_{MCP} \cdot C_{p_l} \cdot dT + \sum_j \int_{T_i}^{T_f} m_j \cdot C_{p_j} \cdot dT \quad (Eq. IV-12.2)$$

Où m_{MCP} représente la masse totale de MCP dans la cuve et ΔH_{fusion} son enthalpie de fusion. C_{p_s} et C_{p_l} sont respectivement les capacités calorifiques massiques solide et liquide du MCP. Ensuite m_j et C_{p_j} font respectivement référence à la masse et la capacité calorifique massique des autres éléments présents dans la cuve que sont : le plastique des nodules, l’acier et le fluide caloporteur. Enfin, T_i et T_f sont les températures initiale et finale de la cuve.

En dernier lieu, il convient de rajouter la part des pertes thermiques. Ces pertes ont été estimées en établissant un régime permanent au sein de la cuve de stockage, et ce pour différentes températures d’entrée à un débit fixé à 684 l.h⁻¹ (figure IV-32).

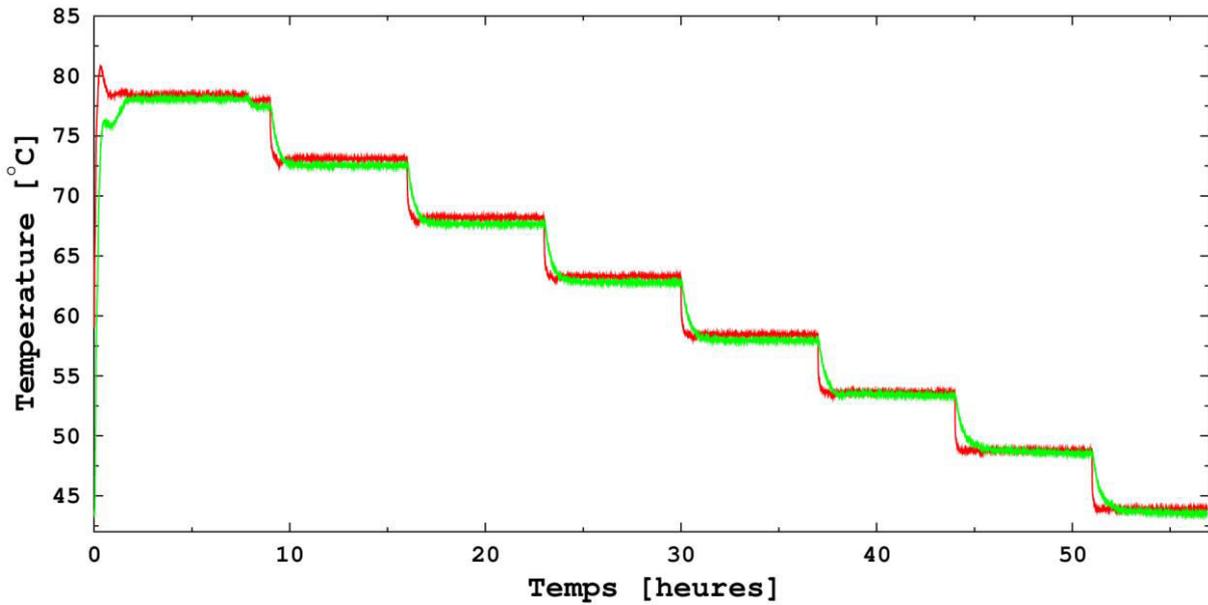


Figure IV-32 : Régime permanent selon différentes températures d'entrée au sein de la cuve de stockage. Débit = 684 l.h⁻¹

Ainsi, lorsque le régime permanent est établi, la différence de température, entre l'entrée et la sortie, multipliée par le débit massique et la capacité calorifique massique du fluide caloporteur donne la puissance perdue thermiquement par la cuve de stockage (Eq. IV-13).

$$P_{pertes} = \dot{m}_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{entrée} - T_{sortie}) \quad (Eq. IV-13)$$

Le calcul de la puissance perdue à chaque palier de température a ainsi permis d'effectuer une régression linéaire afin d'estimer les pertes thermiques en fonction de la température d'entrée de cuve selon l'équation IV-13.1 :

$$P_{pertes} = a \cdot T_{entrée} + b \quad (Eq. IV-13.1)$$

Finalement, avec un coefficient de détermination R² valant 0,97, l'expression de la puissance perdue s'écrit (Eq. IV-13.2) :

$$P_{pertes} = 0,004 \cdot T_{entrée} - 0,0937 \quad (Eq. IV-13.2)$$

Aussi, l'équation IV-13.2 peut être écrite sous la forme de pertes en énergie en intégrant simplement la puissance sur la durée de l'expérience (Eq. IV-13.3) :

$$E_{pertes} = \int_{t_i}^{t_f} (0,004 \cdot T_{entrée}(t) - 0,0937) \cdot dt \quad (Eq. IV-13.3)$$

Le bilan thermique sur le stockage réalisé dans ce paragraphe est présenté ici (tableau IV-1). La variation d'enthalpie du fluide caloporteur s'élève à 7,2 kWh et correspond à l'énergie thermique qu'il a fallu fournir pour élever la cuve de 42,3 °C à 64,6 °C. L'énergie stockée, qui correspond à la somme des énergies sensibles et de l'énergie latente affiche 4,4 kWh, tandis que les pertes thermiques s'élèvent à 2,6 kWh.

Tableau IV-1 : Bilan énergétique global au stockage sur la cuve

Variation d'enthalpie du fluide caloporteur (kWh)	E _L (kWh)	E _S (kWh)	Pertes (kWh)	E _L + E _S + Pertes (kWh)
7,2	1,4	3,0	2,6	7,0

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Ce tableau met en exergue une part d’énergie relativement faible liée à la chaleur latente, et qui apparaît décevante dans le cadre d’un stockage thermique par MCP. Ceci est la conséquence de plusieurs paramètres liés au matériau ainsi qu’aux contraintes expérimentales. En effet, comme cela est exposé dans le paragraphe 1.2. du Chapitre III, l’acide stéarique industriel utilisé dans le banc d’essais présente une enthalpie volumique de fusion de $46,7 \text{ kWh.m}^{-3}$, valeur légèrement inférieure à la limite imposée initialement et qui limite donc les performances du stockage. En plus de cela, la présence de l’armature métallique servant de support aux thermocouples a réduit de 30 % le nombre de nodule au sein de la cuve avec seulement 84 nodules au lieu des 121 prévus initialement.

En comparaison avec une cuve de mêmes caractéristiques (même volume, mêmes dimensions, même épaisseur) remplie d’eau et fonctionnant uniquement en sensible entre $42,3 \text{ °C}$ et $64,6 \text{ °C}$, la quantité d’énergie stockée ici est augmentée de 26 %. Cette augmentation atteindrait 34 % si l’armature métallique servant de support aux thermocouples ne réduisait pas la quantité maximale théorique de nodules de près de 33 %.

La part liée aux pertes thermiques apparaît également importante. Malgré un calorifugeage de la cuve, la présence de ponts thermiques a des répercussions non négligeables sur la quantité totale des fuites thermiques. Les figures IV-33 et IV-34 présentent des clichés, réalisés grâce à une caméra thermique à capteur infrarouge, de la cuve en fonctionnement et mettent en avant la présence des ponts thermiques au niveau cet organe de stockage.

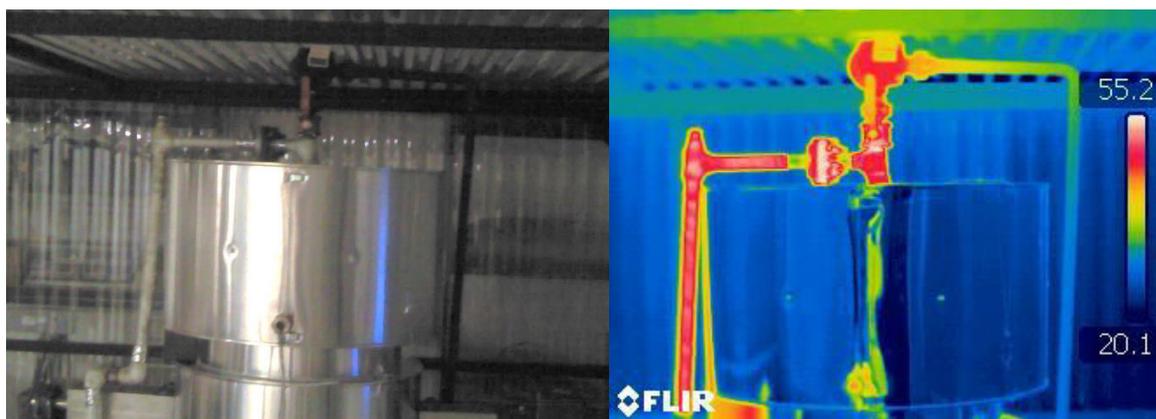


Figure IV-33 : Déperditions thermiques sur le capot supérieur de la cuve. De gauche à droite (a) Cliché normal. (b) Cliché Infra-rouge

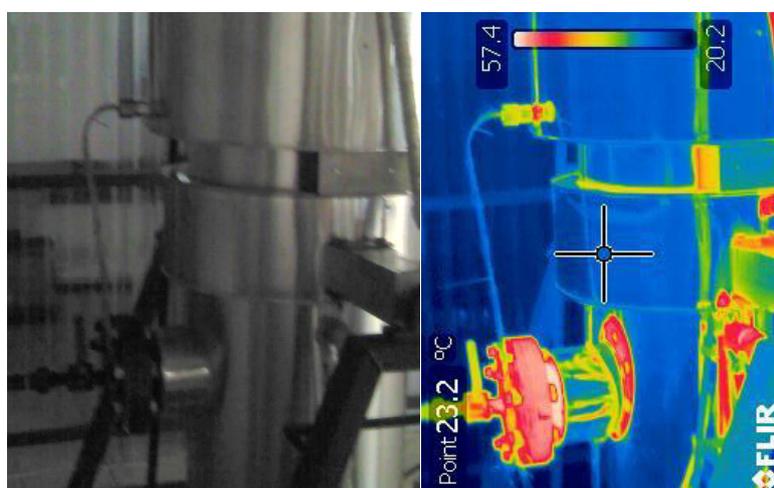


Figure IV-34 : Déperditions thermiques sur le bas de la cuve. De gauche à droite (a) Cliché normal. (b) Cliché Infra-rouge

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Ces images infrarouges prouvent bien que la présence de nombreux éléments essentiels à la réalisation de l’étude expérimentale tels que le purgeur, les passages étanches pour thermocouples ou encore le trou d’homme pour le placement des nodules, sont autant d’éléments qui viennent perturber la qualité de l’isolation de la cuve de stockage.

Afin de valider le protocole expérimental, l’écart relatif, noté Σ , entre l’énergie stockée/déstockée dans la cuve et celle fournie/récupérée par le fluide caloporteur a été calculée (Eq. IV-14) :

$$\Sigma = \frac{E_{pertes} + E_L + E_S - \int_{t_i}^{t_f} \dot{m}_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{entrée} - T_{sortie}) \cdot dt}{E_{pertes} + E_L + E_S} \quad (Eq. IV-14)$$

Dans l’essai de stockage présenté ici, l’écart relatif atteint 3 %. Il est cependant utile de préciser que l’incertitude engendrée par les thermocouples de type T est de l’ordre de 0,3 °C après étalonnage dans la sonde étalon (figure IV-23). Aussi, sur les expériences qui ont été réalisées, suivant la durée totale et le débit imposé, l’erreur occasionnée par les thermocouples peut atteindre 10 %. Ainsi, dans la globalité des essais réalisés, un bilan bouclé à 10 % près apparaît comme satisfaisant.

Sur l’ensemble des essais réalisés avec la cuve en position verticale, 24 ont été des essais de stockage d’énergie (chauffage) et 17 ont été des essais de déstockage (refroidissement). Sur les 24 essais de stockage, l’écart relatif moyen atteint 6,3 % tandis qu’il est de l’ordre de 3,1 % sur les 17 phases de déstockages.

En position horizontale, ce sont 21 essais de stockage et 19 essais de déstockage qui ont été effectués. Sur les 21 essais de stockage, l’écart relatif moyen est de 7,1 % alors qu’il est de 3,0 % pour 19 essais de déstockage.

Ces résultats permettent donc de valider expérimentalement les bilans thermiques et de définir une variable η qui servira à calculer le rendement de la cuve au stockage (Eq. IV-15) et au déstockage (Eq. IV-16) :

$$\eta_{stock} = \frac{E_{stockée}}{E_{fournie}} = \frac{E_L + E_S}{E_L + E_S + E_{pertes}} \times 100 \quad (Eq. IV-15)$$

$$\eta_{déstock} = \frac{E_{récupérée}}{E_{déstockée}} = \frac{E_L + E_S}{E_L + E_S + E_{pertes}} \times 100 \quad (Eq. IV-16)$$

Avec $E_{stockée}$ et $E_{déstockée}$ les énergies stockées et déstockées lors des phases de charge et de décharge. Lors de la charge, l’énergie est considérée positivement alors qu’elle est considérée négativement lors de la décharge. $E_{fournie}$ est l’énergie à fournir à la cuve pour stocker l’énergie et correspond donc à l’énergie stockée à laquelle il faut rajouter les pertes thermiques. Lors de la décharge, $E_{récupérée}$ est l’énergie récupérée par le fluide caloporteur et est exprimée négativement. C’est la somme de l’énergie déstockée et des pertes thermiques.

2.2.d) Variation de l’énergie stockée et de la puissance en fonction du temps

Afin de visualiser rapidement l’évolution de l’énergie stockée ou déstockée au sein des différents organes de stockage, le pourcentage d’énergie stockée en fonction du temps a été défini. Il est obtenu en divisant l’énergie stockée à l’instant t par la variation d’énergie interne de la cuve entre t_i et t_f , selon l’équation IV-17 :

$$E(t)_{\%} = \frac{\int_{t_i}^t [\dot{m}_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{entrée} - T_{sortie}) - (0,004 \cdot T_{entrée}(t) - 0,0937)] \cdot dt}{E_L + E_S} \times 100 \quad (Eq. IV-17)$$

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Sur les essais présentés dans les paragraphes suivants, cette évolution sera tracée en trait bleu et progressera entre 0 % et 100 % lors des essais de stockage et entre 100 % et 0 % lors des essais de déstockage.

D'autre part, la puissance reçue par la cuve en fonction du temps est donnée par l'équation IV-18 :

$$P(t) = \dot{m}_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{entrée}(t) - T_{sortie}(t)) \quad (Eq. IV-18)$$

Dans la suite, cette donnée sera tracée en trait noir, elle sera exprimée en kW et permettra de déterminer les différents niveaux de puissance atteints en fonction des débits ou des températures d'entrée du fluide caloporteur.

2.2.e) Critère de comparaison des expériences

Afin de comparer de manière la plus reproductible possible les différents essais, un critère basé sur le temps de stockage a été défini. En effet, afin de s'affranchir des incertitudes de mesure, l'estimation a été faite que le stockage serait complet lorsque 95 % de l'énergie totale théorique aura été stockée. Ce critère sera également utilisé dans le cadre du déstockage. Pour ce faire, le temps nécessaire au stockage ou au déstockage de 95 % de l'énergie théoriquement stockable ou déstockable sera appelé $\tau_{95\%}$.

2.3. Essais et campagne expérimentale sur la cuve de stockage en position verticale

Pour commencer la campagne de tests, des essais sur la cuve en position verticale ont été réalisés. Durant le stockage, la cuve a été chauffée afin de travailler sur la transition solide-liquide, et comme cela a été vu précédemment, le fluide caloporteur a circulé de haut en bas afin de respecter la stratification thermique. De même, durant la phase de déstockage, la cuve a été refroidie en faisant circuler le fluide caloporteur de bas en haut. Deux types d'essais au stockage et au déstockage ont été réalisés, un essai dit « rapide » durant lequel une température finale est brutalement imposée, et un essai dit « lent » durant lequel une rampe de température de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ est imposée pour atteindre la température finale. L'influence du débit et de la température finale sur les performances du stockage a ensuite été analysée.

Sur les graphes qui suivent, la température d'entrée de cuve sera toujours tracée en rouge, la température de sortie de cuve sera tracée en vert. De plus et pour rappel, l'évolution de l'énergie stockée/déstockée sera tracée en bleu et l'évolution de la puissance sera tracée en noir.

Notons également qu'à la fin de chaque essai, des tableaux de synthèse permettront d'analyser les différentes données énergétiques. Au stockage, l'énergie stockée correspond à la somme de l'énergie fournie à la cuve et de l'énergie perdue thermiquement. Au déstockage, l'énergie récupérée par le fluide caloporteur est la donnée primordiale, permettant de déterminer le rendement de l'installation.

2.3.a) Essais avec différentes vitesses de chauffe/refroidissement

- *Stockage « rapide »*

La figure IV-35 présente l'évolution des températures d'entrée et de sortie de la cuve en position verticale lors d'un essai de stockage dit « rapide ». Lors de ce type d'expérience, une température d'entrée fixée est brutalement imposée. Le thermorégulateur va donc réguler la puissance fournie au fluide caloporteur pour d'atteindre la valeur de consigne le plus rapidement possible.

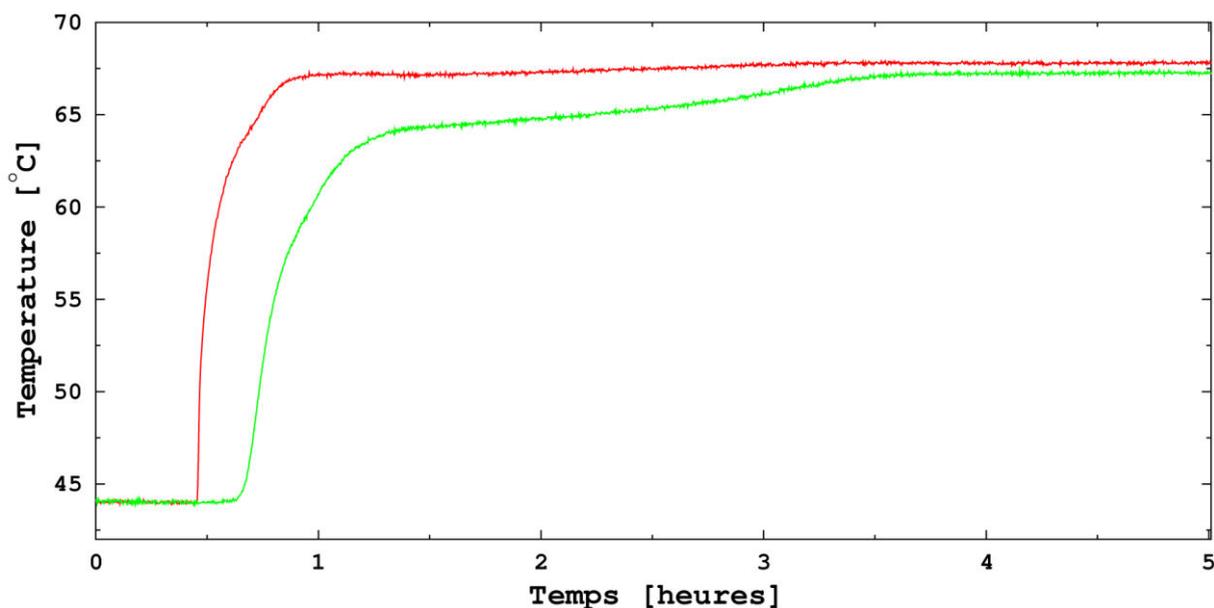


Figure IV-35 : Températures d'entrée et de sortie de la cuve en position verticale lors d'un stockage rapide. Débit = 277 l.h⁻¹

La figure IV-36 représente l'évolution de l'énergie stockée au sein de la cuve et la puissance qui est fournie.

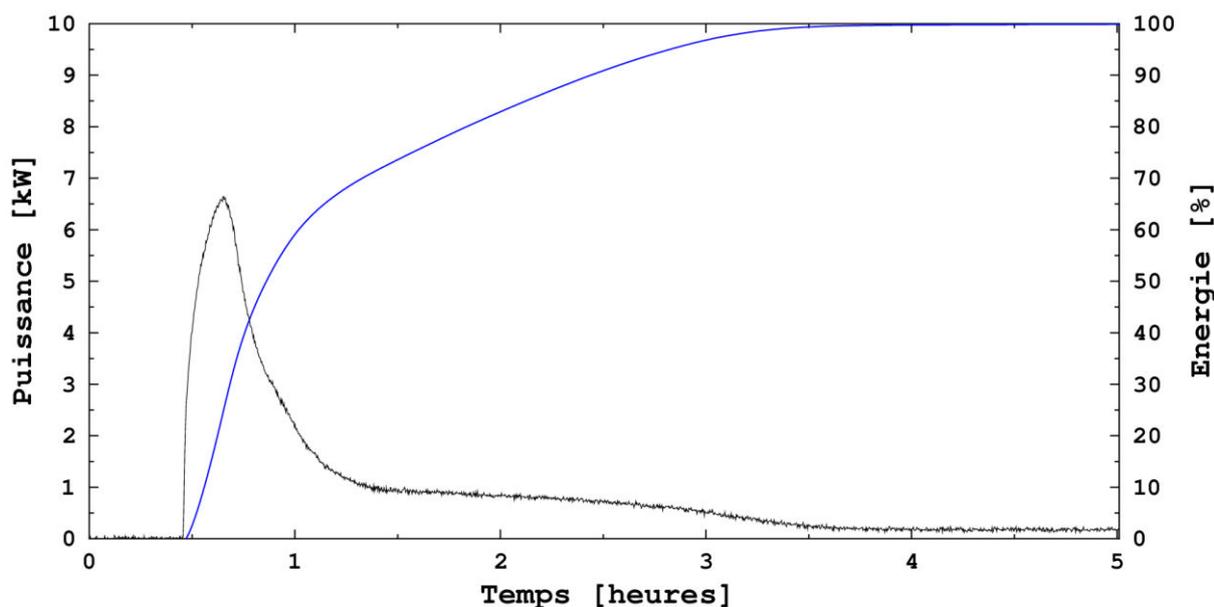


Figure IV-36 : Énergie et puissance en fonction du temps lors d'un stockage rapide en position verticale. Débit = 277 l.h⁻¹

Lors de la phase de maintien en température durant les premiers instants de l'expérience, i.e. jusqu'à 0,5 heure, l'énergie et la puissance sont stabilisées et présentent une valeur nulle. A cet instant la cuve est donc complètement déchargée. A partir de 0,5 heure, la température d'entrée augmente brusquement pour atteindre sa valeur finale. Cette brusque montée en température se traduit par un pic de puissance autour de 6,6 kW et une élévation rapide de l'énergie stockée entre $t=0,5$ h et $t=1$ h. Une fois que la température d'entrée a atteint la température de consigne, approximativement à $t=1$ h, la température de sortie et la puissance se stabilisent à respectivement 65 °C et 1 kW. Cette phase de stabilisation est induite par le changement de phase du MCP, l'acide stéarique, qui opère autour de 54 °C. Si la température de sortie n'est pas égale à la température de transition de phase du MCP c'est du fait des résistances thermiques mises en jeu lors du transfert d'énergie thermique entre le fluide

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

caloporteur et le MCP. Une fois que le MCP a totalement fondu, la température en sortie de la cuve et la puissance fournie se stabilisent à leurs valeurs finales, qui ne sont pas égales à cause des pertes thermiques.

Le tableau IV-2 récapitule les résultats relatifs à cet essai. L’énergie totale stockée durant l’expérience est de 5,0 kWh et les pertes thermiques s’élèvent à 1,0 kWh. Ainsi, selon l’équation IV-16, le rendement de cette expérience s’élève à 83 %. Dans ces conditions expérimentales, le stockage s’est effectué en 2,4 heures.

Tableau IV-2 : Synthèse des résultats d’un stockage rapide avec la cuve en position verticale

Température d’entrée en début de stockage (°C)	44,2
Température d’entrée en fin de stockage (°C)	67,7
Débit (l.h ⁻¹)	277
Energie stockée durant l’essai (kWh)	5,0
Energie perdue durant l’essai (kWh)	1,0
$\tau_{95\%}$ (h)	2,4
η (%)	83

- Stockage « lent »

La figure IV-37 expose l’évolution des températures d’entrée et de sortie de cuve pour un essai de stockage lent réalisé sur la cuve en position verticale et avec un débit de 230 l.h⁻¹. Une rampe de température de 2 °C.h⁻¹ a été imposée pour faire évoluer la température d’entrée de cuve de 43,8 °C à 62,1 °C.

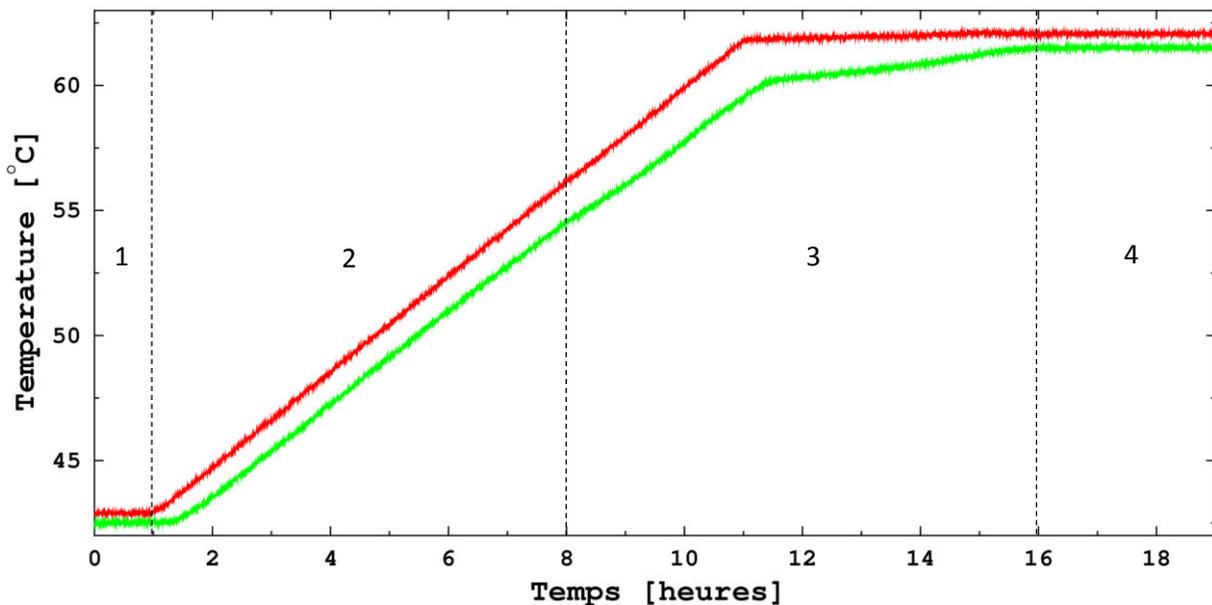


Figure IV-37 : Températures d’entrée et de sortie de la cuve en position verticale lors d’un stockage lent. Débit = 230 l.h⁻¹

La figure IV-38 présente l’évolution en énergie et en puissance de l’essai détaillé sur la figure IV-37, et le tableau IV-3 y recense les principales données expérimentales.

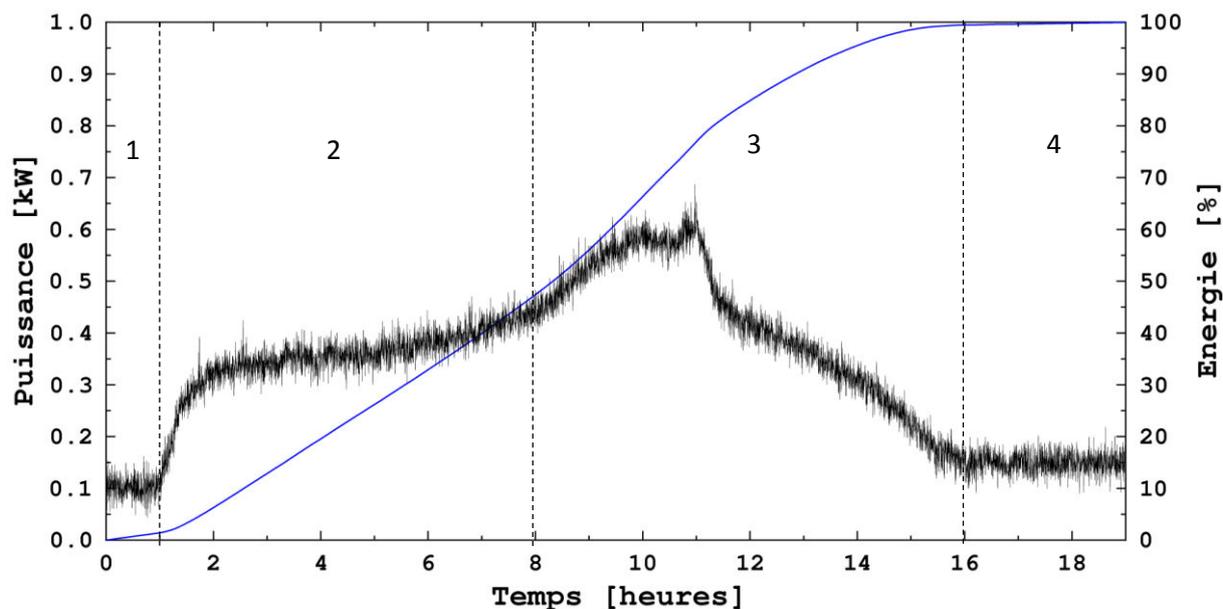


Figure IV-38 : Courbes d'énergie et de puissance lors d'un stockage lent en position verticale. Débit = 230 l.h⁻¹

Différentes zones sont visibles sur la courbe de puissance. La première zone, qui se déroule sur la première heure, coïncide avec la phase de stabilisation en température, et la puissance fournie, qui oscille autour de 0,1 kW, sert à compenser les pertes thermiques. La deuxième phase, qui se termine après huit heures d'expérience, concorde avec l'augmentation de la température dans la cuve avant d'avoir atteint la température de fusion du MCP. La puissance fournie représente donc uniquement la puissance nécessaire à stocker la chaleur sensible avant que le MCP atteigne la température de fusion. La troisième phase, qui se termine à seize heures, présente une hausse de la puissance fournie à la cuve qui correspond au phénomène de changement de phase du matériau et donc à sa chaleur latente. Ce phénomène est couplé à une augmentation plus rapide de l'énergie stockée au sein de la cuve et se manifeste sur la figure IV-37 par la présence d'une légère inflexion sur la courbe de la température de sortie de cuve. Une fois que la température d'entrée se stabilise à sa valeur finale, la puissance baisse mais semble marquer un palier qui correspond à la puissance nécessaire pour achever la fusion du MCP au sein de la cuve. Enfin, la quatrième phase qui s'étend jusqu'à la fin de l'expérience, correspond à l'atteinte du régime permanent et à la stabilisation de la température de sortie. La puissance fournie, qui se stabilise autour de 0,2 kW, sert donc uniquement à compenser les pertes thermiques.

Durant cet essai, 3,9 kWh d'énergie thermique ont été stockés dans la cuve, mais aussi 2,2 kWh ont été perdus via les pertes thermiques (tableau IV-3). Le rendement atteint donc ici 64 %. Cette valeur apparaît bien en deçà de celle obtenue lors du stockage précédent qui affichait 83 % de rendement. Cette différence est à mettre sur le compte de la durée de l'expérience et des pertes thermiques associées. En effet, l'expérience dure ici 19 heures contre seulement 5 heures dans le cas précédent. La puissance de chauffe apparaît donc bien plus faible dans le cas présent, avec une chauffe qui est répartie uniformément tout au long des 19 heures d'expérience, contrairement au pic de puissance important lorsque la température finale est imposée brutalement. Pour les deux modes de stockage, une fois que la température d'entrée a atteint la température finale, il est possible de constater que la température sortie se stabilise à un palier de température. Ce palier correspond au transfert d'énergie de la partie latente du MCP qui se trouve à sa température de changement de phase et qui retarde donc la montée en température de la température de sortie de la cuve.

Tableau IV-3 : Synthèse des résultats d’un stockage lent avec la cuve en position verticale

Température d’entrée en début de stockage (°C)	43,8
Température d’entrée en fin de stockage (°C)	62,1
Débit (l.h ⁻¹)	230
Energie stockée durant l’essai (kWh)	3,9
Energie perdue durant l’essai (kWh)	2,2
$\tau_{95\%}$ (h)	12,9
η (%)	64

- *Déstockage « rapide »*

Un exemple de déstockage rapide est présenté sur la figure IV-39. Les conditions opératoires imposées lors de cet essai sont une température d’entrée initiale de 63,1 °C et une température d’entrée finale de 44,0 °C. Le débit est, quant à lui, fixé à 490 l.h⁻¹. Contrairement au stockage, et toujours dans le but de respecter la stratification thermique, le fluide caloporteur circule de bas en haut lors des phases de déstockage d’énergie.

Le ralentissement de la température de sortie lié au processus de cristallisation est peu visible sur la figure IV-39 à cause d’un débit du fluide caloporteur trop important. La puissance de refroidissement apparait trop grande en comparaison à celle fournie par les nodules.

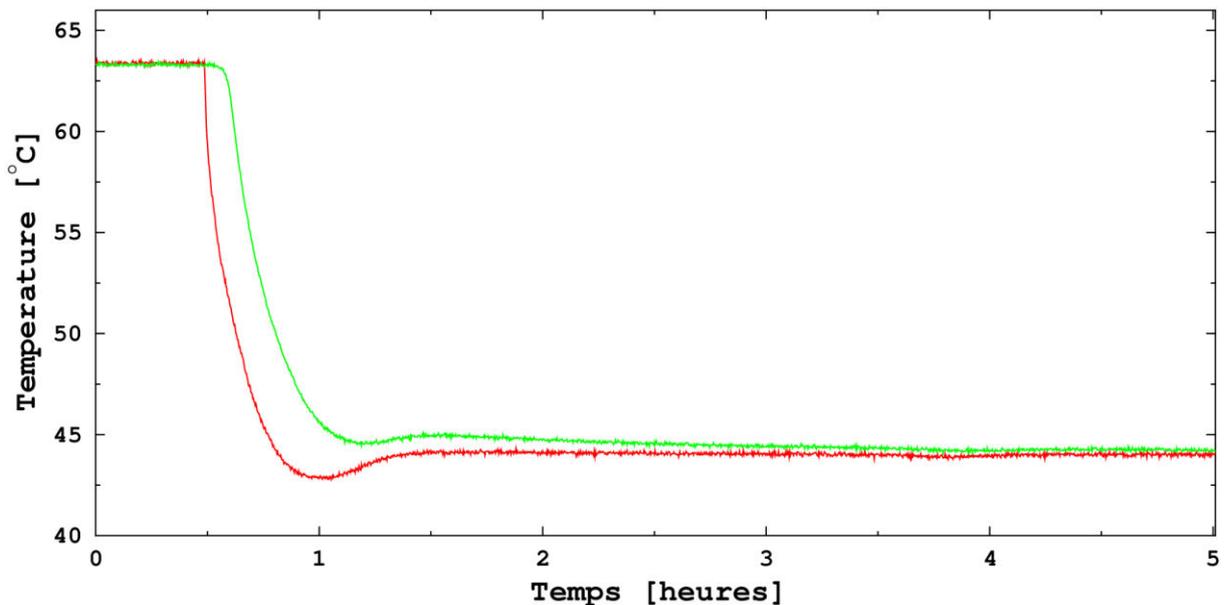


Figure IV-39 : Températures d’entrée et de sortie de la cuve en position verticale lors d’un déstockage rapide. Débit = 490 l.h⁻¹

La figure IV-40 affiche l’énergie déstockée et la puissance fournie à la cuve. La valeur de puissance est affichée avec un signe positif, mais contrairement à la phase de stockage où il était question de puissance de chauffe, il s’agit ici, durant les phases de déstockage, de puissance de refroidissement. C’est pourquoi l’énergie en bleu, décroît de 100 %, lorsque le stockage est complet, à 0 % lorsque toute l’énergie a été déstockée.

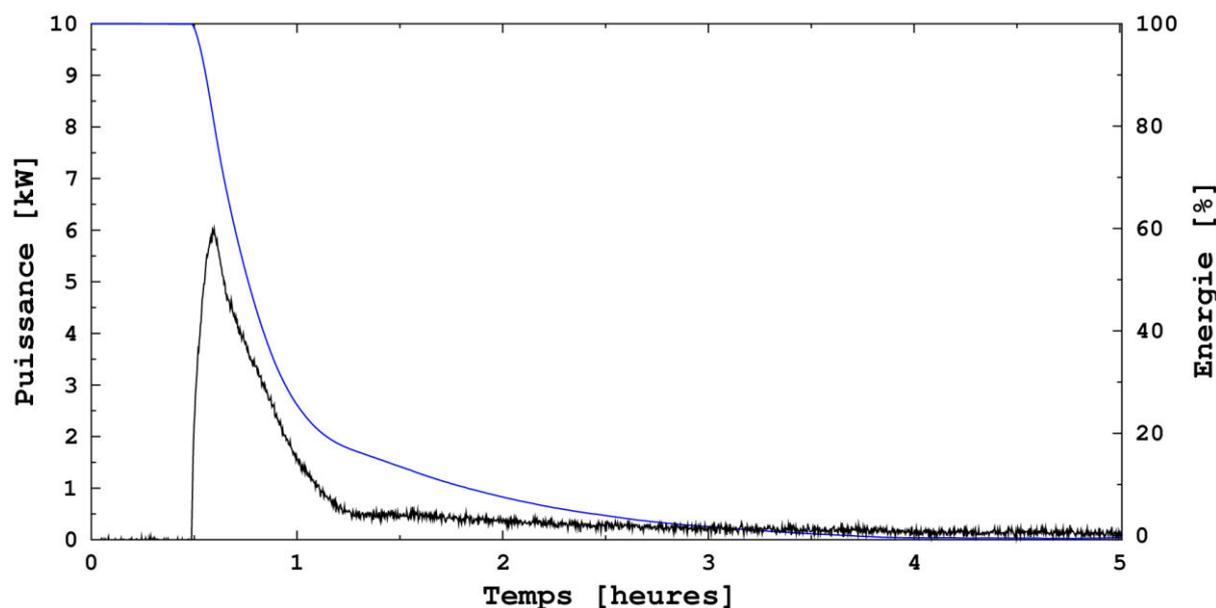


Figure IV-40 : Energie et puissance lors d’un déstockage rapide en position verticale. Débit = 490 l.h⁻¹

Comme au stockage, il est possible d’observer un pic de puissance, cette fois, de refroidissement. En parallèle, l’énergie au sein de la cuve décroît fortement. S’ensuit une décroissance puis une phase de stabilisation de la puissance pour tendre vers le régime permanent où la quantité d’énergie diminue progressivement jusqu’à atteindre l’épuisement complet du stock.

Le tableau IV-4 présente la synthèse des résultats de ce stockage rapide sur la cuve en position verticale. Sur l’expérience, 2,6 kWh d’énergie ont été récupérés pour des pertes thermiques s’élevant à 0,3 kWh, soit un rendement de l’ordre de 90 %.

Tableau IV-4 : Synthèse des résultats d’un déstockage rapide avec la cuve en position verticale

Température d’entrée en début de déstockage (°C)	63,1
Température de sortie en fin de déstockage (°C)	44,0
Débit (l.h ⁻¹)	490
Energie récupérée par le fluide caloporteur durant l’essai (kWh)	2,6
Energie perdue durant l’essai (kWh)	0,3
$\tau_{95\%}$ (h)	2,4
η (%)	90

- *Déstockage « lent »*

La figure IV-41 présente un essai de déstockage lent avec la cuve en position verticale. La température finale imposée est de 40,8 °C et le débit de 94 l.h⁻¹. Avec un débit aussi faible dans l’installation, il faudra pratiquement une heure pour renouveler complètement le fluide caloporteur au sein de la cuve.

L’utilisation de débits aussi faibles permet de mettre en avant le phénomène de changement de phase avec l’apparition sur le graphe de température d’un palier marqué au niveau de la température de sortie. Ce palier apparaît entre 53 et 55 °C et correspond bien à la température de cristallisation relevée dans le Chapitre III lors de la caractérisation de ce matériau.

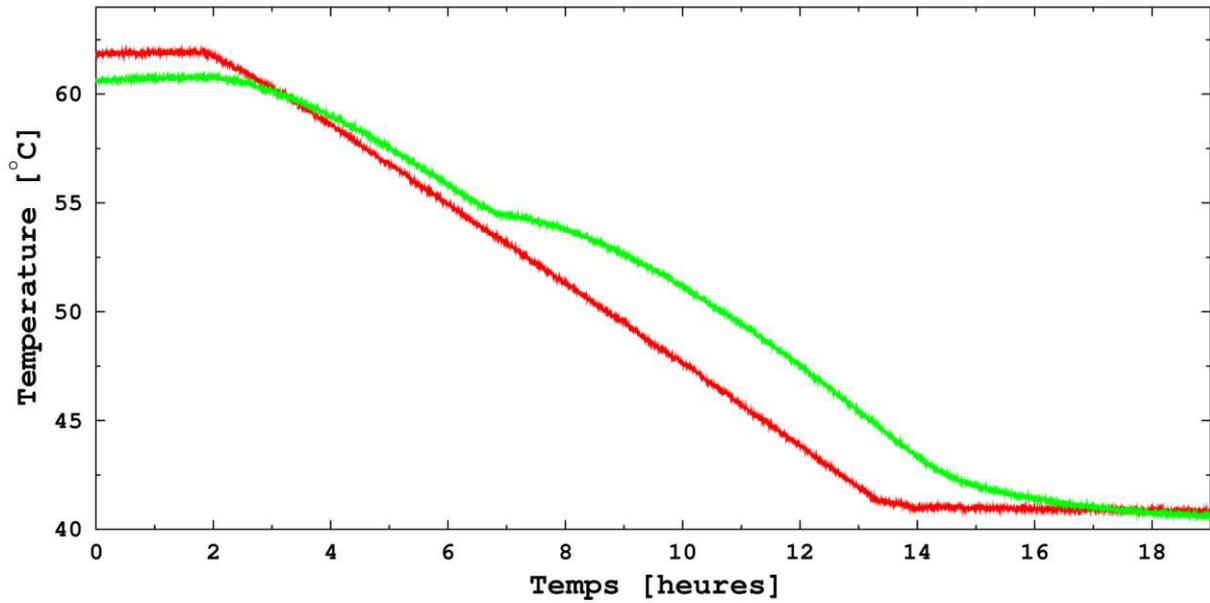


Figure IV-41 : Températures d'entrée et de sortie de la cuve en position horizontale lors d'un déstockage lent. Débit = 94 l.h^{-1}

La figure IV-42 montre l'évolution de l'énergie et de la puissance relatives à l'essai réalisé et présenté ici. Sur le graphe de puissance, la contribution de la phase latente est bien visible entre sept heures et quatorze heures avec une nette augmentation de la puissance de refroidissement qui passe de 0,1 à 0,4 kW.

Durant cet essai, 4,0 kWh d'énergie ont été déstockés et 1,3 kWh ont été perdus (tableau IV-5). Au final, l'énergie récupérée s'élève à 2,7 kWh. Cet essai affiche donc un rendement de l'ordre de 68 %.

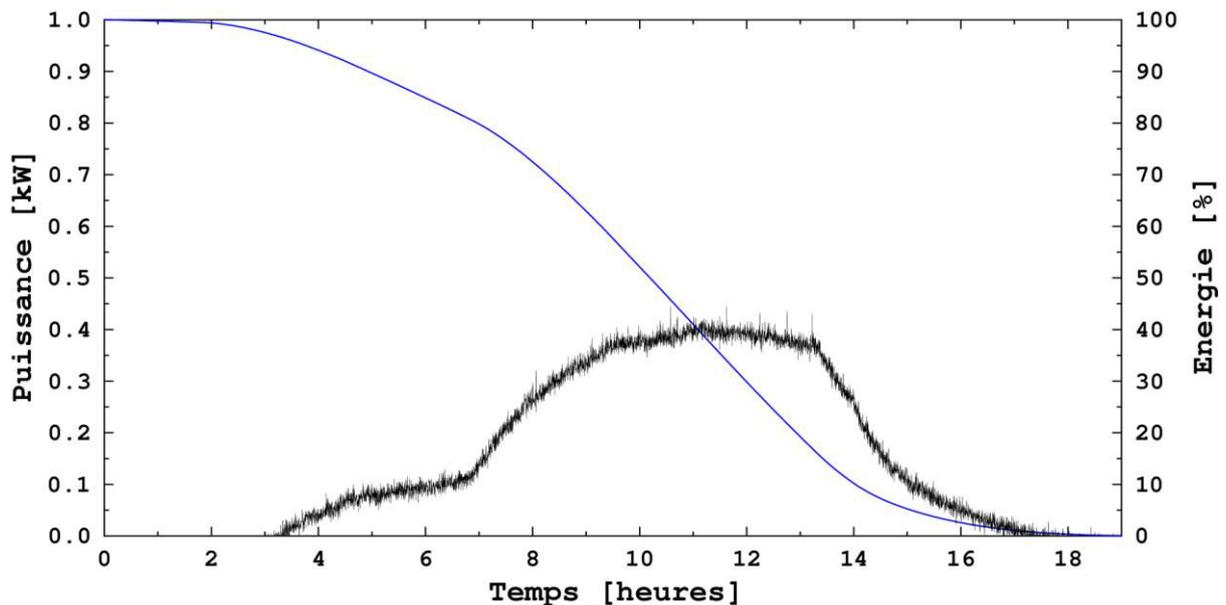


Figure IV-42 : Courbes d'énergie et de puissance lors d'un déstockage lent en position verticale. Débit = 94 l.h^{-1}

Tableau IV-5 : Synthèse des résultats d’un déstockage lent avec la cuve en position verticale

Température d’entrée en début de déstockage (°C)	62,1
Température d’entrée en fin de déstockage (°C)	40,8
Débit (l.h ⁻¹)	94
Energie récupérée par le fluide caloporteur durant l’essai (kWh)	2,7
Energie perdue durant l’essai (kWh)	1,3
$\tau_{95\%}$ (h)	13,1
η (%)	68

Les essais au stockage et au déstockage sur la cuve en position verticale soulignent l’importance d’une bonne isolation de la cuve afin d’optimiser le rendement des essais. En effet, les essais de déstockage affichent un rendement supérieur aux essais de stockage, car les températures sont, en moyenne, plus faibles et donc les pertes thermiques sont moins importantes.

2.3.b) Influence du débit de fluide caloporteur au stockage

L’influence du débit de fluide caloporteur a été étudiée dans ce paragraphe. L’évolution de la température de sortie pour deux expériences de stockage réalisées avec deux débits différents est présentée figure IV-43. Ces expériences ont été réalisées avec des profils de température en entrée de cuve similaires (courbe rouge). La courbe verte présente la température de sortie pour un débit de fluide caloporteur égal à 626 l.h⁻¹ (essai 1) alors que la courbe bleue a été établie avec un débit égal à 353 l.h⁻¹ (essai 2).

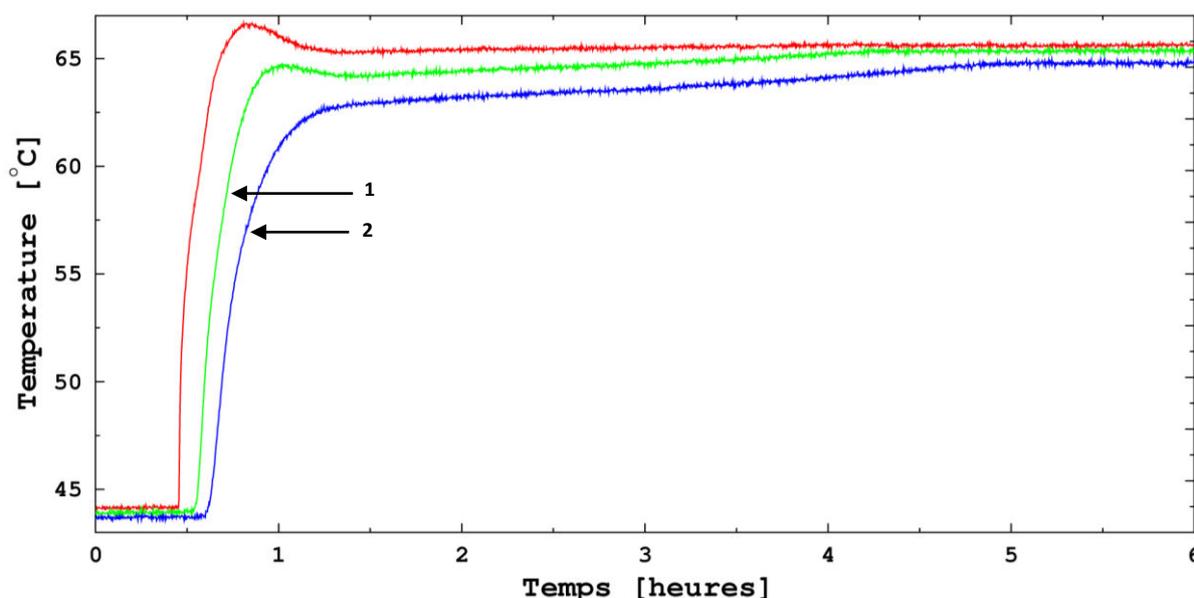


Figure IV-43 : Influence du débit sur la température de sortie avec la cuve en position verticale. Débits : (1) : 626 l.h⁻¹. (2) : 353 l.h⁻¹

Au début du processus de chauffe, la température de sortie est plus vite modifiée lorsque le débit est plus grand. Ceci est induit par le temps de passage du fluide caloporteur à l’intérieur de la cuve qui est plus faible. En outre, la température de sortie de cuve dans le cas du plus fort débit (courbe 1) atteint plus rapidement sa valeur finale que celle correspondant au débit le plus faible (courbe 2) et dénote donc un stockage d’énergie plus rapide. Il est également possible de remarquer que la température du palier diminue légèrement lorsque le débit diminue. Ceci est la conséquence d’un temps de contact plus long entre le fluide caloporteur et les nodules.

La différence entre la température à l’entrée et à la sortie de la cuve à la fin du stockage est plus importante lorsque le débit est plus faible. Ce phénomène est dû aux pertes thermiques au niveau de

la cuve de stockage. Le calcul des pertes peut se faire connaissant le débit et la différence de température entre l’entrée et la sortie de cuve comme cela est défini dans l’équation IV-13. A puissance thermique perdue identique, plus le débit dans l’installation est important, plus l’écart de température entre l’entrée et la sortie de la cuve, en régime permanent, est faible.

Sur la figure IV-44, les courbes correspondant à la puissance absorbée par la cuve ainsi que le pourcentage d’énergie stockée pour les deux cas précédents ont été tracées. De plus, toutes les données expérimentales sont recensées dans le tableau IV-6 afin de compléter les informations présentes sur les figures IV-43 et IV-44.

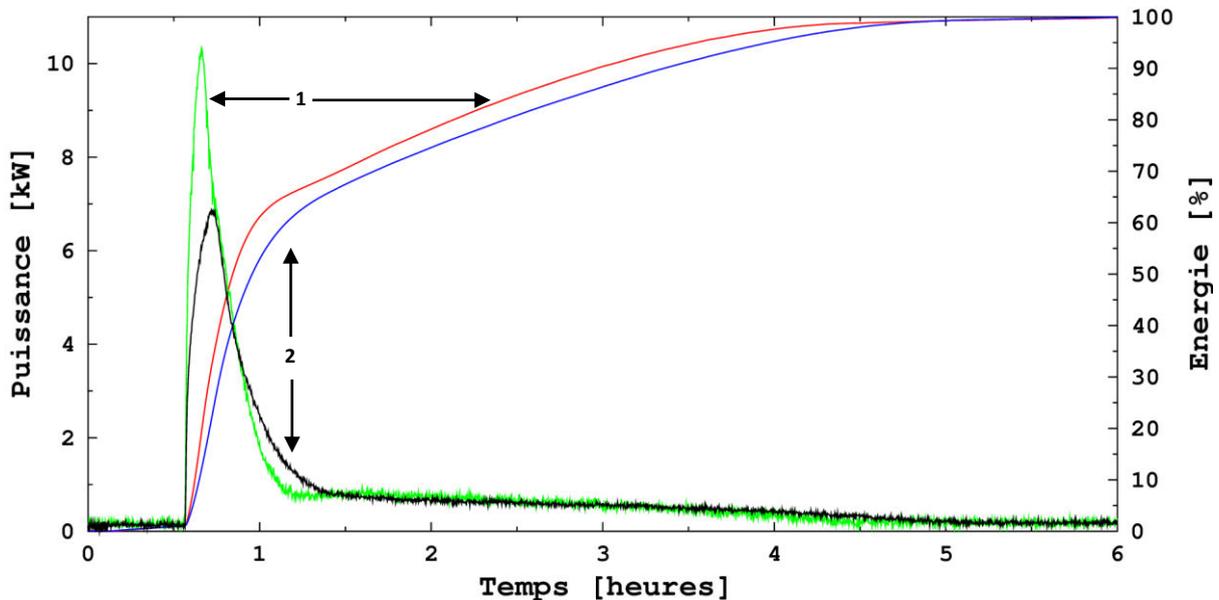


Figure IV-44 : Influence du débit sur l'énergie et la puissance avec la cuve en position verticale. Débits : (1) : 626 l.h⁻¹. (2) : 353 l.h⁻¹

Les résultats montrent que plus le débit est élevé, plus la puissance de stockage est élevée et donc plus la durée de stockage est faible. Ceci est vrai car la quantité d'énergie totale stockée au sein de la cuve est théoriquement identique pour les deux essais. Si l'énergie stockée apparaît légèrement supérieure sur le premier essai, 4,2 kWh pour le cas 1 et 4,1 kWh pour le cas 2, c'est que la température de sortie de cuve diffère quelque peu à cause des pertes thermiques. Ainsi, dans l'expérience 1, il faut 3,0 heures pour stocker 95 % de l'énergie totale tandis qu'il faut 3,5 heures dans l'expérience 2. Cette réduction du temps de stockage est faible malgré un débit pratiquement deux fois supérieur et illustre donc que cette diminution est limitée par la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP. Enfin, la durée d'expérience étant plus courte lorsque le débit est le plus important, les pertes thermiques sont plus faibles et donc le rendement est augmenté. Celui-ci affiche 84 % pour l'essai 1 contre 82 % pour l'essai 2.

Tableau IV-6 : Synthèse des essais sur l'influence des débits avec la cuve en position verticale

Essai	1	2
Température d'entrée en début de stockage (°C)	43,8	
Température d'entrée en fin de stockage (°C)	65,8	
Débit (l.h ⁻¹)	626	353
Energie stockée durant l'essai (kWh)	4,2	4,1
Energie perdue durant l'essai (kWh)	0,8	0,9
$\tau_{95\%}$ (h)	3,0	3,5
η (%)	84	82

2.3.c) Influence de la température d'entrée du fluide caloporteur au stockage

Afin de quantifier l'influence de la température d'entrée sur le comportement thermique du système de stockage, deux essais ont été réalisés avec un même débit (288 l.h^{-1}) mais des températures d'entrée différentes (figure IV-45). L'essai 1 a été réalisé avec une température finale de $72,7^\circ\text{C}$ contre $67,9^\circ\text{C}$ pour l'essai 2.

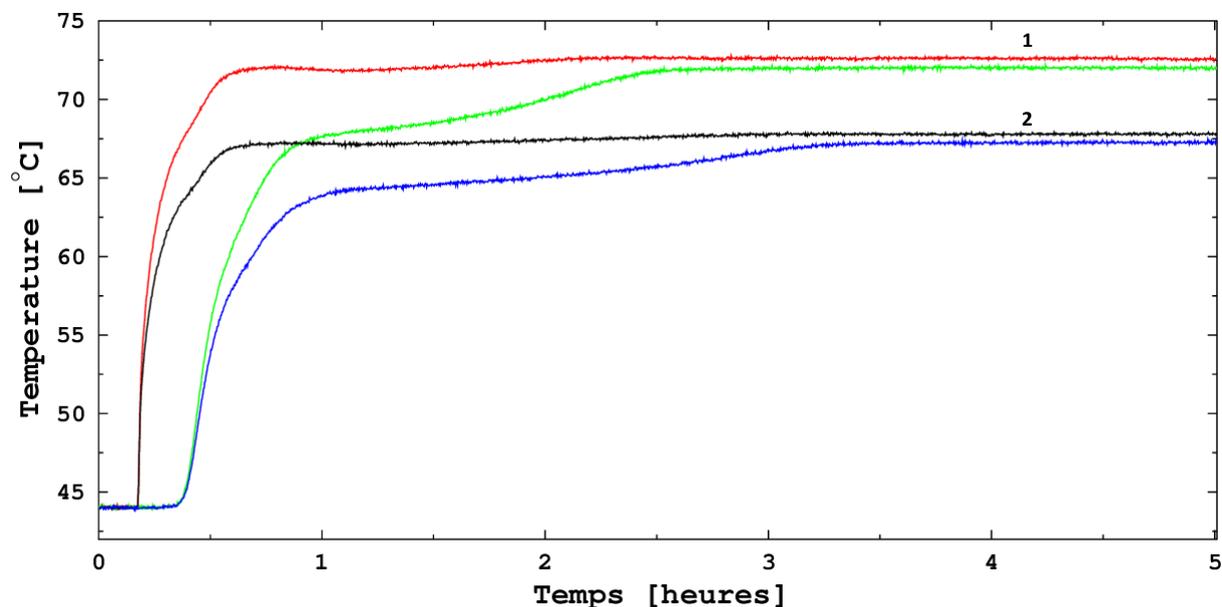


Figure IV-45 : Influence de la température finale sur la température de sortie avec la cuve en position verticale. Débit = 288 l.h^{-1}

Cette figure souligne le fait que plus la température d'entrée est élevée et plus la température de sortie atteint rapidement sa température finale et son régime permanent. Le stockage est donc effectué plus rapidement.

La puissance fournie à la cuve et l'énergie qui y est stockée au cours de cet essai, sur l'influence de la température d'entrée du fluide caloporteur, sont visibles sur la figure IV-46. Tous les résultats sont recensés dans le tableau IV-7.

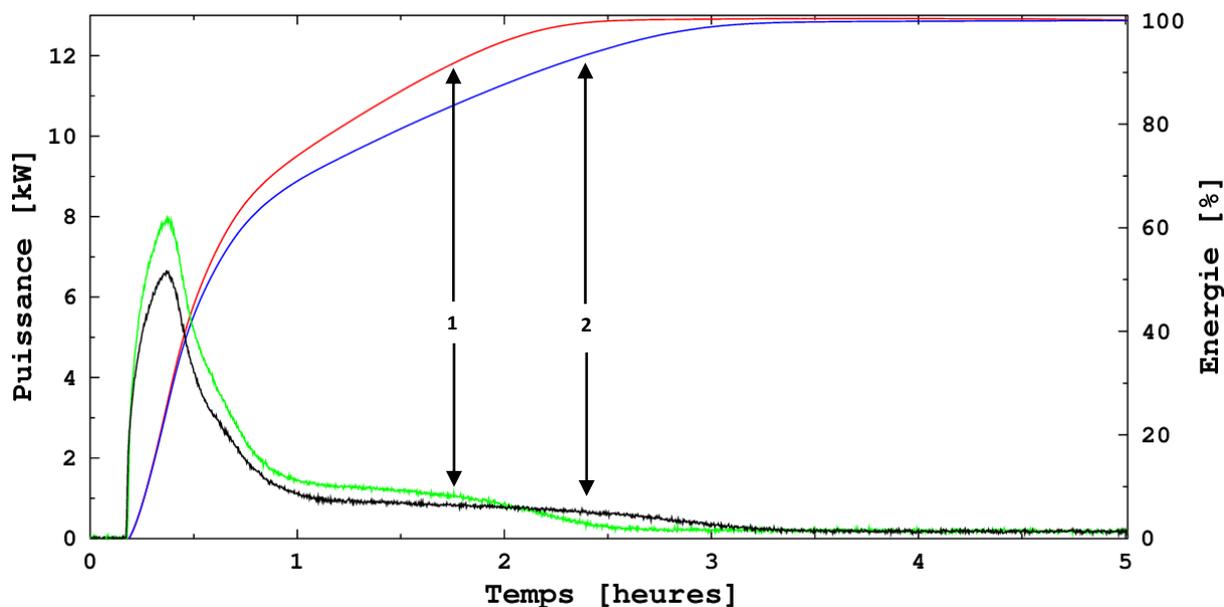


Figure IV-46 : Influence de la température finale sur l'énergie et la puissance avec la cuve en position verticale. Débit = 288 l.h^{-1}

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Le stockage s’effectue d’autant plus rapidement que la température finale est élevée. En effet, pour l’essai effectué avec une température finale de 72,7 °C, le temps mis pour stocker 95 % de l’énergie est de 1,9 heure. Pour l’essai dont la température finale est de 67,9 °C, le temps nécessaire est de 2,5 heures. Cette réduction du temps de stockage permet de minimiser les pertes thermiques et donc d’augmenter le rendement global de l’installation, passant de 85 à 89 %.

Les évolutions des puissances offrent également des différences notables selon la température d’entrée. En effet, en comparant les cas 1 et 2, l’appel de puissance est plus important dans le cas 1 où la température finale est la plus haute. De plus, le palier de puissance lié au changement de phase est plus court mais aussi plus élevé sur l’essai où la température finale est la plus élevée. Sur la courbe dont la température finale est de 72,7 °C, ce palier dure environ 1 heure et se situe à une puissance avoisinant 1,5 kW, tandis que sur la courbe dont la température finale est de 67,9 °C, le palier dure environ 1,5 heure à une puissance avoisinant 1 kW.

Tableau IV-7 : Synthèse des essais sur l’influence de la température d’entrée avec la cuve en position verticale

Essai	1	2
Température d’entrée en début de stockage (°C)	44,7 °C	
Température d’entrée en fin de stockage (°C)	72,7	67,9
Débit (l.h ⁻¹)	288	
Energie stockée durant l’essai (kWh)	5,0	4,4
Energie perdue durant l’essai (kWh)	0,6	0,8
$\tau_{95\%}$ (h)	1,9	2,5
η (%)	89	85

2.4 Influence de l’orientation de la cuve

Un système de basculement à roue et vis sans fin intégré au design initial du banc d’essai a permis d’orienter la cuve dans la position horizontale. Il a fallu ensuite, avant de remplir l’installation avec le fluide caloporteur (eau), raccorder les diffuseurs horizontaux à l’ensemble du circuit hydraulique. Cette étape est primordiale afin de conserver un écoulement vertical dans la cuve et ainsi respecter la stratification thermique du fluide.

Comme pour la position verticale, des essais de stockage et de déstockage selon deux vitesses ont été réalisés. Une vitesse « rapide » où la température finale est brutalement imposée en entrée de cuve et une vitesse « lente » où la température finale est atteinte avec une rampe de 2 °C.h⁻¹. Enfin, une comparaison au stockage avec différents débits et différentes températures finales permettra d’observer l’influence du débit et de la température finale sur les performances du stockage. Ces différents essais sont présentés en annexe IV-1. Cependant, un comparatif entre les deux positions est présenté dans le paragraphe suivant.

Les figures IV-47 et IV-48 ainsi que le tableau IV-8 affichent les résultats comparant un stockage avec la cuve en position verticale et un stockage avec la cuve en position horizontale et utilisant les mêmes paramètres de fonctionnement. Pour les deux essais, le débit est fixé à 515 l.h⁻¹ et la température d’entrée est fixée à 65,6 °C. La seule différence réside dans la température initiale de l’expérience mais celle-ci n’a que très peu d’influence sur les conclusions finales et n’impacte que la quantité d’énergie stockée au cours de l’essai.

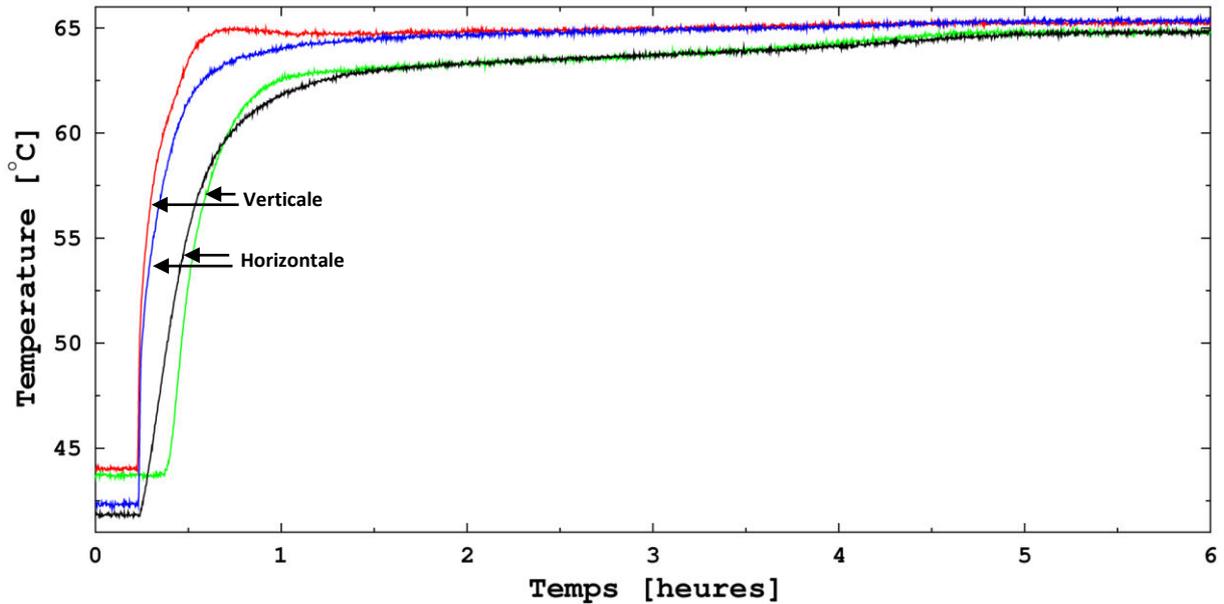


Figure IV-47 : Comparaison d'un stockage en position verticale et horizontale. Débit = 515 l.h⁻¹

Sur cette figure, la température de sortie de la cuve en position horizontale augmente, dans un premier temps, plus rapidement que celle de la cuve en position verticale. Ceci est dû à un temps de passage du fluide caloporteur dans la cuve plus court, directement induit par la différence de hauteur à traverser. En effet, en position horizontale, le fluide caloporteur n'a que le diamètre de la cuve à traverser pour passer du diffuseur d'entrée au diffuseur de sortie où sont positionnés les thermocouples, soit environ 400 mm. En position verticale, le fluide caloporteur doit traverser toute la cuve sur la longueur, ce qui représente environ 800 mm, soit le double de distance à parcourir. Il est également possible de remarquer que le palier de température, lié au changement de phase du matériau, se maintient à la même température quelle que soit la position de la cuve. De plus, la différence entre la température d'entrée et de sortie de cuve en fin d'expérience est exactement la même que la cuve soit en position verticale ou horizontale.

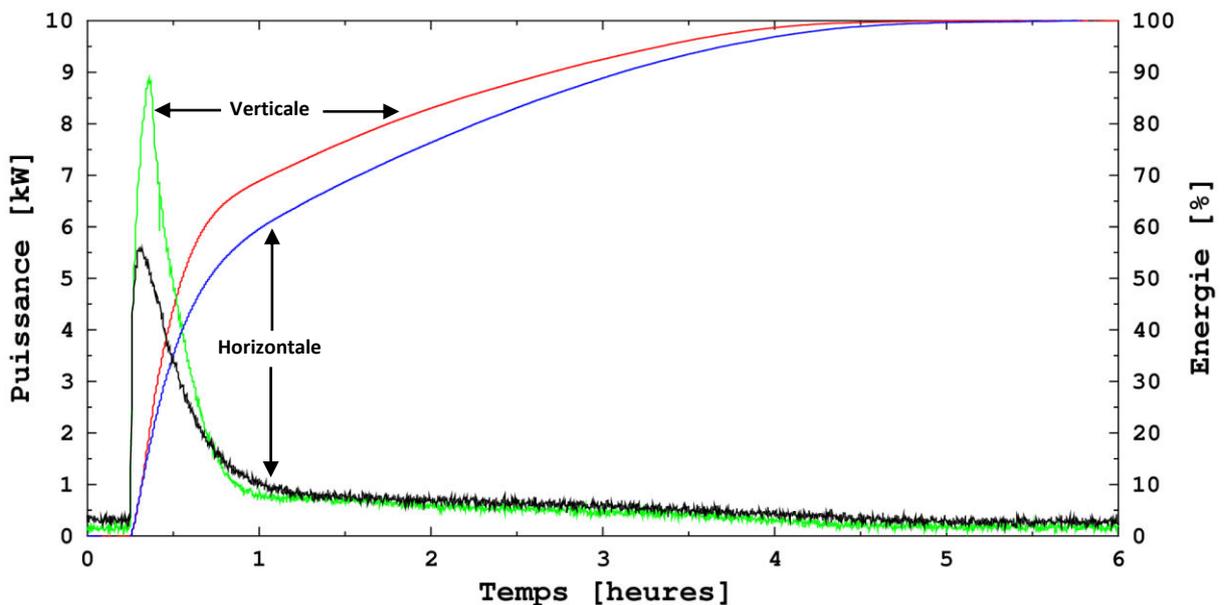


Figure IV-48 : Comparaison en énergie et en puissance d'un stockage en position verticale et horizontale. Débit = 515 l.h⁻¹

L’appel de puissance lors de l’augmentation de température est plus important en position verticale, avec 8,8 kW, qu’en position horizontale, avec 5,6 kW. D’après la définition de la puissance qui a été énoncée précédemment (Eq. IV-18), ceci est l’effet direct du constat qui vient d’être établi concernant les températures d’entrée et de sortie de cuve. Plus l’écart entre les températures d’entrée et de sortie de cuve est important et plus la puissance est importante. Par ailleurs, les paliers de puissance lors du processus de changement de phase sont sensiblement identiques et les temps de stockage sont pratiquement égaux. En effet, le temps nécessaire pour atteindre 95 % du stockage est de 3,1 heures pour la cuve en position verticale contre 3,2 heures pour la cuve en position horizontale. Les pertes thermiques sont donc égales entre ces deux expériences. Le rendement final apparaît légèrement supérieur pour la cuve en position horizontale (77 %) car l’énergie stockée est supérieure. Les deux expériences auraient affiché le même rendement si elles avaient été effectuées avec les mêmes températures d’entrée initiales et finales.

Tableau IV-8 : Comparaison d’un stockage avec la cuve en position verticale et horizontale

Position	Verticale	Horizontale
Température d’entrée en début de stockage (°C)	44,1	42,4
Température d’entrée en fin de stockage (°C)	65,6	
Débit (l.h ⁻¹)	515	
Energie stockée durant l’expérience (kWh)	4,2	4,3
Energie perdue durant l’expérience (kWh)	1,3	1,3
$\tau_{95\%}$ (h)	3,1	3,2
η (%)	76	77

Il vient d’être démontré qu’avec la mise en place de diffuseurs horizontaux et verticaux pensés et intégrés de façon adéquate, les performances au stockage sont identiques pour la cuve en position verticale ou horizontale. Cette conclusion est en accord avec les travaux de Bédécarrats et permet donc d’envisager l’intégration de cuves de stockage dans des procédés industriels, en position horizontale ou verticale selon l’encombrement et la disposition souhaités à partir du moment où l’écoulement dans la cuve est bien vertical [Bédécarrats, 1993].

2.5. Synthèse des résultats sur la cuve de stockage

Les résultats expérimentaux au stockage et au déstockage sur la cuve dans les positions verticale et horizontale viennent d’être analysés. Ces essais ont été réalisés en respectant la stratification thermique naturelle du fluide correspondant à un écoulement piston, à savoir un sens de circulation du fluide caloporteur de haut en bas dans le cas d’une chauffe et une circulation de bas en haut dans le cas d’un refroidissement.

La faible quantité de MCP au sein de la cuve ainsi que sa relative faible variation d’enthalpie de changement d’état, font que la visualisation du phénomène de changement de phase est difficile sur des essais classiques où la température finale est directement imposée à l’entrée de la cuve. C’est pourquoi des essais qui ont été qualifiés de « lents » ont été présentés afin de bien visualiser le processus de changement d’état.

Que ce soit en position verticale ou horizontale, le palier de température symbolisant le changement de phase est plus marqué au déstockage qu’au stockage. Ceci est la conséquence directe de l’évolution de l’enthalpie du matériau au moment du changement de phase. En effet, comme cela est visible sur le profil enthalpique de l’acide stéarique de grade industriel, caractérisé selon la méthode STEP

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

(partie 1.1. du Chapitre III), l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température est plus faible au début de la fusion qu'au début de la cristallisation.

Les essais ont montré que les temps de stockage et de déstockage diminuent lorsque le débit ou lorsque la température finale augmente. Ceci est vrai aussi bien sur la cuve en position verticale que sur la cuve en position horizontale. Cependant, il faut noter que cette diminution n'est pas proportionnelle au débit ou à l'écart entre la température de fusion et la température finale, car elle est limitée par la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP.

Dans notre dispositif expérimental, l'isolation n'est pas optimale. Aussi, la durée de l'expérience est un paramètre primordial sur le rendement du stockage/déstockage de notre dispositif. Plus celui-ci sera rapide, plus les pertes thermiques seront faibles et donc, par conséquent, plus le rendement sera important.

Enfin, la comparaison d'un stockage sur la cuve en position verticale et horizontale avec les mêmes paramètres de fonctionnement a montré que les performances du stockage étaient identiques, tant que l'écoulement vertical est respecté, et rend donc envisageable l'utilisation de l'une ou l'autre position selon l'espace disponible.

3- Expérimentations réalisées sur le système de stockage thermique dédié à la gamme 120-155 °C

3.1. Mise en place expérimentale et instrumentation de l'échangeur multitubulaire

Contrairement à la cuve de stockage, l'instrumentation de l'échangeur multitubulaire n'a pas nécessité la réalisation de support annexe.

Dans un premier temps, la partie tubulaire a été séparée de la partie calandre et il a été constaté que les thermocouples pourraient directement être fixés sur les tubes à l'aide de colliers de serrage en acier, permettant la mesure de la température du MCP (figure IV-49).



Figure IV-49 : Partie tubulaire de l'échangeur

Des colliers de serrage ont été placés à chaque extrémité de l'échangeur (haut, bas, gauche et droite) ainsi qu'au centre, sur trois strates, afin d'analyser le comportement thermique du MCP au sein de la calandre (figure IV-50 (a)). Les strates 1, 2 et 3 sont respectivement localisées tout au bout de l'échangeur, en son centre et à sa base, proche de l'entrée et de la sortie du fluide caloporteur. Sur chaque strate, cinq thermocouples ont été fixés (figure IV-50 (b)) et sont référencés selon leur positionnement. L'acronyme TC sert d'abréviation pour le mot thermocouple et la lettre qui suit sert à les localiser avec, h pour haut, b pour bas, d pour droite, c pour centre et g pour gauche. Dans toute la suite de ce chapitre, l'emplacement des thermocouples sera ainsi exprimé, en nommant tout d'abord le numéro de strate puis ensuite son emplacement sur celle-ci. Par exemple, le thermocouple TC2c sera localisé au centre de la strate 2.

Sont également présentés sur la figure IV-50 (b) les collecteurs haut et bas par où circule le fluide caloporteur. Le plan de symétrie de l'échangeur est également précisé.

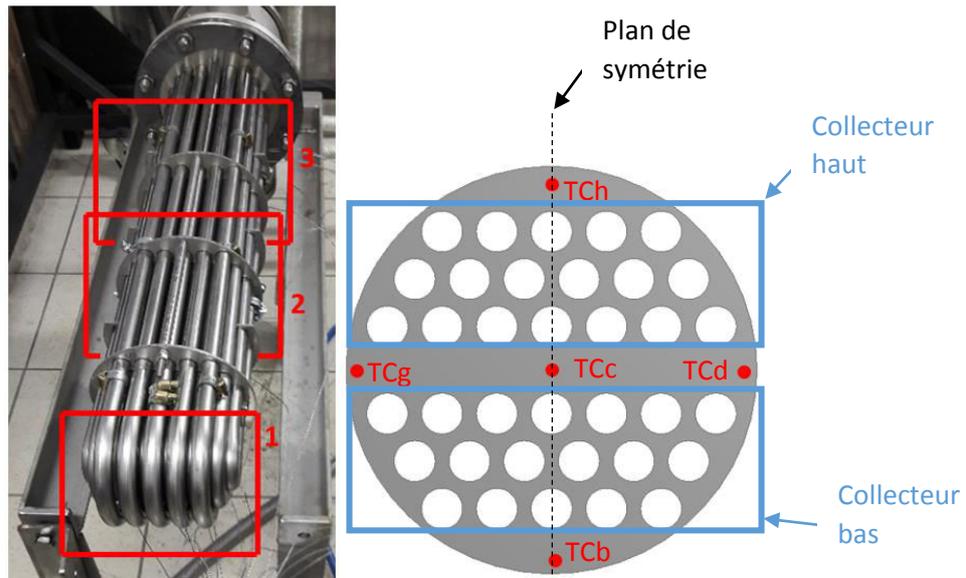


Figure IV-50 : Instrumentation de l'échangeur. Gauche (a) : emplacement des strates. Droite (b) : emplacement des thermocouples

Une fois les thermocouples fixés, la partie tubulaire et la calandre ont pu à nouveau être solidarisées pour former l'échangeur, puis le MCP y a été introduit pour complètement immerger les tubes et remplir l'échangeur (figure IV-51). La masse volumique solide de l'acide sébacique étant plus importante que sa masse volumique liquide, le choix a été fait de remplir l'échangeur en phase liquide afin d'optimiser la quantité de MCP présent au sein de l'échangeur. C'est donc une quantité de 8,97 kg d'acide sébacique qui est utilisée pour les essais de stockage et de déstockage sur l'échangeur multitubulaire.

Il est important de noter que, contrairement à la cuve de stockage, le circuit du fluide caloporteur n'a pas pu être instrumenté. De ce fait, les températures d'entrée et de sortie de l'échangeur seront directement récupérées via, respectivement, les températures de sortie et d'entrée du thermorégulateur.

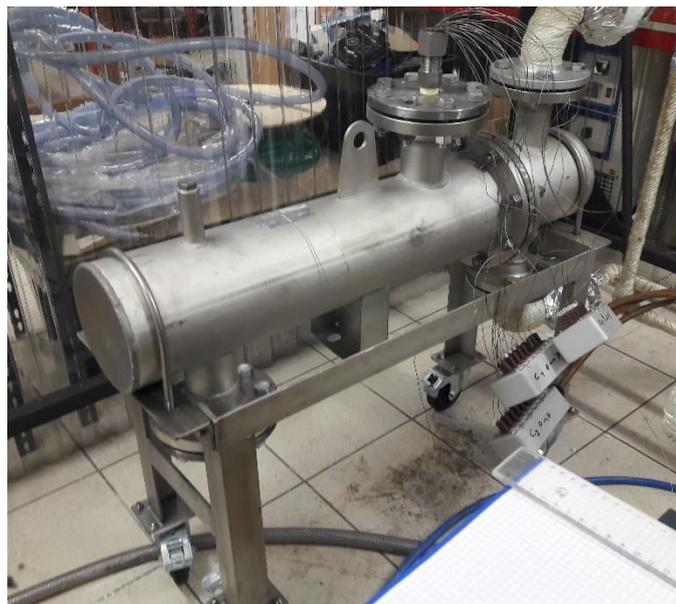


Figure IV-51 : Echangeur multitubulaire instrumenté

3.2. Description détaillée des phases de stockage et de déstockage sur l’échangeur multitubulaire

3.2.a) Evolutions des températures de l’échangeur lors d’un stockage

Dans les essais qui suivent, le fluide caloporteur circule dans l’échangeur en entrant par le collecteur haut et sort par le collecteur bas. L’échangeur étant composé d’une seule chicane, le fluide caloporteur opère juste un passage dans chaque tube de l’échangeur.

La figure IV-52 montre l’évolution de la température du fluide caloporteur à l’entrée et à la sortie de l’échangeur ainsi que les températures fournies par des thermocouples placés à différents endroits dans le MCP durant un stockage pour un débit massique du fluide caloporteur de 1750 kg.h^{-1} , une température initiale de 110 °C et une température finale de 150 °C . Pour éviter de surcharger le graphe, le choix a été fait de ne pas présenter les thermocouples droits, qui, par symétrie plane (figure IV- 50 (b)), présentent la même évolution que les thermocouples placés sur la partie gauche comme cela est visible sur la figure IV-52.

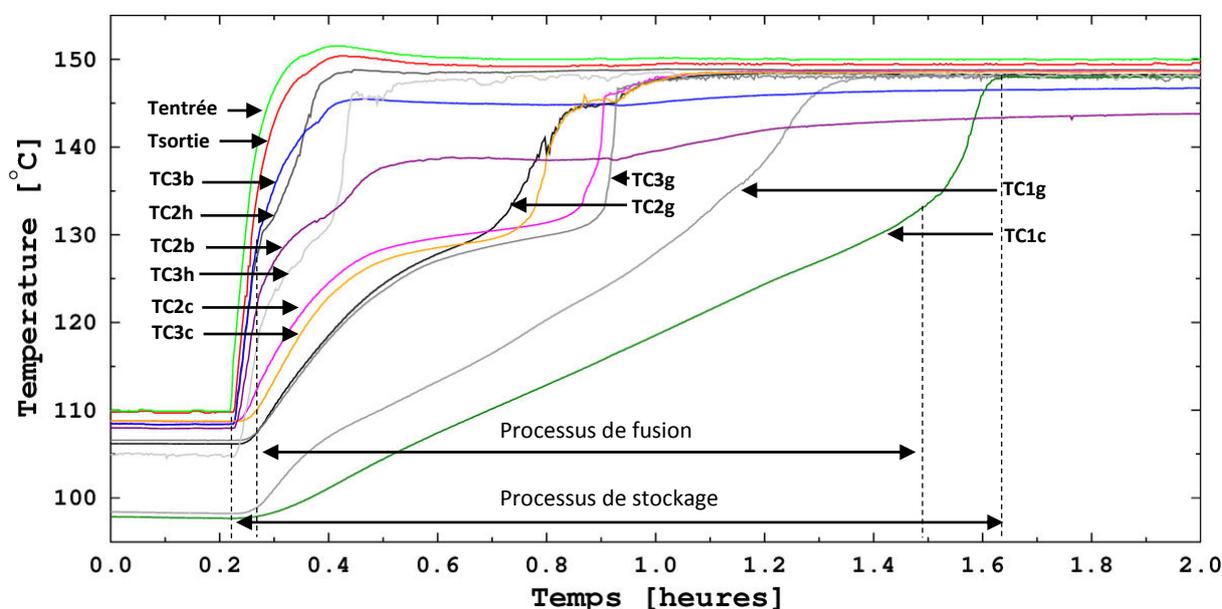


Figure IV-52 : Evolution des températures du MCP et du fluide caloporteur pour un débit massique de 1750 kg.h^{-1}

Il est possible de noter la présence marquée du palier de température, lié au changement de phase du matériau, pour les thermocouples TC2c, TC2g, TC3c et TC3g, i.e. pour les thermocouples placés sur la partie centrale et sur la partie gauche de l’échangeur. Ce palier s’effectue autour de 131 °C et correspond bien à la température de fusion de l’acide sébacique de grade industriel fourni par Arkema et mesurée dans la partie 2.1.b) du Chapitre III.

Pour les thermocouples fixés sur les parties hautes et basses de l’échangeur (TC3b, TC3h, TC2b et TC2h), ce palier isotherme est bien moins visible. Ces températures suivent fortement le profil de la température d’entrée de l’échangeur comme si les thermocouples étaient trop rapprochés des tubes dans lesquels circule le fluide caloporteur. Ces évolutions de températures étant directement dépendantes de l’emplacement de la tête du thermocouple, il est possible de penser que l’emplacement initialement choisi de ces thermocouples a pu être modifié lors de l’insertion de la calandre autour des tubes après la phase d’instrumentation, l’insertion des tubes dans la calandre étant une étape délicate.

De plus, pour les thermocouples placés dans la partie basse de l’échangeur (TC2b et TC3b), les températures finales sont loin d’atteindre la température finale des autres thermocouples car elles se stabilisent à une valeur bien en dessous des autres températures. Ceci souligne un défaut d’isolation de l’échangeur sur sa partie basse.

Enfin, une lente montée en température est observable pour les thermocouples TC1g et TC1c. Ces thermocouples sont localisés à l’extrémité de l’échangeur, après la chicane, et reçoivent, par conséquent, moins d’énergie que les thermocouples qui sont situés à proximité immédiate des tubes. Le comportement de ces deux thermocouples reflète les phénomènes physiques qui opèrent au sein de l’échangeur. En effet, au début de l’expérience lorsque le MCP est à l’état solide, sa faible conductivité thermique fait de lui un isolant et l’empêche de conduire la chaleur provenant des tubes, exposant ces deux thermocouples aux pertes thermiques avec l’extérieur, et justifiant la différence de température relevée avec le fluide caloporteur. A contrario, lorsque le MCP est totalement fondu au sein de la calandre, les phénomènes convectifs permettent une homogénéisation de la température globale au sein de la calandre et permettent à ces deux thermocouples d’atteindre le même niveau de température que les thermocouples placés au centre de l’échangeur, entre les tubes.

L’hypothèse est faite que le processus de fusion est terminé lorsque la température du thermocouple TC1c dépasse les 131 °C (figure IV-52). Le processus de stockage est lui supposé fini lorsque la température mesurée par le thermocouple TC1c atteint sa valeur finale. Ainsi, dans le cas présenté ici, la fusion est réalisée en 75 minutes (1,25 h) et le stockage complet est effectué en 85 minutes (1,4 h).

La figure IV-53 présente l’évolution des températures d’entrée et de sortie du fluide caloporteur ainsi que les températures du MCP sur la strate numéro 3 (figure IV-53) pour une température d’entrée finale de 150 °C et un débit de 850 kg.h⁻¹.

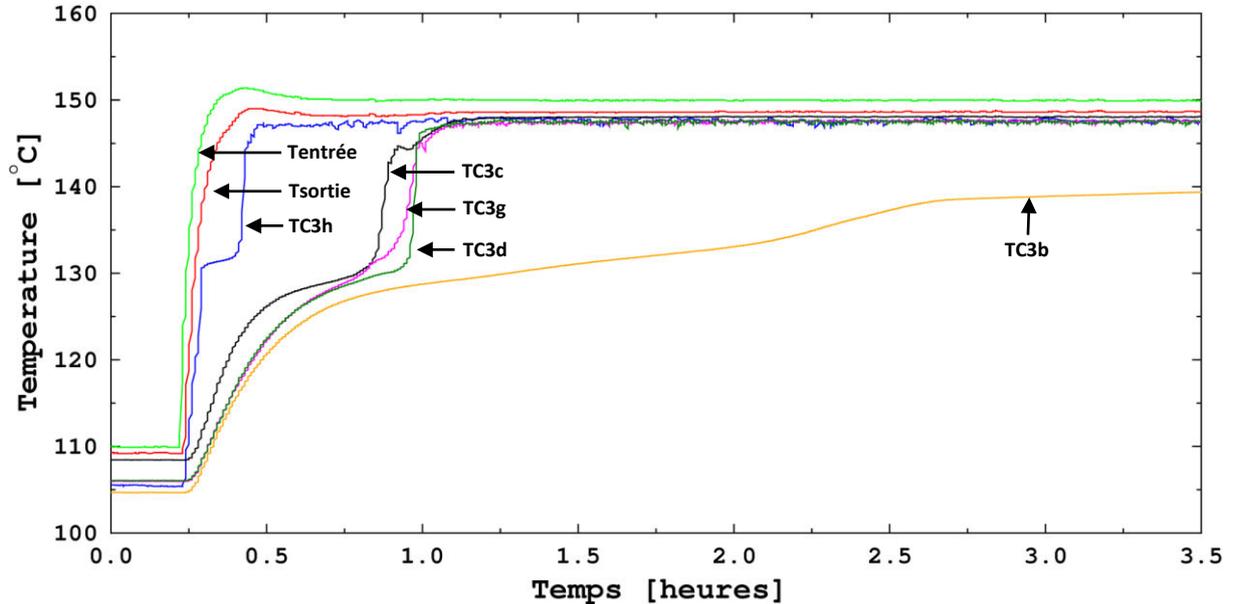


Figure IV-53 : Evolution des courbes de température de la strate numéro 3 pour un débit massique de 850 kg.h⁻¹

Comme sur l’essai précédent, il est possible de visualiser la présence des paliers isothermes aux alentours de 130 °C, sur les courbes dont le thermocouple est en contact avec le MCP, qui correspondent à la transformation de phase solide-liquide de l’acide sébacique.

En comparant l’évolution des thermocouples de la tranche centrale (TC3c), les thermocouples de droite (TC3d) et de gauche (TC3g) positionnés de part et d’autre de l’échangeur (figure IV-50) présentent pratiquement la même évolution. Notons également que l’augmentation précoce en

température du thermocouple central (TC3c), comparée aux thermocouples situés à gauche et à droite, est induite par son positionnement entre le faisceau de tubes aller et le faisceau de tubes retour qui lui fournissent un supplément énergétique.

Le thermocouple TC3h situé sur la partie haute semble être, au vu de l'évolution de température associée, à proximité immédiate des tubes.

L'évolution de la température du MCP situé en partie basse de l'échangeur et référencé par le thermocouple TC3b confirme le défaut d'isolation de l'échangeur dans sa partie inférieure.

3.2.b) Evolutions des températures de l'échangeur lors d'un stockage

Un exemple de déstockage sur l'échangeur est réalisé ci-dessous (figure IV-54) avec les mêmes conditions que le stockage présenté sur la figure IV-52 ci-dessus. Ainsi, le débit massique est de 1750 kg.h^{-1} , la température d'entrée initiale de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et la température d'entrée finale de $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

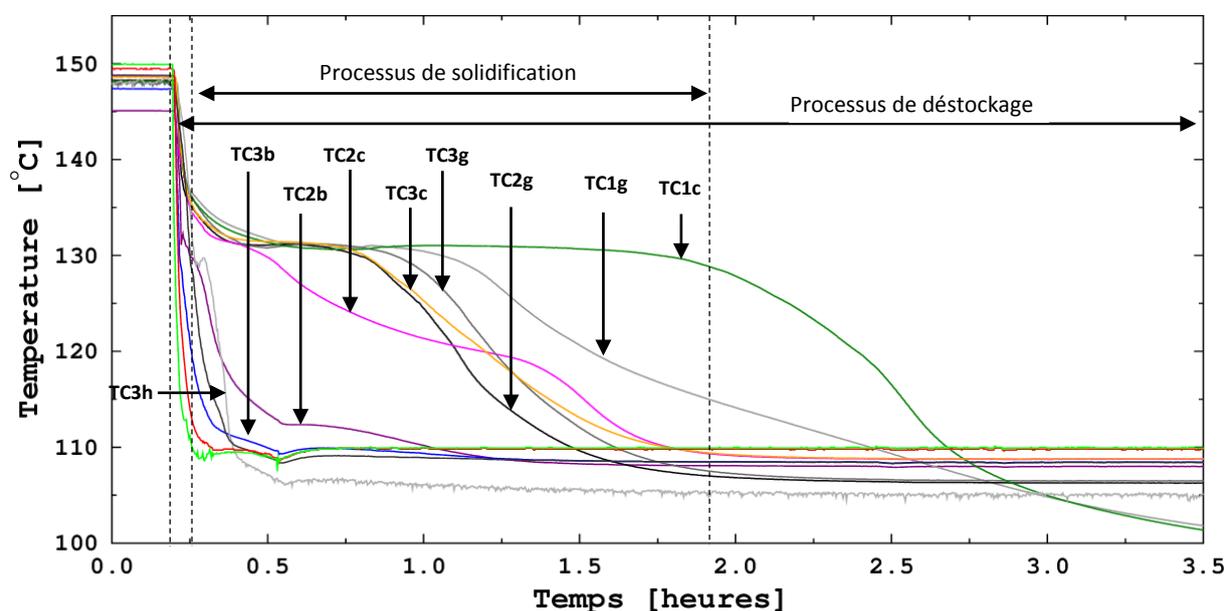


Figure IV-54 : Evolution des températures au déstockage pour l'échangeur tubulaire pour un débit massique de 1750 kg.h^{-1}

Durant la phase de déstockage de l'énergie, il est possible d'observer la présence d'un palier de température à $131 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondant au processus de cristallisation de l'acide sébacique. La présence du phénomène de surfusion est également visible sur la courbe de température délivrée par le thermocouple TC3h. En effet, la température descend sous la température de fusion (en dessous de $131 \text{ }^\circ\text{C}$) puis augmente subitement lors de la solidification (au-dessus de $131 \text{ }^\circ\text{C}$).

Notons que, dès l'amorce du refroidissement, la température d'entrée passe sous les différentes températures mesurées au sein du MCP. C'est le but de la phase de déstockage, qui va permettre au fluide caloporteur de récupérer l'énergie emmagasinée lors de la phase de stockage. Le fluide caloporteur froid entre donc dans l'échangeur multitubulaire puis va capter les calories qui y ont été préalablement stockées pour ressortir plus chaud. Le processus de solidification est supposé terminé lorsque la température du thermocouple TC1c est inférieure à $131 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ainsi, la phase de déstockage débute à 12 minutes (0,2 h) et le processus de solidification débute 3 minutes après (0,25 h). Ce processus va durer au total 100 minutes pour se terminer lorsque tout le MCP a cristallisé, après 115 minutes (1,9 h), et que la température du MCP passe sous les $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A la fin de l'expérience, après 3,5 heures, les températures mesurées au sein du MCP sont repassées sous

la température d'entrée de l'échangeur à cause des pertes thermiques, mais le déstockage n'est pas totalement terminé car les thermocouples TC1c et TC1g n'ont pas encore atteint leur température finale et donc le régime permanent.

La comparaison des processus de fusion et de cristallisation montre que la durée de la cristallisation atteint 1,65 heure contre 1,25 heure pour la fusion, soit une durée totale supérieure de 32 %. Les raisons principales résident dans la présence du phénomène de convection naturelle durant le processus de stockage qui favorise la fusion du matériau. A l'inverse, durant le déstockage, la création d'une couche solide autour des tubes lorsque le MCP commence à se solidifier, ralentit le phénomène de cristallisation.

L'analyse des températures fournies par les thermocouples ayant été effectuée, la validation des bilans énergétiques va maintenant être réalisée.

3.2.c) Bilans thermiques

Contrairement à la cuve de stockage, le circuit de fluide caloporteur dans l'échangeur n'a pas pu être instrumenté. Les valeurs de puissance seront donc directement celles fournies par le thermorégulateur.

Cette énergie doit être égale à la somme de la variation d'énergie interne de l'échangeur et de l'énergie perdue via les fuites thermiques.

L'énergie fournie par le thermorégulateur est directement liée à la puissance qu'il génère (Eq. IV-19) :

$$E_{fournie} = \int_{t_i}^{t_f} P_{thermorégulateur} \cdot dt \quad (Eq. IV-19)$$

Comme pour la cuve de stockage, la variation d'énergie interne de l'échangeur peut s'écrire comme la somme d'une énergie sensible (E_S) et d'une énergie latente (E_L), telles que définies précédemment dans les équations IV-12.1 et IV-12.2. La seule différence provient de l'absence de nodule au sein de l'échangeur et ne sera donc pas à prendre en compte dans l'équation.

Enfin, il est nécessaire de rajouter l'énergie liée aux pertes thermiques, qui seront déterminées selon la même méthode que pour la cuve, à savoir en établissant un régime permanent dans l'installation et en déterminant la quantité d'énergie nécessaire pour stabiliser les températures d'entrée et de sortie (figure IV-55). L'atteinte du régime permanent est une condition impérative dans la détermination des pertes thermiques car lorsque les températures d'entrée et de sortie sont stabilisées, la puissance fournie par le thermorégulateur sert seulement à combler les puissances induites par les pertes thermiques.

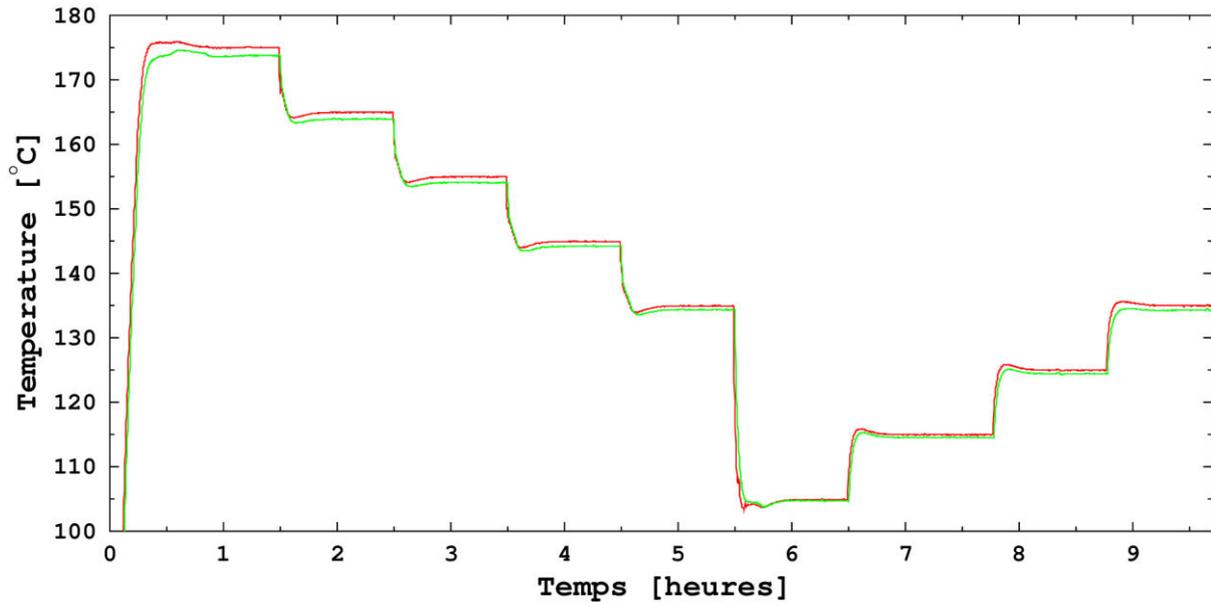


Figure IV-55 : Mise en place de régimes permanents selon différents niveaux de températures

Les puissances relevées à chaque niveau de température sont fournies par le thermorégulateur et sont recensées dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Puissance délivrée par le thermorégulateur en fonction de la température d’entrée

Température d’entrée imposée (°C)	Puissance délivrée par le thermorégulateur (kW)
175	1,85
165	1,68
155	1,56
145	1,43
135	1,28
125	1,12
115	0,95
105	0,83

Finalement, une régression linéaire avec un coefficient de détermination R^2 valant 0,998 permet d’exprimer la puissance perdue thermiquement en fonction de la température d’entrée de l’échangeur (Eq. IV-20) :

$$P_{pertes} = 0,0146.T_{entrée} - 0,7058 \quad (Eq. IV-20)$$

Il faut ensuite exprimer les pertes thermiques selon une énergie en intégrant l’équation IV-20 en fonction du temps (Eq. IV-21) :

$$E_{pertes} = \int_{t_i}^{t_f} (0,0146.T_{entrée}(t) - 0,7058).dt \quad (Eq. IV-21)$$

Ainsi, afin de boucler le bilan thermique, l’équation IV-22 doit être vérifiée :

$$\int_{t_i}^{t_f} P_{thermorégulateur}.dt = E_{pertes} + E_L + E_S \quad (Eq. IV-22)$$

L’étape suivante consiste en la vérification de ce bilan thermique. Il est réalisé sur la durée du processus de stockage présenté sur la figure IV-52 ci-dessus. Les principales données sont synthétisées dans le tableau IV-10.

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Tableau IV-10 : Bilan thermique au stockage sur l'échangeur multitubulaire

Variation d'enthalpie du fluide caloporteur (kWh)	E_L (kWh)	E_S (kWh)	Pertes (kWh)	$E_L + E_S + \text{Pertes}$ (kWh)
3,8	0,6	1,2	1,9	3,7

Au final, durant le processus de stockage qui dure environ 1,4 heure, le thermorégulateur a fourni 3,8 kWh d'énergie thermique, mais seulement 1,8 kWh a été stocké au sein de l'échangeur, le reste a été perdu via les fuites thermiques. Le rendement de ce stockage atteint donc seulement 49 %. Ces résultats sont décevants dans la mesure où l'échangeur a été calorifugé de manière minutieuse et où les clichés infrarouges ne laissent pas entrevoir de fuites thermiques au niveau de ce dernier (figures IV-56 et IV-57) :

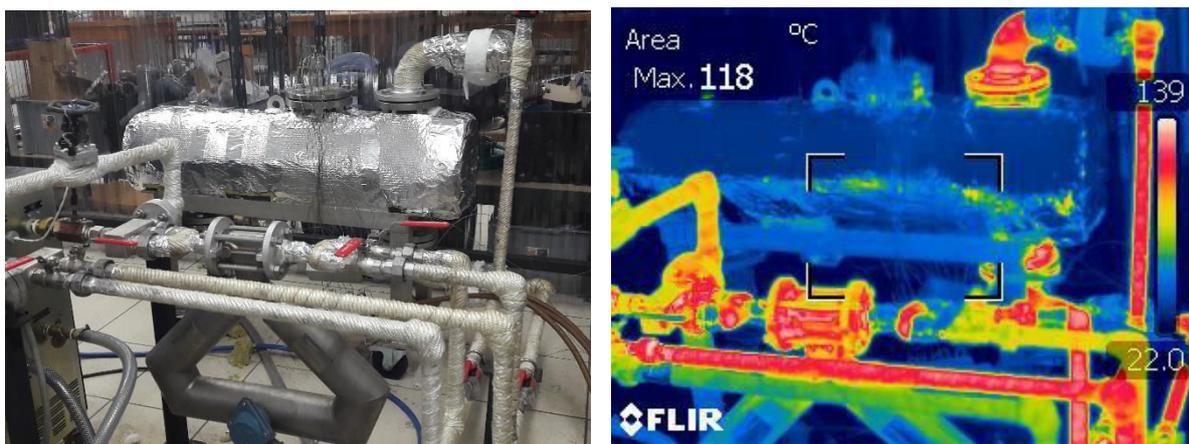


Figure IV-56 : Déperditions thermiques sur le côté de l'échangeur. De gauche à droite (a) : Cliché normal. (b) : cliché infrarouge.

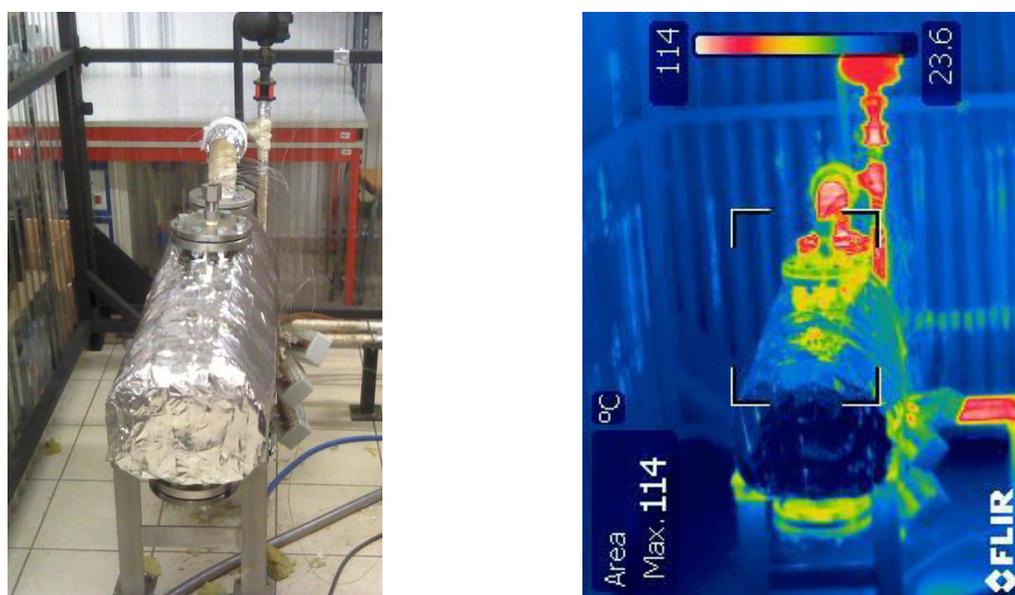


Figure IV-57 : Déperditions thermiques sur la face avant de l'échangeur. De gauche à droite (a) : Cliché normal. (b) : cliché infrarouge.

Cependant, comme cela a été précisé précédemment, les températures à l'entrée et à la sortie de l'échangeur ont été prises comme étant respectivement égales à la température de sortie et d'entrée du thermorégulateur. Or le circuit hydraulique est très peu calorifugé et comme cela est visible sur les clichés infrarouges des figures IV-56 (b) et IV-57 (b), les déperditions thermiques à ces endroits-là sont bien visibles, avec des températures de paroi autour de 140 °C alors que le fluide y circule à 150 °C.

L’écart relatif est obtenu de la même manière que sur la cuve de stockage et correspond à l’écart obtenu sur le bilan global (Eq. IV-23) :

$$\Sigma = \frac{E_{pertes} + E_L + E_S - \int_{t_i}^{t_f} P_{thermorégulateur} . dt}{E_{pertes} + E_L + E_S} \times 100 \quad (\text{Eq. IV-23})$$

Cet écart s’élève à moins de 3 % dans l’essai présenté sur la figure IV-62 et dont les données sont recensées dans le tableau IV-16. Sur l’ensemble des essais réalisés, soit douze essais au stockage et douze essais au déstockage, l’écart relatif moyen atteint respectivement 3,9 % et 4,3 %. Comme pour la cuve, avec une incertitude de 0,1 °C fournie par les thermocouples, un bilan bouclé à 10 % sera satisfaisant. Cette condition étant vérifiée pour la totalité des expériences, les rendements thermiques au stockage (Eq. IV-15) et au déstockage (Eq. IV-16) ont été définis de la même manière que pour la cuve :

$$\eta_{stock} = \frac{E_{stockée}}{E_{fournie}} = \frac{E_L + E_S}{E_L + E_S + E_{pertes}} \times 100 \quad (\text{Eq. IV-15})$$

$$\eta_{déstock} = \frac{E_{déstockée}}{E_{récupérée}} = \frac{E_L + E_S}{E_L + E_S + E_{pertes}} \times 100 \quad (\text{Eq. IV-16})$$

3.3. Essais et campagne expérimentale sur l’échangeur multitubulaire

3.3.a) Influence du débit de fluide caloporteur au stockage

L’influence du débit sur l’évolution des températures du MCP au sein de l’échangeur est visible sur la figure IV-58. Les essais ont été réalisés au stockage avec une température d’entrée imposée à 150 °C et des débits massiques de respectivement, 1750 kg.h⁻¹, 1300 kg.h⁻¹ et 850 kg.h⁻¹ pour les courbes 1, 2 et 3.

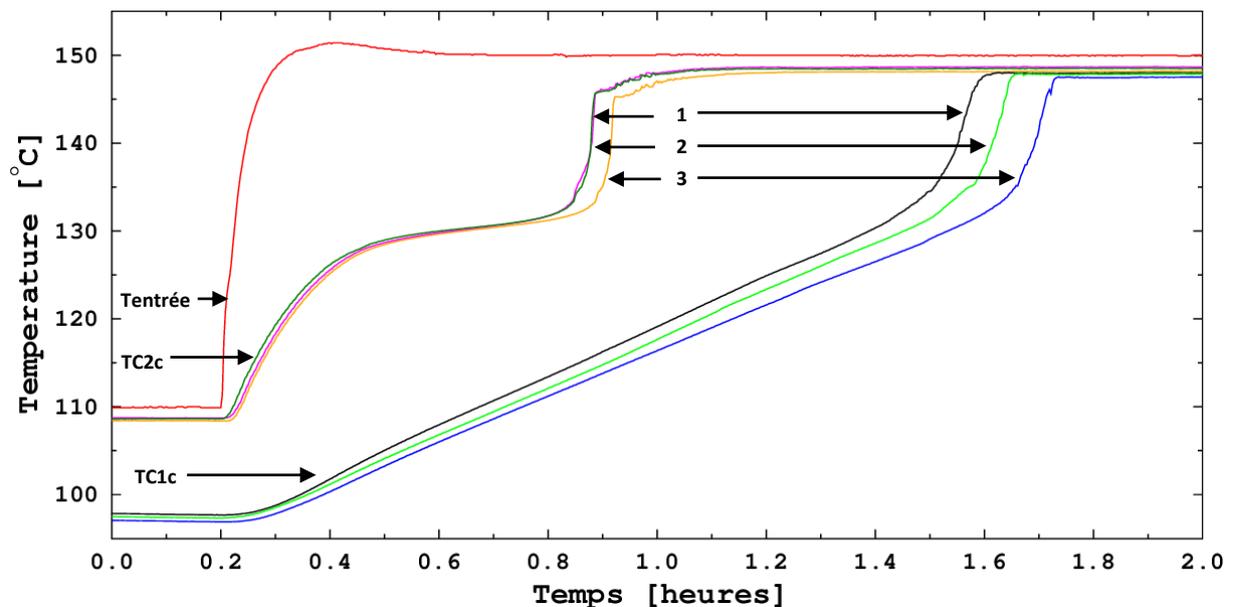


Figure IV-58 : Evolution des températures au stockage selon différents débits. Débits : (1) : 1750 kg.h⁻¹. (2) : 1300 kg.h⁻¹. (3) : 850 kg.h⁻¹

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Le débit a une faible influence sur l’évolution des courbes de température. En effet, la durée du stockage s’élève à 1,4 heure pour le débit fixé à 1750 kg.h⁻¹ contre 1,55 heure pour le débit fixé à 850 kg.h⁻¹, soit une diminution de 10 % de la durée du stockage (tableau IV-11).

Tableau IV-11 : Synthèse des résultats sur l’influence du débit

Essai	1	2	3
Température d’entrée (°C)	150		
Débit (kg.h ⁻¹)	1750	1300	850
Durée du stockage (h)	1,4	1,45	1,55
Energie stockée (kWh)	1,8		
Pertes thermiques (kWh)	1,9	1,95	2,05
η (%)	49	48	47

Bien que l’énergie stockée soit la même dans les trois essais, les pertes thermiques sont plus faibles dans le cas où le débit est le plus élevé car la durée de l’expérience est réduite. Ceci engendre un meilleur rendement global de stockage, mais l’écart est très faible avec seulement 2 % d’écart pour un débit plus de deux fois supérieur. Ceci illustre bien la conclusion établie lors des essais réalisés sur la cuve de stockage qui mettaient en avant la limite de l’influence du débit qui est causée par la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP. Le facteur limitant réside donc dans la résistance thermique conductive du MCP. Ainsi, avec des débits aussi importants, une augmentation supplémentaire n’engendre pas de résultats significatifs sur les performances du stockage. Pour accélérer le processus de fusion du MCP et réduire les temps de stockage, il est nécessaire diminuer la résistance thermique du MCP et donc d’augmenter sa conductivité thermique.

3.3.c) Influence de la température d’entrée du fluide caloporteur au stockage

L’influence de la température d’entrée est analysée sur la figure IV-59 qui présente l’évolution des températures du MCP au sein de l’échangeur selon trois températures d’entrée différentes mais un débit massique identique, fixé à 1750 kg.h⁻¹. Sur la courbe 1, la température d’entrée est de 170 °C, elle est de 160 °C pour la courbe 2 et 150 °C pour la courbe 3.

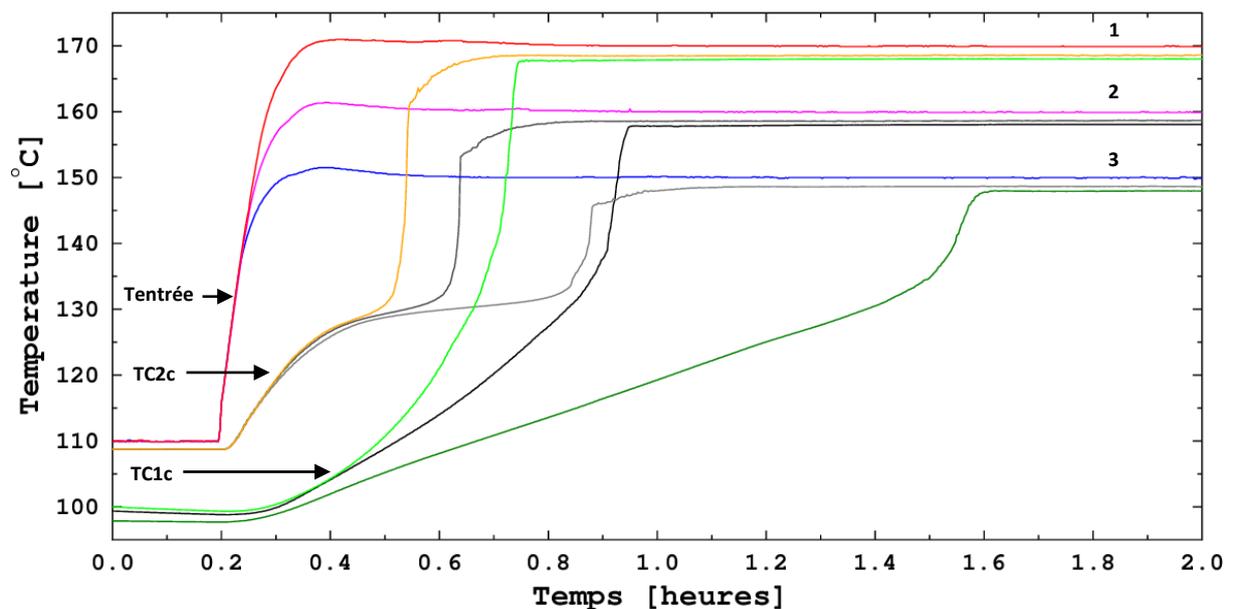


Figure IV-59 : Evolution des courbes de température au stockage sur l'échangeur en fonction de la température d'entrée pour un débit massique de 1750 kg.h⁻¹

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d’un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

Plus la température d’entrée est élevée plus la température du MCP augmente rapidement pour atteindre sa valeur finale, et donc plus le stockage s’effectue rapidement.

Comme cela est visible dans le tableau IV-12 qui présente une synthèse des résultats sur l’influence de la température d’entrée, plus la température d’entrée est élevée et plus la durée de stockage est faible. Ceci est la conséquence d’une puissance échangée supérieure, induite par une différence de température plus grande entre le fluide caloporteur et le MCP. Ce paramètre est particulièrement important car la durée du stockage est réduite de façon considérable entre l’essai effectué à 170 °C et celui effectué à 150 °C avec un temps total de, respectivement, 0,55 heure et 1,4 heure. Les répercussions sur le rendement de l’installation sont immédiates et très importantes car en plus de la quantité d’énergie stockée qui est nettement supérieure, les pertes thermiques sont également réduites. Ainsi, avec une température d’entrée de 170 °C, le rendement affiche 76 % contre seulement 49 % lorsque la température d’entrée est de 150 °C.

Tableau IV-12 : Synthèse des résultats sur l’influence de la température d’entrée

Essai	1	2	3
Température d’entrée (°C)	170	160	150
Débit (kg.h ⁻¹)	1750		
Durée du stockage (h)	0,55	0,7	1,4
Energie stockée (kWh)	2,2	2,0	1,8
Energie perdue (kWh)	0,7	0,95	1,9
η (%)	76	68	49

3.4. Synthèse des résultats sur l’échangeur multitubulaire

Contrairement à la cuve de stockage, les paliers de température sont bien visibles avec l’échangeur, notamment lors du processus de déstockage où les paliers sont plus longs que durant le processus de stockage. Cette différence est due à la formation d’une couche de MCP solide à la surface des tubes qui limite l’efficacité du refroidissement et qui va par conséquent rallonger la durée du déstockage. C’est pourquoi, pour des conditions expérimentales identiques, le processus de déstockage est plus long que le processus de stockage qui, lui, est favorisé par le phénomène de convection naturelle au sein de la phase liquide et qui accélère la fusion du MCP.

Les essais ont également montré que les durées de stockage sont fortement réduites par l’augmentation de la température d’entrée. Cette réduction du temps de stockage est couplée à une diminution des pertes thermiques, ce qui engendre une augmentation importante du rendement de l’installation. En effet, l’essai réalisé à 170 °C permet une diminution de 61 % du temps de stockage et une augmentation de 55 % du rendement en comparaison à l’essai réalisé à 150 °C.

Dans une moindre mesure, l’augmentation du débit engendre aussi une diminution du temps de stockage mais qui est nettement moins marqué. Ce faible impact du débit est probablement causé par l’atteinte de la limite de la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP à cause des débits importants qui ont été utilisés, en comparaison à la taille réduite de l’échangeur. De ce fait, l’augmentation du débit, dans nos conditions expérimentales, n’a que très peu d’impact sur le rendement de l’installation de stockage.

4 – Conclusion et discussion

Ce chapitre présente les analyses des résultats expérimentaux d'une cuve de stockage et d'un échangeur multitubulaire pendant les phases de stockage et de déstockage pour des MCP dont la température de changement de phase est respectivement comprise entre 70 °C et 85 °C et entre 120 °C et 155 °C. L'objectif réside dans la validation des essais à l'échelle prototype de laboratoire afin de comprendre les phénomènes thermiques dans ces systèmes, servir de base à la conception d'un système à l'échelle industrielle et obtenir des données pour valider le modèle numérique qui sera réalisé dans le chapitre V.

Pour les basses températures, 84 nodules remplis d'acide stéarique de grade industriel ont été insérés dans une cuve d'une capacité de 100 litres. Un fluide caloporteur (eau pressurisée) circule dans la cuve procédant aux échanges d'énergie. Le sens de circulation du fluide est choisi pour avoir un écoulement piston au sein de la cuve. Au total, 24 expérimentations de charge et 17 de décharge du système de stockage ont été effectuées. Suite aux contraintes de pression, une déformation des nodules est observée mais elle n'engendre pas de fuite de MCP ni de changement des performances des systèmes. Les diverses expériences réalisées ont permis de mettre en évidence l'influence du débit et de la température lors de la charge et la décharge du stock. Ainsi, plus le débit augmente plus la charge ou la décharge se fait rapidement. Cependant cette augmentation n'est pas linéaire puisqu'à partir d'un seuil, la limitation au transfert thermique n'est plus liée au fluide caloporteur, mais à la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP. Ces phénomènes seront détaillés avec l'exploitation du modèle numérique.

Une étude de la cuve dans deux positions, verticale et horizontale, a mis en avant des résultats similaires dans les deux cas lorsque des diffuseurs adaptés sont associés à chacune de ces configurations. A partir du moment où l'écoulement du fluide caloporteur au sein de la cuve est de type piston, le stockage ou le déstockage sont indépendants de la position de la cuve.

Les bilans énergétiques sur la cuve de stockage sont encourageants avec une augmentation de plus de 26 % de l'énergie stockée en comparaison avec une cuve remplie uniquement d'eau, de même volume, de mêmes dimensions et suivant la même amplitude de température, utilisée uniquement en énergie sensible. Sans la présence de l'armature métallique servant de support pour les thermocouples, cette augmentation atteindrait 34 %. Des essais complémentaires vont être menés dans ce sens. L'armature sera enlevée du système afin d'insérer la quantité maximale de nodules et ainsi augmenter l'impact du stockage latent qui sera maximisé.

Pour les hautes températures, la calandre d'un échangeur multitubulaire fourni par la CIAT d'un volume de 8 litres a été remplie avec de l'acide sébacique de grade industriel. 21 essais de stockage et 19 déstockages ont été réalisés. Aucune baisse des performances n'est à signaler, ce qui confirme les bonnes caractéristiques physico-chimiques de ce MCP mesurées dans le Chapitre III. Ce système de stockage présente des perspectives intéressantes. Bien que nos résultats soient perturbés par la présence d'importantes pertes thermiques, l'échangeur multitubulaire apparaît comme un organe de stockage prometteur. Sur notre pilote, la proportion que prennent les pertes thermiques durant les essais est clairement visible lorsque l'influence de la température d'entrée est analysée avec une réduction de la durée d'expérience de 61 %, entre l'essai réalisé à 170 °C et celui réalisé à 150 °C, réduisant d'autant les pertes thermiques et permettant d'augmenter le rendement du stockage de 49 à 76 %. L'étape cruciale pour valider le stockage de chaleur par changement de phase avec un échangeur multitubulaire est de mieux comprendre les transferts thermiques et les optimiser en jouant sur la taille de la calandre, le diamètre des tubes et leur espacement, sur le sens de circulation

Chapitre IV – Etudes thermiques au sein d'un banc expérimental intégrant un système de stockage thermique latent

du fluide caloporteur. Ceci passera bien évidemment par une phase pour améliorer le calorifugeage de l'installation mais aussi par une meilleure instrumentation.

En outre, et pour faire le lien avec le chapitre suivant, les nombreux thermocouples disposés dans la cuve de stockage ont permis d'analyser en détail le fonctionnement de la cuve de stockage et de justifier certaines des hypothèses faites lors de la modélisation. Ainsi, les symétries, l'homogénéité de la circulation du fluide caloporteur et l'influence des pertes thermiques ont été vérifiées ici. Il s'agit maintenant de modéliser le comportement du MCP au sein d'un système de stockage. Le Chapitre V s'attachera donc à développer un modèle numérique permettant de simuler le comportement d'une cuve de stockage contenant un MCP encapsulé dans des nodules et sera comparé avec les résultats expérimentaux. Des études paramétriques seront ensuite effectuées afin de déterminer l'influence de certaines propriétés thermo-physiques ou géométriques du système de stockage.

Chapitre V : Etude numérique du stockage par MCP encapsulés

Table des matières du Chapitre V

CHAPITRE V : ETUDE NUMERIQUE DU STOCKAGE PAR MCP ENCAPSULES	- 181 -
1 – OBJECTIFS.....	- 183 -
2 – ARCHITECTURE DU MODELE ET HYPOTHESES.....	- 184 -
3 – EQUATIONS PRINCIPALES RELATIVES AU MODELE.....	- 186 -
3.1. <i>Evolution de la température au sein de la cuve de stockage</i>	- 186 -
3.2. <i>Flux d'énergie échangé par les nodules</i>	- 188 -
4 – RESOLUTION NUMERIQUE	- 191 -
5 – COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS DU MODELE ET EXPERIMENTAUX	- 192 -
5.1. <i>Déstockage lent</i>	- 193 -
5.2. <i>Stockage lent</i>	- 195 -
5.3. <i>Stockage rapide</i>	- 196 -
5.4. <i>Influence du débit</i>	- 198 -
5.5. <i>Influence de la température finale</i>	- 200 -
6 – ETUDES PARAMETRIQUES.....	- 202 -
LES RESULTATS OBTENUS DONNANT LES MEMES TENDANCES POUR LE STOCKAGE ET LE DESTOCKAGE, LES ETUDES PARAMETRIQUES NE SONT PRESENTEES QUE POUR LE STOCKAGE.	- 202 -
6.1. <i>Influence du type de MCP</i>	- 202 -
6.2. <i>Influence de la conductivité de l'enveloppe des nodules</i>	- 203 -
6.3. <i>Influence de la conductivité thermique du MCP</i>	- 206 -
6.4. <i>Influence de la taille des nodules</i>	- 208 -
6.5. <i>Influence des dimensions de la cuve</i>	- 209 -
6.5.a) <i>Influence de la longueur et du diamètre</i>	- 209 -
6.5.b) <i>Influence de la taille de la cuve</i>	- 210 -
6.6. <i>Influence des pertes thermiques sur une cuve de taille industrielle</i>	- 212 -
7 – SYNTHESE DU CHAPITRE V ET PERSPECTIVES	- 214 -

Dans le chapitre précédent, les principaux résultats expérimentaux obtenus avec la cuve contenant des MCP encapsulés et l'échangeur tubulaire ont été présentés permettant une analyse des performances du stockage et du déstockage. L'étape suivante consiste à bien comprendre l'utilisation de ces types d'installations de stockage thermique et d'en optimiser les performances. Ceci passe par la réalisation d'un code numérique qui, après validation par comparaison aux résultats issus de la campagne expérimentale, permettra de simuler le comportement thermique du stockage. Le travail est fait uniquement pour la cuve de stockage contenant des MCP encapsulés.

1 – Objectifs

Le premier objectif est de réaliser un modèle numérique permettant de simuler des cycles de charge et de décharge pour une cuve de stockage en position verticale utilisant un MCP encapsulé dans des sphères en polyoléfine de type CRISTOPIA [CRISTOPIA]. Le modèle permettra ensuite de tester l'influence de certains paramètres sur les performances thermiques de la cuve. Des études paramétriques seront donc réalisées en faisant varier par exemple la nature du MCP (corps pur ou pas), la conductivité thermique du MCP, la conductivité thermique de l'enveloppe du nodule, la taille des nodules, la géométrie ou la taille de la cuve de stockage.

L'objectif à moyen terme de ce modèle est d'étendre les résultats de la cuve expérimentale à une cuve de taille industrielle couplée à un procédé industriel et ensuite d'en optimiser les performances. Il s'agira donc d'un outil de dimensionnement et d'optimisation.

A plus long terme, il s'agira de développer le modèle relatif à l'échangeur multitubulaire afin de réaliser les mêmes études que sur la cuve de stockage, et à terme développer un outil complet de dimensionnement et d'optimisation permettant de sélectionner le système de stockage le plus adéquat à coupler à un procédé industriel.

Ce modèle a été développé en langage C++ et traduit les échanges thermiques ayant lieu au sein de la cuve de stockage. Il est structuré afin de minimiser les temps de calculs et permettre une utilisation aisée et rapide de cet outil. La modélisation du changement de phase des matériaux encapsulés dans des nodules sphériques a déjà été réalisée en 2009 par l'équipe du LaTEP [Bédécarrats et al., 2009]. Le modèle proposé dans la cadre de cette thèse est beaucoup plus structuré et modulaire. De plus, il permet de simuler beaucoup plus précisément le changement de phase. Les travaux de Bédécarrats et al., 2009, utilisaient une méthode quasi-stationnaire négligeant lors du changement de phase du MCP sa chaleur sensible par rapport à sa chaleur latente.

2 – Architecture du modèle et hypothèses

La figure V-1 présente l'architecture globale du code développé dans le cadre du projet. Il est à rappeler que dans ce manuscrit, seuls les résultats relatifs à la cuve de stockage seront développés. L'échangeur multitubulaire n'a pas encore été modélisé.

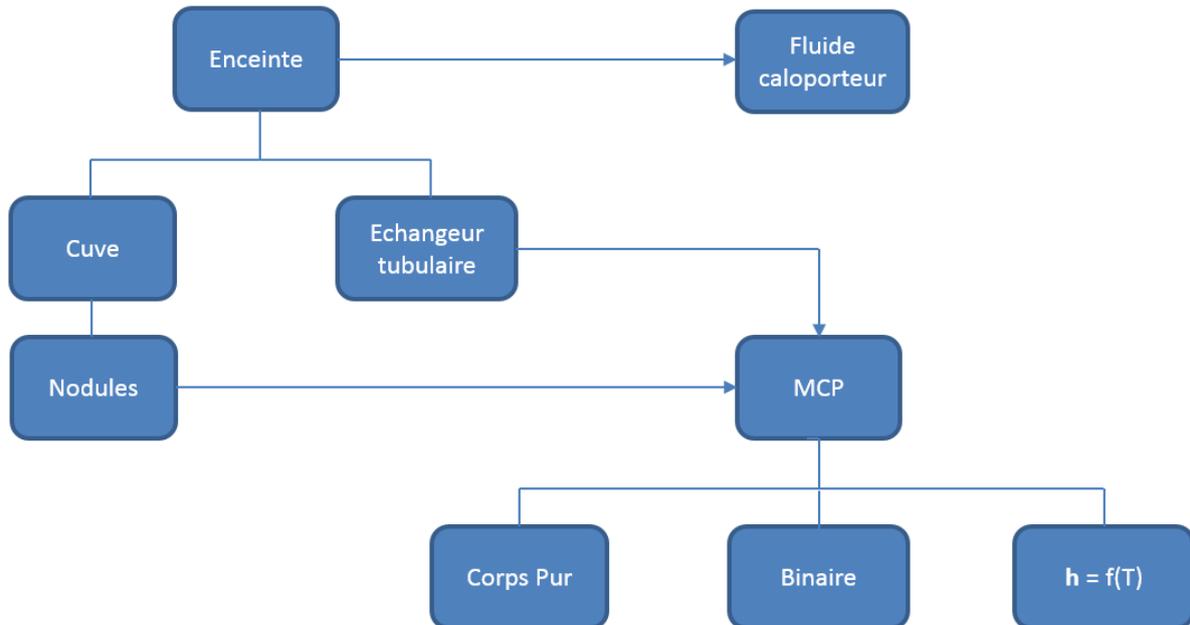


Figure V-1 : Architecture du code

Cette architecture correspond au mode de codage du programme en C++ où chaque bloc correspond à un sous ensemble du code, appelé classe. L'enceinte, qui pourra être soit la cuve de stockage, soit l'échangeur multitubulaire, est alimentée par le fluide caloporteur dont les propriétés thermo-physiques et les paramètres de fonctionnement sont renseignés. Dans notre cas, la cuve est remplie de nodules. Ces nodules sont eux-mêmes remplis d'un MCP, qui peut être défini comme un corps pur, comme un mélange binaire, ou encore comme un corps dont l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température a été déterminée à l'aide d'une expérience préalable et est directement intégrée au modèle.

La modélisation est basée sur l'application du premier principe de la thermodynamique dans un système ouvert qui correspond ici à la cuve de stockage. Une discrétisation des variables de temps et d'espace est réalisée. Ainsi, le volume utile de la cuve de stockage, qui est considéré comme le volume de contrôle, est divisé en N mailles contenant chacune le même nombre de nodule noté N_{nod} .

Les hypothèses suivantes sont posées :

- ✓ Pour le fluide caloporteur et la cuve de stockage :
 - le fluide est incompressible et son écoulement est axial ;
 - les variations d'énergies cinétiques et potentielles sont négligeables ;
 - toutes les propriétés thermo-physiques du fluide caloporteur sont indépendantes de la température ;
 - la cuve est divisée en N mailles de dimensions identiques ;

- les mailles sont suffisamment petites pour supposer que la température du fluide caloporteur est la même dans tout le volume de la maille ;
- ✓ Pour les nodules et le MCP :
 - chaque maille est composée de N_{Nod} nodules ;
 - chaque nodule est composé de M mailles concentriques ;
 - la variation de volume du MCP lors du changement de phase est négligée : les masses volumiques de la phase solide et liquide sont donc les mêmes ;
 - les transferts par conduction entre nodules sont négligeables ;
 - le transfert de chaleur à l'intérieur des nodules est purement conductif ;
 - il n'y a pas de surfusion ;
 - toutes les propriétés thermo-physiques du MCP sont indépendantes de la température pour chaque phase.

3 – Equations principales relatives au modèle

3.1. Evolution de la température au sein de la cuve de stockage

Le premier principe de la thermodynamique est donc considéré pour chaque volume de contrôle (maille).

La figure V-2 présente les différents flux mis en jeu lors des processus de charge et de décharge et intervenant dans l'équation V-1.

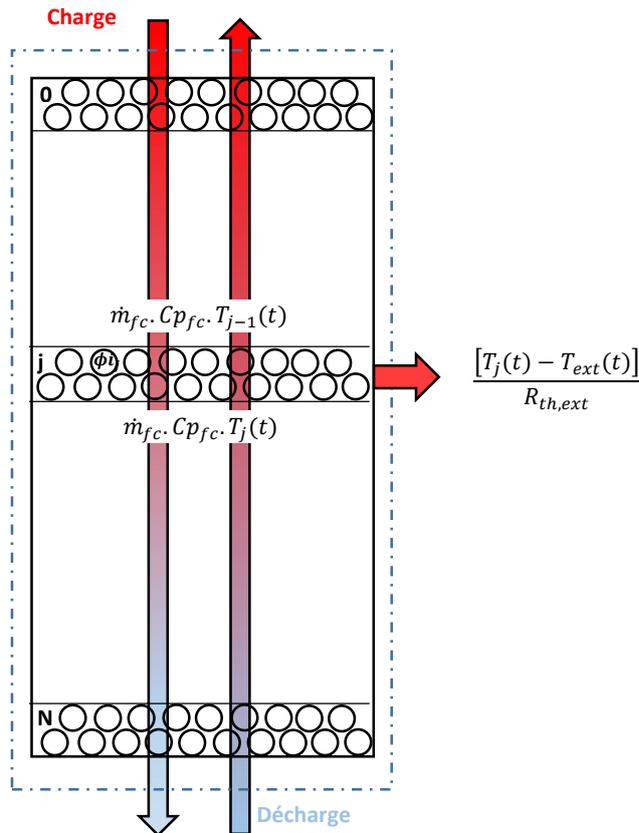


Figure V-2 : Schéma de discrétisation spatiale de la cuve de stockage

Avec les hypothèses posées, la variation d'énergie interne du fluide caloporteur par unité de temps, dans une maille, est égale au flux d'énergie échangé avec les mailles adjacentes auquel s'ajoutent la somme des flux échangés entre les nodules et le fluide caloporteur ainsi que les pertes thermiques avec l'environnement extérieur. Le premier principe de la thermodynamique à l'état instationnaire sur une maille j de la cuve contenant N_{Nod} nodules de MCP s'écrit donc pour la charge (Eq. V-1) :

$$\rho_{fc} \cdot V_j \cdot Cp_{fc} \cdot \frac{\partial T_j(t)}{\partial t} = \dot{m}_{fc} \cdot Cp_{fc} \cdot [T_{j-1}(t) - T_j(t)] + \sum_{i=1}^{N_{Nod}} \phi_{i,j}(t) - \frac{[T_j(t) - T_{ext}(t)]}{R_{th,ext}} \quad (Eq. V-1)$$

Avec \dot{m}_{fc} , ρ_{fc} et Cp_{fc} respectivement le débit massique, la masse volumique et la capacité calorifique massique du fluide caloporteur. V_j est le volume du fluide caloporteur dans la maille j . T_j et T_{j-1} sont respectivement la température du fluide caloporteur dans la maille j et la maille $j-1$. $\phi_{i,j}(t)$ représente le flux thermique échangé entre le fluide caloporteur et le nodule i dans la maille j à l'instant t .

Enfin, $R_{th,ext}$ représente la résistance thermique équivalente prenant en compte les résistances conductive de l'acier constituant l'enveloppe de la cuve et de l'isolant autour de la cuve, ainsi que la résistance convective entre la paroi de l'isolant et l'air extérieur. La résistance convective entre le fluide caloporteur et l'acier est quant à elle négligée (Eq. V-2) :

$$R_{th,ext} = R_{cond,acier} + R_{cond,isolant} + R_{conv,ext} \quad (Eq. V-2)$$

Les principaux paramètres relatifs aux pertes thermiques sont reportés sur la figure V-3 qui présente une maille de la cuve de stockage.

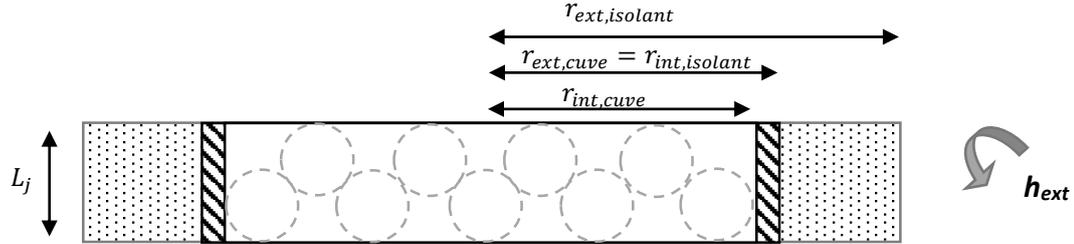


Figure V-3 : Découpe d'une maille j de la cuve de stockage

$$R_{cond,acier} = \frac{\ln\left(\frac{r_{ext,cuve}}{r_{int,cuve}}\right)}{2\pi\lambda_{acier}\cdot L_j} \quad (Eq. V-2.1)$$

$$R_{cond,isolant} = \frac{\ln\left(\frac{r_{ext,isolant}}{r_{int,isolant}}\right)}{2\pi\lambda_{isolant}\cdot L_j} \quad (Eq. V-2.2)$$

$$R_{conv,ext} = \frac{1}{h_{ext}\cdot S_{ext,j}} \quad (Eq. V-2.3)$$

Avec $r_{ext,cuve}$ et $r_{int,cuve}$ les rayons extérieurs et intérieurs de la cuve de stockage, λ_{acier} la conductivité thermique de la cuve et L_j la longueur de la maille j. $r_{ext,isolant}$ et $r_{int,isolant}$ sont les rayons extérieur et intérieur de la couche d'isolant autour de la cuve et $\lambda_{isolant}$ sa conductivité thermique. Enfin, h_{ext} représente le coefficient convectif entre la paroi de l'isolant et l'air extérieur. Le coefficient convectif a été calculé selon la relation de Churchill and Chu [Churchill and Chu, 1975] (Eq. V-3) :

$$Nu = 0,68 + \frac{0,67\cdot Ra^{\frac{1}{4}}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{4}{9}}} = \frac{h_{ext}\cdot L_c}{\lambda_{air}} \quad (Eq. V-3)$$

Avec :

$$Ra = \frac{g\cdot\beta}{\nu\cdot\alpha} \cdot (T_{pi} - T_{\infty}) \cdot L_c^3 \quad (Eq. V-4)$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (Eq. V-5)$$

Avec, g l'accélération de la pesanteur, L_c la longueur caractéristique de la cuve (hauteur ici), T_{pi} la température de la paroi de l'isolant, T_{∞} la température de l'air extérieur, β le coefficient de dilatation thermique volumétrique, ν et α respectivement la viscosité cinématique de l'air et sa diffusivité thermique.

Les calculs réalisés dans le cas des conditions rencontrées lors de la campagne expérimentale, affichent une valeur comprise, selon les niveaux de température, entre $1,65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et $2,00 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le coefficient d'échange convectif h_{ext} . Au vu de la faible variation de ce coefficient, et afin de simplifier l'écriture du code ainsi que sa résolution numérique, la valeur de ce paramètre a été fixée à $1,85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

Les mailles O et N (figure V-2) présentent un comportement différent des autres mailles car elles se situent aux deux extrémités de la cuve de stockage et par conséquent, ont une surface d'échange plus importante en contact avec l'extérieur. Ces mailles subissent les pertes au niveau de la paroi, mais aussi les pertes au niveau des capots inférieur et supérieur de la cuve de stockage (figure IV-3, paragraphe 1.1.c du Chapitre IV).

Ainsi pour la maille O , le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\rho_{fc} \cdot V_j \cdot Cp_{fc} \cdot \frac{\partial T_0(t)}{\partial t} = \dot{m}_{fc} \cdot Cp_{fc} \cdot [T_{entrée}(t) - T_0(t)] + \sum_{i=1}^{N_{Nod}} \phi i_0(t) - \left\{ [T_0(t) - T_{ext}(t)] \cdot \left(\frac{1}{R_{th,ext}} + \frac{\varepsilon}{R_{th,extcapot}} \right) \right\} \quad (Eq. V-6)$$

De même pour la maille N :

$$\rho_{fc} \cdot V_j \cdot Cp_{fc} \cdot \frac{\partial T_N(t)}{\partial t} = \dot{m}_{fc} \cdot Cp_{fc} \cdot [T_N(t) - T_{sortie}(t)] + \sum_{i=1}^{N_{Nod}} \phi i_N(t) - \left\{ [T_N(t) - T_{ext}(t)] \cdot \left(\frac{1}{R_{th,ext}} + \frac{\varepsilon}{R_{th,extcapot}} \right) \right\} \quad (Eq. V-7)$$

La seule différence réside dans les pertes thermiques au niveau des capots supérieur et inférieur de la cuve. Notons que pour prendre en considération l'effet des ponts thermiques relevés dans la partie 4.1.b) du Chapitre IV, et la non prise en compte dans les calculs du rayonnement entre la cuve et l'extérieur, un coefficient de correction ε a été appliqué au niveau des capots, permettant d'augmenter la part des pertes thermiques.

Pour la modélisation de la décharge, la méthodologie est identique.

3.2. Flux d'énergie échangé par les nodules

Le flux d'énergie $\phi i_j(t)$ dépend de l'état dans lequel se situe le MCP dans le nodule i . Le modèle est supposé purement conductif et le changement d'état se fait par couches concentriques en commençant par la paroi. Si cette hypothèse est relativement correcte lors de la cristallisation (décharge), elle est moins valable dans le cas de la fusion (charge). En effet une fois que la quantité de liquide sera suffisante au niveau de la paroi interne du nodule, la phase solide va descendre dans le nodule entraînant une fusion non concentrique. La prise en compte de cette hypothèse sera revue lors de la comparaison expérience-modèle.

Ainsi, l'écriture de l'équation de la chaleur appliquée au MCP contenu dans le nodule, s'écrit sous sa forme enthalpique (Eq. V-8) :

$$\rho_{MCP} \frac{\partial h_{MCP}}{\partial t} = \lambda_{MCP} \Delta T_{MCP} \quad (Eq. V-8)$$

La condition à la limite est telle que (Eq. V-9) :

$$-\lambda_{MCP} S_{int,Nod} \vec{\nabla} T_{MCP}|_{R=R_{ext}} \cdot \vec{n} = h_{conv} S_{ext,Nod} (T_{p,Nod} - T_j) = \phi_i \quad (Eq. V-9)$$

Avec h le coefficient d'échange entre le fluide caloporteur et la paroi du nodule à la température $T_{p,Nod}$, calculé via une corrélation empirique déterminée par Bédécarrats et al. et dépendant des nombres de Prandtl et de Reynolds [Bédécarrats et al., 2009] (Eq. V-10) :

$$Nu = \frac{h \cdot D_{ext}}{\lambda_{fc}} = 1,5 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{1/2} \quad (Eq. V-10)$$

Avec D_{ext} le diamètre extérieur du nodule et λ_{fc} la conductivité thermique du fluide caloporteur.

Le flux échangé entre le MCP et le fluide caloporteur peut également s'écrire (Eq. V-11) :

$$\phi_i = \frac{T_{MCP,N} - T_j}{R_{th,Nod}} \quad (Eq. V-11)$$

Avec T_j la température moyenne du fluide caloporteur de la maille j , $T_{MCP,M}$ la température du MCP au niveau de la dernière maille du nodule, i.e. la plus proche de l'enveloppe du nodule. $R_{th,Nod}$ représente la résistance thermique entre le MCP et le fluide caloporteur et qui s'exprime comme la somme de la résistance thermique conductive du nodule et de la résistance thermique convective entre le nodule et le fluide caloporteur (Eq. V-12) :

$$R_{th,Nod} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \lambda_{Nod}} \cdot \left(\frac{1}{r_{int,Nod}} - \frac{1}{r_{ext,Nod}} \right) + \frac{1}{h \cdot S_{Nod}} \quad (Eq. V-12)$$

Avec $r_{int,Nod}$ et $r_{ext,Nod}$ les rayons internes et externes des nodules, S_{Nod} la surface extérieure des nodules et λ_{Nod} leur conductivité thermique.

Les paramètres relatifs aux équations V-11 et V-12 sont illustrés sur la figure V-4 ci-dessous qui présente une vue de coupe d'un nodule où l'enveloppe est grisée et la maille M tracée en pointillés.

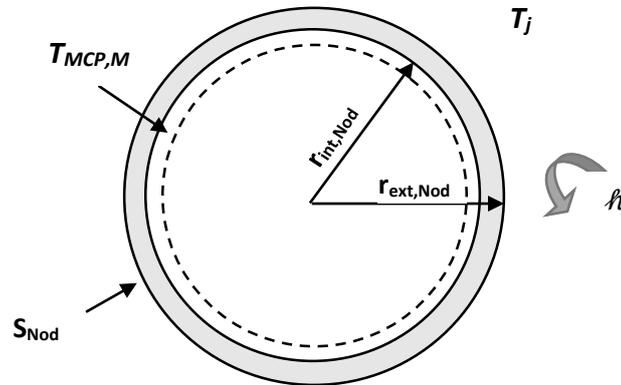


Figure V-4 : Vue de coupe d'un nodule

La résolution de l'équation (Eq. V-8) implique de formuler une relation entre l'enthalpie h et la température T . Plusieurs méthodes existent pour formuler la dépendance de l'enthalpie en fonction de la température.

Si le MCP est un corps pur, l'enthalpie massique est formulée ainsi [Franquet et al., 2012]:

$$h(T) = \begin{cases} c_s \cdot (T - T_{ref}) + h_{ref} & T < T_{fus} \\ c_s \cdot (T_{fus} - T_{ref}) + \chi_l \cdot L_{fus} + h_{ref} & T = T_{fus} \\ c_s \cdot (T_{fus} - T_{ref}) + L_{fus} + c_l \cdot (T - T_{fus}) + h_{ref} & T > T_{fus} \end{cases} \quad (Eq. V-13)$$

avec c_s , c_l les capacités calorifiques massiques des corps aux états solide et liquide en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, L_{fus} la chaleur latente de fusion en $J \cdot kg^{-1}$ et χ_l la fraction massique de liquide. Pendant le changement

de phase la température reste constante ($T = T_{fus}$) et seule la fraction massique de liquide évolue entre 0 et 1 selon la loi (Eq. V-14) :

$$\chi_L = \frac{h-h_{ref}}{L_{fus}} \text{ si } T = T_{fus} \quad (\text{Eq. V-14})$$

La référence $h_{ref} = 0 \text{ J.kg}^{-1}$ étant prise à l'état solide et à une température T_{ref} choisie de façon arbitraire, mais cependant toujours inférieure à la température de fusion du MCP.

Si le corps est un mélange binaire ayant une température eutectique T_E , la formulation est plus complexe [Maréchal, 2014]. Seul le cas où le diagramme de phase présente un solidus vertical et un liquidus rectiligne est considéré :

Si $T < T_E$:

$$h(T) = c_s \cdot (T - T_E) + h_{ref} \quad (\text{Eq. V-15})$$

Si $T_E < T \leq T_{fus}$:

$$h(T) = L_E + (c_s - c_l) \left[(T_{fusSP} - T_{fus}) \ln \left(\frac{T_{fusSP} - T}{T_{fusSP} - T_E} \right) \right] + (T_{fusSP} - T_{fus}) \left[C_{fus} \cdot \ln \left(\frac{T_{fusSP} - T}{T_{fusSP} - T_E} \right) + L_{fus} \left(\frac{1}{T_{fusSP} - T} - \frac{1}{T_{fusSP} - T_E} \right) \right] + c_s \cdot (T - T_E) + h_{ref} \quad (\text{Eq. V-16})$$

Avec $C_{fus} = c_{l,SP} - c_{s,SP}$

Si $T > T_{fus}$:

$$h(T) = L_E + (c_s - c_l) \left[(T_{fusSP} - T_{fus}) \ln \left(\frac{T_{fusSP} - T_{fus}}{T_{fusSP} - T_E} \right) \right] + (T_{fusSP} - T_{fus}) \left[C_{fus} \cdot \ln \left(\frac{T_{fusSP} - T_{fus}}{T_{fusSP} - T_E} \right) + L_{fus} \left(\frac{1}{T_{fusSP} - T_{fus}} - \frac{1}{T_{fusSP} - T_E} \right) \right] + c_s \cdot (T_{fus} - T_E) - c_l \cdot (T_{fus} - T) + h_{ref} \quad (\text{Eq. V-17})$$

T_{fus} la température du liquidus (température à laquelle disparaît le dernier cristal lors d'un processus de fusion), T_{fusSP} la température de fusion du solvant pur. L_E représente la variation d'enthalpie au palier eutectique et L_{fus} la variation d'enthalpie lors de la fusion du solvant pur. De plus, c_s et c_l et $c_{s,SP}$ et $c_{l,SP}$ représentent respectivement les capacités calorifiques massiques solides et liquides du mélange binaire et du solvant pur.

Finalement la fraction massique de liquide χ_L est calculée comme suit :

Si $T = T_E$:

$$\chi_L = \frac{h-h_{ref}}{L_E} \quad (\text{Eq. V-18})$$

Si $T_E < T \leq T_{fus}$:

$$\chi_L = \frac{T_{fusSP} - T_{fus}}{T_{fusSP} - T} \quad (\text{Eq. V-19})$$

Ici la référence en enthalpie est prise arbitrairement à la température T_E et à l'état solide.

La dernière possibilité consiste à implémenter dans le code la loi de variation de l'enthalpie en fonction de la température déterminée expérimentalement par une méthode calorimétrique.

4 – Résolution numérique

La résolution numérique des équations écrites ci-dessus a été effectuée selon la méthode des différences finies grâce à la discrétisation des variables de temps et d'espace. Cette méthode d'approximation de la solution d'une équation différentielle partielle par différences finies consiste à approcher la valeur de la solution en un nombre fini de points, appelés points de discrétisation du maillage.

L'approximation de la fonction u au point x_j et au temps t_n , $u(x_j, t_n)$, sera notée u_j^n .

A l'instant initial, soit $t=0$, les températures du fluide caloporteur et du MCP sont considérées égales. Si la simulation est un stockage alors tout le MCP sera initialement à l'état solide. Il sera à l'état liquide dans le cas d'un déstockage. Lors du lancement de la simulation, la température du fluide caloporteur et l'enthalpie massique du MCP dans chaque maille sont calculées à chaque pas de temps Δt , préalablement définis par l'utilisateur, grâce aux équations V-1 et V-8.

La discrétisation de l'équation V-1 passe par la construction d'un schéma explicite centré qui permet l'expression de la nouvelle température au temps $t + \Delta t$ et notée T^{t+1} , en fonction de la température T^t qui correspond au temps t (Eq. V-20) :

$$\frac{\partial T_j(t)}{\partial t} \approx \frac{T_j(t+\Delta t) - T_j(t)}{\Delta t} = \frac{T_j^{t+1} - T_j^t}{\Delta t} \quad (\text{Eq. V-20})$$

Ainsi, l'équation permettant le calcul des températures du fluide caloporteur dans chaque maille de la cuve (Eq. V-21) s'écrit :

$$T_j^{t+1} = T_j^t + \frac{\dot{m}_{fc} \cdot \Delta t}{\rho_{fc} \cdot V_j} (T_{j-1}^t - T_j^t) + \frac{\Delta t}{\rho_{fc} \cdot V_{i,Cp_{fc}}} \sum_{i=1}^{N_{Nod}} \phi_{i,j}^t - \frac{\Delta t \cdot S_j}{\rho_{fc} \cdot V_{i,Cp_{fc}} \cdot R_{ext}} (T_j^t - T_{ext}^t) \quad (\text{Eq. V-21})$$

De même, il a été possible de déterminer l'enthalpie du MCP calculée selon l'équation V-8 et qui donne, après discrétisation l'équation V-22 suivante :

$$h_i^{t+1} = h_i^t + \frac{\Delta t \cdot \lambda_{MCP}}{\rho_{MCP} \cdot V_{Nod,i} \cdot \Delta x} [S_{i-1}^t (T_{MCP,i-1}^t - T_{MCP,i}^t) + S_i^t (T_{MCP,i+1}^t - T_{MCP,i}^t)] \quad (\text{Eq. V-22})$$

Le nombre de mailles au sein de la cuve N est limité à 8 car la taille d'une maille ne peut pas être plus petite que la taille d'un nodule. Quant au nombre de mailles au sein d'un nodule M , il est fixé pour avoir un bon compromis entre la précision des résultats et la rapidité des temps de calcul : $M = 24$.

Il est à noter que la circulation du fluide caloporteur au sein de la cuve s'effectue dans le même sens que lors des essais expérimentaux afin d'avoir un écoulement piston respectant la stratification thermique au sein de la cuve. Ainsi, lors du stockage, le fluide caloporteur chaud entrera par le haut de la cuve alors que durant le déstockage, le fluide caloporteur froid entrera par le bas de la cuve.

Notons également que le phénomène de surfusion n'est pas pris en compte car les MCP retenus cristallisent à la température d'équilibre liquide-solide. En effet, l'acide stéarique avec lequel les travaux ont été réalisés ne présente pas de degré de surfusion. De ce fait, tous les nodules d'une même maille présentent le même état à l'instant t . Ils vont donc échanger exactement le même flux avec le fluide caloporteur de la maille. La non intégration du phénomène de surfusion permet de simplifier les équations et donc de réduire les temps de calcul. Ceci est d'autant plus vrai que la cuve est grande et que le nombre de nodules est important.

Le coefficient de correction ε , appliqué au niveau des capots, permettant de considérer les ponts thermiques a été ajusté à $\varepsilon = 80$ en comparant les résultats du modèle et de l'expérience dans un seul cas. Ce coefficient est ensuite maintenu constant.

5 – Comparaison entre les résultats du modèle et expérimentaux

Cette partie présente une comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et les résultats fournis par le modèle numérique. Le MCP utilisé est l'acide stéarique industriel qui n'est ni un corps pur, ni un mélange binaire. C'est donc l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température déterminée lors de la campagne expérimentale qui est utilisée. La figure V-5 présente l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température de l'acide stéarique industriel (selon la méthode STEP présentée dans la partie 1.1. du Chapitre III) utilisé dans la cuve de stockage.

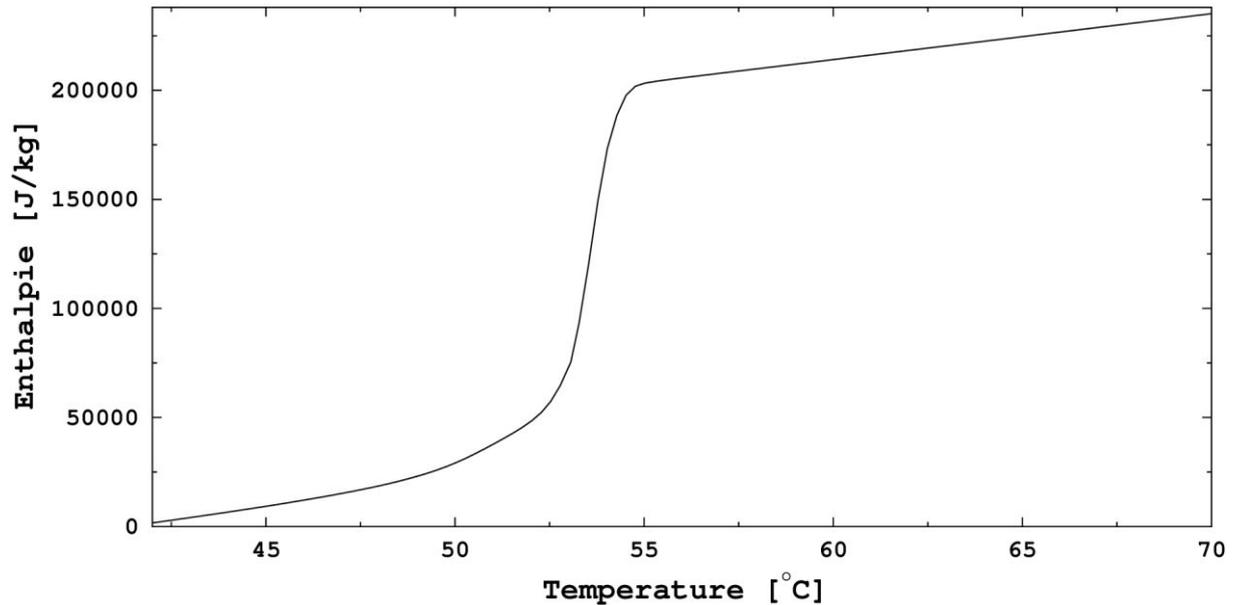


Figure V-5 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour l'acide stéarique industriel

Une synthèse de toutes les propriétés thermo-physiques et géométriques utilisées durant les simulations est proposée dans les tableaux V-1 et V-2 ci-dessous où le sigle n.u. désigne les données qui ne sont pas utilisées dans le code :

Tableau V-1 : Propriétés thermo-physiques des données d'entrée du modèle

Matériaux	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	β (K ⁻¹)	ν (m ² .s ⁻¹)
Eau (fluide caloporteur)	0,6	986,0	4182	207,0.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁶
MCP (acide stéarique)	0,176 (solide) 0,172 (liquide)	940 (solide et liquide)	Voir profil enthalpique	n.u.	n.u.
Acier (cuve)	50,2	7850,0	473	n.u.	n.u.
Polyoléfines (nodules)	0,41	905,0	1900	n.u.	n.u.
Laine de verre (isolant)	0,035	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.

Tableau V-2 : Propriétés géométriques des données d'entrée du modèle

Matériaux	Epaisseur (m)	Diamètre (m)	Longueur (m)
Cuve	0,004	0,4	0,8
Nodules	0,002	0,098	n.u.
Isolant	0,05	n.u.	n.u.

Les comparaisons qui suivent ont été réalisées au stockage et au déstockage selon différents débits et selon une vitesse « rapide » ou « lente » comme définie dans le Chapitre IV. Cette comparaison portera essentiellement sur l'évolution de la température à la sortie de la cuve ainsi que sur la puissance échangée et l'énergie totale stockée ou déstockée durant l'expérience.

5.1. Déstockage lent

La figure V-6 présente une comparaison entre les évolutions temporelles des températures d'entrée et de sortie de la cuve du modèle numérique et du banc expérimental. Sur cette figure ainsi que sur les figures V-8 et V-10, les courbes relatives au modèle numérique sont toujours présentées en traits pointillés (rouges pour l'entrée (T_{IN} NUM) et verts pour la sortie (T_{OUT} NUM)), tandis que les courbes en traits pleins représentent les températures expérimentales (noirs pour l'entrée (T_{IN} EXP) et bleus pour la sortie (T_{OUT} EXP)).

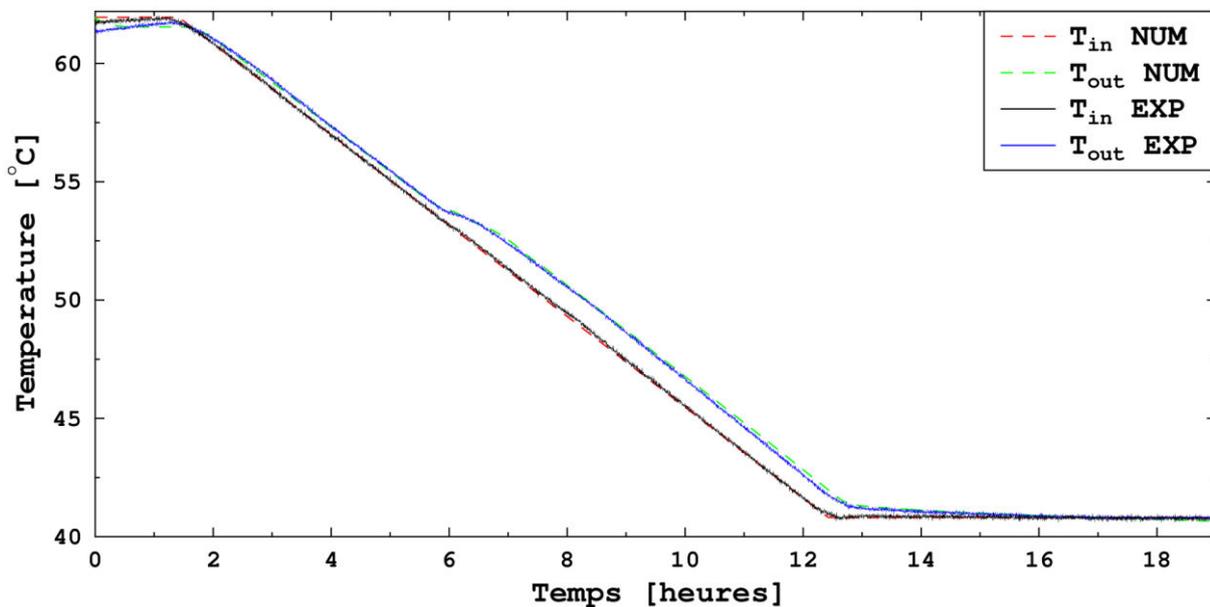


Figure V-6 : Comparaison des températures d'entrée et de sortie de cuve entre le modèle et l'expérience lors d'un déstockage de 62,1 °C à 40,8 °C avec une vitesse de -2 °C.h⁻¹ et un débit de 194 l.h⁻¹

L'évolution de la température à l'entrée de la cuve suit une rampe de -2 °C.h⁻¹ pour atteindre 40,8 °C en fin d'expérience. Notons que la température de sortie du modèle se superpose à la température de sortie mesurée expérimentalement lors de cette phase de déstockage, avec, notamment, un ralentissement de la décroissance de la température à partir d'environ 54 °C induit par le début de la cristallisation du MCP. Cette température correspond bien à la température du début de la cristallisation donnée par l'évolution de l'enthalpie (figure V-5).

La figure V-7 expose l'évolution des courbes de la puissance échangée avec la cuve de stockage et de l'énergie déstockée dans les mêmes conditions que précédemment.

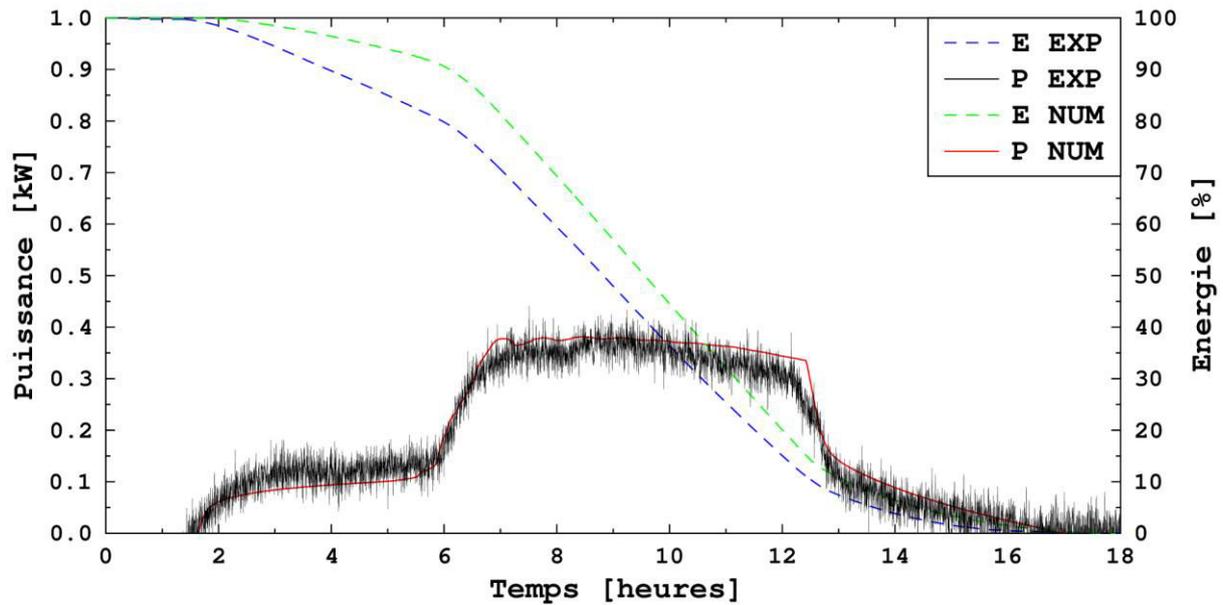


Figure V-7 : Comparaison des puissances et des énergies déstockées entre le modèle et l'expérience

Sur cette figure, comme sur les figures V-9 et V-11, les courbes d'énergie sont tracées en traits pointillés (verts pour le modèle et bleus pour l'expérimental), tandis que les courbes de puissance sont tracées en trait plein rouge pour le modèle et en trait plein noir pour l'expérimental.

Les courbes correspondant à la puissance proposent la même évolution mais ne sont pas totalement superposées. Cette légère différence influe directement sur l'évolution des courbes d'énergie qui présentent les mêmes variations, mais à des niveaux différents. Le tableau V-3 permet de regrouper les différentes énergies mises en jeu dans les cas du modèle et de l'expérience dans les mêmes conditions. Si les pertes thermiques sont équivalentes dans les deux cas, une légère différence au niveau de l'énergie déstockée est observable. Cet écart s'élève à 8,9 % et peut être dû à l'incertitude fournie par les thermocouples dans le cas expérimental.

Tableau V-3 : Comparaison des énergies entre le modèle et l'expérience lors d'un déstockage lent

	Modèle	Expérience
Energie déstockée (kWh)	4,5	4,1
Energie perdue (kWh)	1,2	1,2
Energie récupérée (kWh)	3,3	2,9

5.2. Stockage lent

La figure V-8 compare les températures à l'entrée et à la sortie de la cuve du modèle et de l'expérience dans le cas d'un stockage avec l'atteinte de la température finale de 69,9 °C via une rampe de 2 °C.h⁻¹ et un débit de 180 l.h⁻¹.

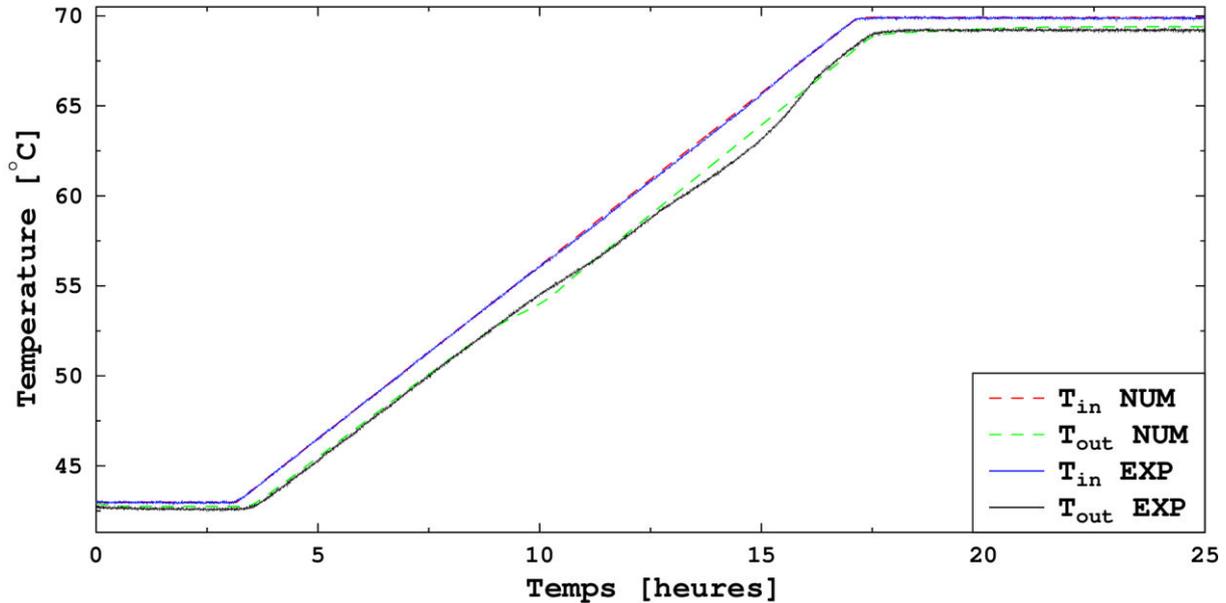


Figure V-8 : Comparaison des températures d'entrée et de sortie de cuve entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage de 43,0 °C à 69,9 °C avec une vitesse de 2 °C.h⁻¹ et un débit de 180 l.h⁻¹

On observe une excellente superposition des températures expérimentales et numériques de sortie de la cuve jusqu'à la température de changement de phase où les courbes se séparent légèrement. Cette différence observable au moment de la fusion pourrait être due à l'hypothèse qui consiste à supposer un transfert purement conductif au sein du MCP et une fusion parfaitement concentrique. En réalité, la fusion est bien concentrique au début en partant de la paroi du nodule mais dès que la quantité de MCP liquide est suffisante, la partie du MCP encore solide, ayant une masse volumique plus importante que celle de la phase liquide, va descendre au bas du nodule entraînant des mouvements de liquide. La fusion n'est plus parfaitement concentrique et de plus des phénomènes convectifs apparaissent, résultant du mouvement de la partie solide résiduelle du MCP dans le nodule.

La figure V-9 compare les énergies stockées et les puissances fournies à la cuve de stockage. Sur la courbe correspondant à la puissance du modèle, un pic correspondant au début de la fusion du matériau est constaté et il va s'étaler tout au long du processus de changement de phase. Sur la courbe de puissance expérimentale, l'évolution est autrement différente avec la présence de deux pics qui sont directement répercutés sur la courbe de température de la figure V-8. Ces deux pics apparaissent lors de tous les essais de stockage lent. Cette différence montre donc que la fusion ne se fait pas en réalité tout à fait de la même façon que dans le modèle.

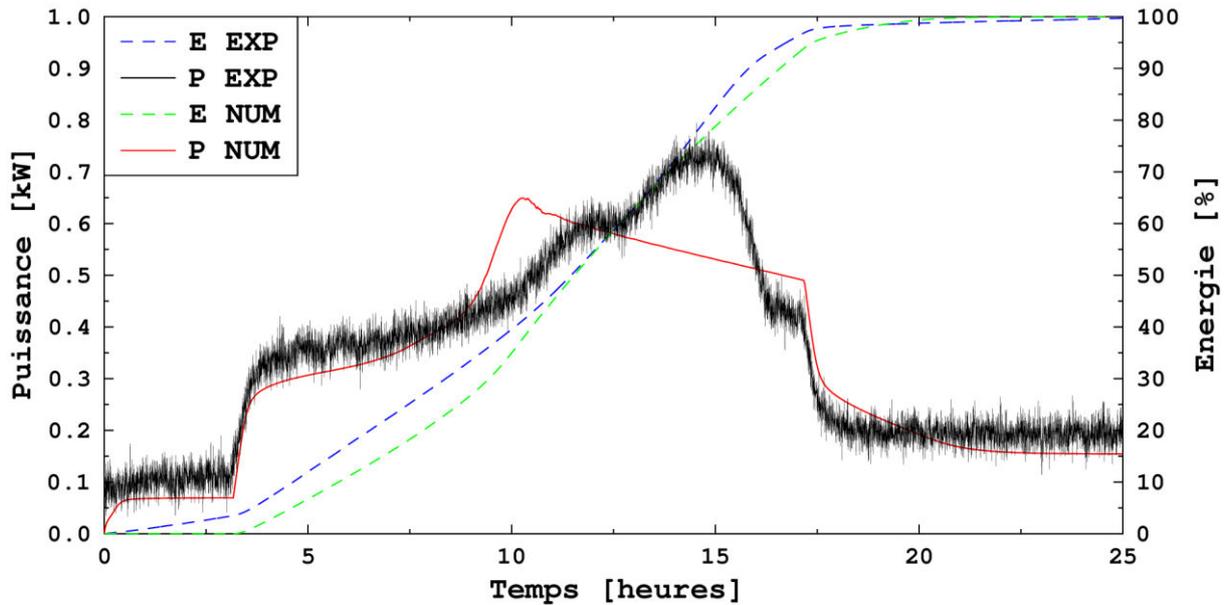


Figure V-9 : Comparaison des puissances et des énergies stockées entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage de 43,0 °C à 69,9 °C avec une vitesse de 2 °C.h⁻¹ et un débit de 180 l.h⁻¹

Le tableau V-4 regroupe les différentes données liées aux énergies relevées durant cet essai. Si la différence d'énergie stockée entre le modèle et l'expérience apparaît faible (0,2 kWh), la différence liée aux pertes thermiques est plus importante avec 0,4 kWh soit près de 20 %. Comme cela est visible sur la figure V-8, la température de sortie du modèle est légèrement supérieure à la température de sortie de l'expérience et pourrait être la cause de cet écart. Cet écart est également visible sur les courbes de puissance de la figure V-9 qui correspondent, en régime permanent, i.e. avant 3 h et après 21 h, à la puissance à fournir à la cuve pour compenser les pertes thermiques.

Tableau V-4 : Comparaison des énergies entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage lent

	Modèle	Expérience
Energie stockée (kWh)	4,1	3,9
Energie perdue (kWh)	2,1	2,5
Energie fournie (kWh)	6,2	6,4

5.3. Stockage rapide

La figure V-10 présente une comparaison des températures d'entrée et de sortie de la cuve fournies par le modèle et les relevés expérimentaux. Contrairement aux essais présentés précédemment, la température d'entrée du modèle ne se superpose pas à la température d'entrée expérimentale. Ceci est dû au fait que, dans un premier temps, pour réaliser ces études préliminaires, le modèle n'a pas été conçu pour prendre en compte une élévation non linéaire de la température d'entrée. Cette condition d'entrée sera modifiée lorsque le modèle sera couplé à un procédé industriel présentant un profil de températures dépendant de son fonctionnement. Une rampe de température, se rapprochant le plus possible de la température d'entrée expérimentale, a donc été imposée au niveau du modèle. Même si les conditions à l'entrée sont différentes et rendent la comparaison entre les résultats du modèle et de l'expérience moins précise, le stockage semble modélisé correctement.

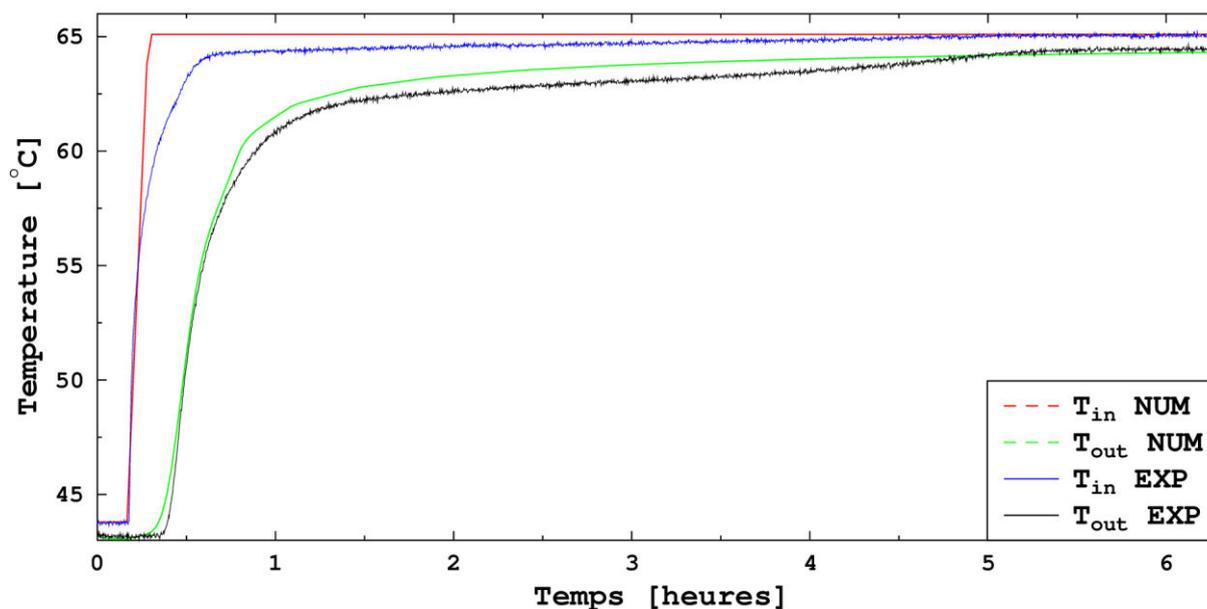


Figure V-10 : Comparaison des températures d'entrée et de sortie de cuve entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage de 43,8 °C à 65,1 °C et un débit de 194 l.h⁻¹

La figure V-11 présente l'évolution des puissances fournies à la cuve et des énergies qui y sont stockées. Les puissances présentent la même évolution avec un pic de même intensité se situant autour de 5 kW. Lorsque la température d'entrée se stabilise à sa valeur finale, la puissance se stabilise également autour d'une valeur permettant la fin du stockage mais aussi la compensation des pertes thermiques. La puissance correspondant à l'expérience, dans cette zone-là, i.e. entre 2 heures et 6 heures, est supérieure à la puissance fournie par le modèle. Cela rejoint les conclusions précédentes relatives à la figure V-8 qui met en avant une sous-estimation des pertes thermiques dans le modèle et qui est confirmée par le tableau V-5 qui synthétise les différentes énergies mises en jeu dans cet essai. En effet, avec 0,8 kWh, les pertes thermiques expérimentales sont supérieures aux pertes thermiques fournies par le modèle (0,6 kWh), soit un écart de 25 %. L'énergie stockée reste, quant à elle, proche entre le modèle et l'expérimental avec un écart de 4,8 %.

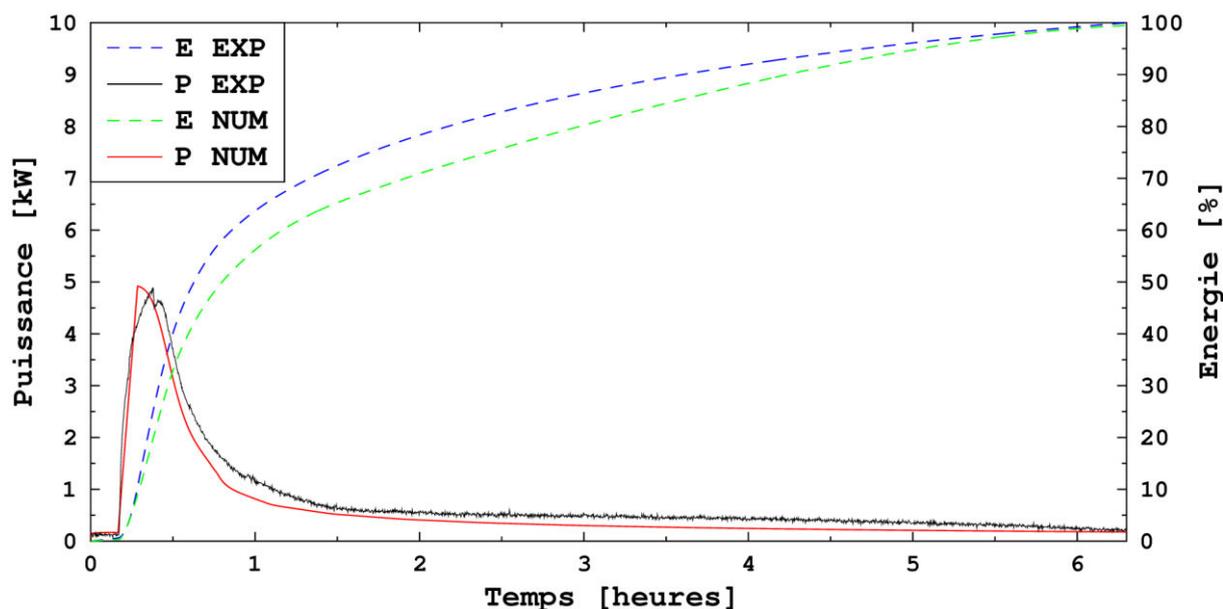


Figure V-11 : Comparaison des puissances et des énergies stockées entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage de 43,8 °C à 65,1 °C et un débit de 194 l.h⁻¹

Tableau V-5 : Comparaison des énergies entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage rapide

	Modèle	Expérimental
Energie stockée durant l'essai (kWh)	3,9	4,1
Energie perdue durant l'essai (kWh)	0,6	0,8
Energie fournie durant l'essai (kWh)	4,5	4,9

5.4. Influence du débit

Les trois essais qui précèdent montrent une bonne cohérence des résultats fournis par le modèle en comparaison avec les résultats obtenus expérimentalement. Les simulations effectuées ici vont permettre de vérifier que la modification du débit et de la température finale engendrent bien les mêmes répercussions sur les durées de stockage que les essais réalisés expérimentalement. Les deux simulations qui suivent, s'attacheront donc à réaliser une comparaison uniquement sur les quantités d'énergie stockées et sur les temps nécessaires pour stocker cette énergie, afin de vérifier que les tendances obtenues expérimentalement dans le Chapitre IV se retrouvent avec les résultats fournis par le modèle.

La figure V-12 présente une comparaison, au stockage, entre les températures de sortie de cuve fournies par le modèle numérique, pour une température d'entrée de cuve de 70,0 °C et deux débits différents : une simulation réalisée à 180 l.h⁻¹ et une autre réalisée à 540 l.h⁻¹. L'évolution des températures de sortie de la cuve fournies par le modèle présentent les mêmes tendances que les températures expérimentales de sortie de cuve affichées sur la figure IV-43 du Chapitre IV.

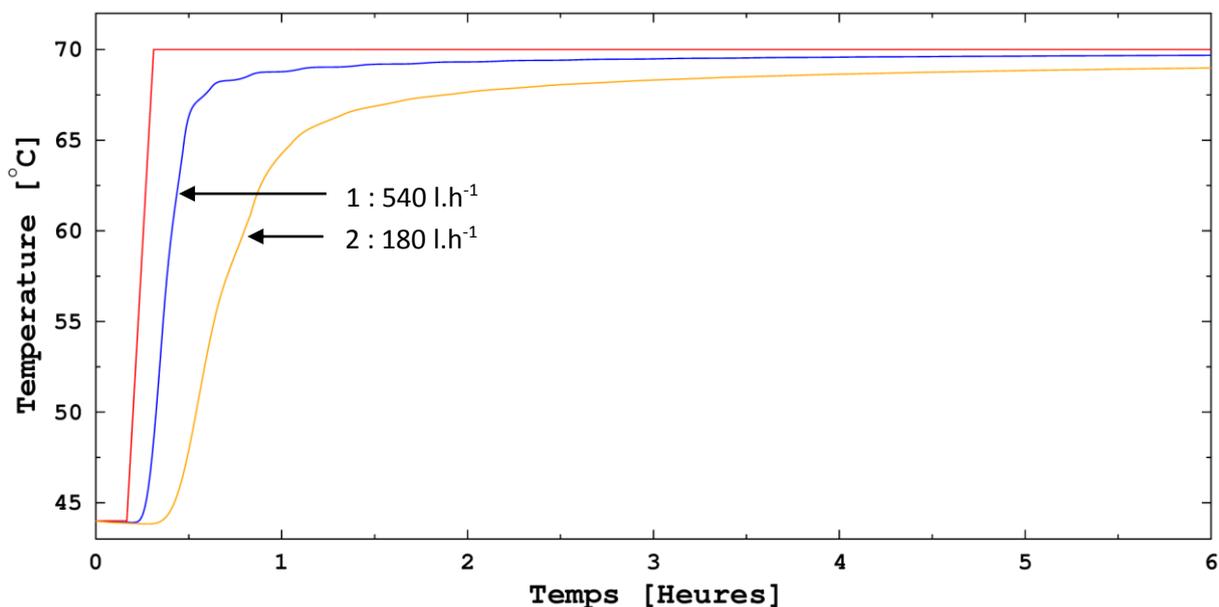


Figure V-12 : Comparaison numérique des températures de sortie de cuve au stockage avec une température finale de 70,0 °C et des débits de 180 l.h⁻¹ et 540 l.h⁻¹

Lors du début du réchauffement, les deux températures de sortie restent constantes pendant une période différente. Cet écart est directement induit par la différence de débit, qui va modifier le temps de séjour du fluide caloporteur au sein de la cuve. Ainsi, plus le débit est important et plus le temps de séjour est court.

Le ralentissement du réchauffement de la température de sortie, lié au changement de phase, est nettement plus important lorsque le débit est faible. Ceci peut être expliqué en regardant

l'évolution de la puissance en fonction du temps pour les deux essais (figure V-12bis). Lors du début de la fusion (au-dessus de 50 °C), la puissance échangée n'est pas la même pour les deux essais. Elle est de l'ordre de 10 kW pour le débit le plus fort et de 3 kW pour le faible débit. Moins la puissance de réchauffement est forte plus le ralentissement du réchauffement dû à la fusion est donc marqué.

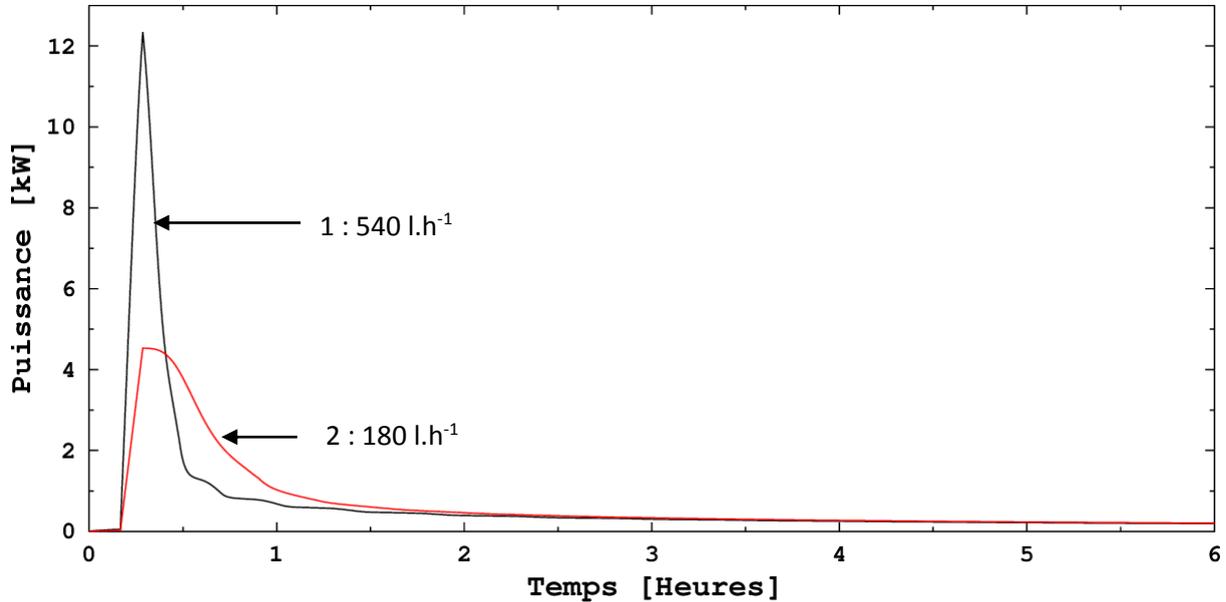


Figure V-12bis : Comparaison des puissances échangées

Lors de la phase de stabilisation, la température de sortie correspondant à la simulation réalisée avec le débit le plus fort atteint une température supérieure à celle réalisée avec le débit le plus faible. Les pertes thermiques sont les mêmes mais comme elles correspondent au produit du débit multiplié par l'écart de température entre l'entrée et la sortie, plus le débit est important et plus l'écart de température sera faible entre l'entrée et la sortie de la cuve.

Les énergies stockées au cours des simulations sont égales (tableau V-6), et le temps nécessaire pour stocker 95 % de l'énergie est inférieur pour le plus fort débit avec 4,8 h contre 5,6 h pour le débit le plus faible. Ces résultats concordent avec les résultats expérimentaux présentés dans la partie 2.3.b) du Chapitre IV.

Tableau V-6 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence du débit

Simulation	1	2
Débit (l.h ⁻¹)	540	180
Température finale (°C)	70,0 °C	
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,4	
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,0	
$\tau_{95\%}$ (h)	4,8	5,6

Les mêmes tendances ont été trouvées avec la simulation d'un déstockage où l'augmentation du débit réduit le temps de déstockage.

5.5. Influence de la température finale

La figure V-13 présente l'évolution des températures de sortie de la cuve pour deux températures d'entrée données et un débit fixé à 180 l.h⁻¹. La première simulation a été réalisée avec une température d'entrée de 75,0 °C tandis que la deuxième simulation a été menée avec une température de 65,0 °C.

Malgré un ralentissement plus marqué de l'augmentation de la température de la sortie dans le cas où la température d'entrée est la plus faible, les deux températures de sortie ont le même type d'évolution au cours du temps.

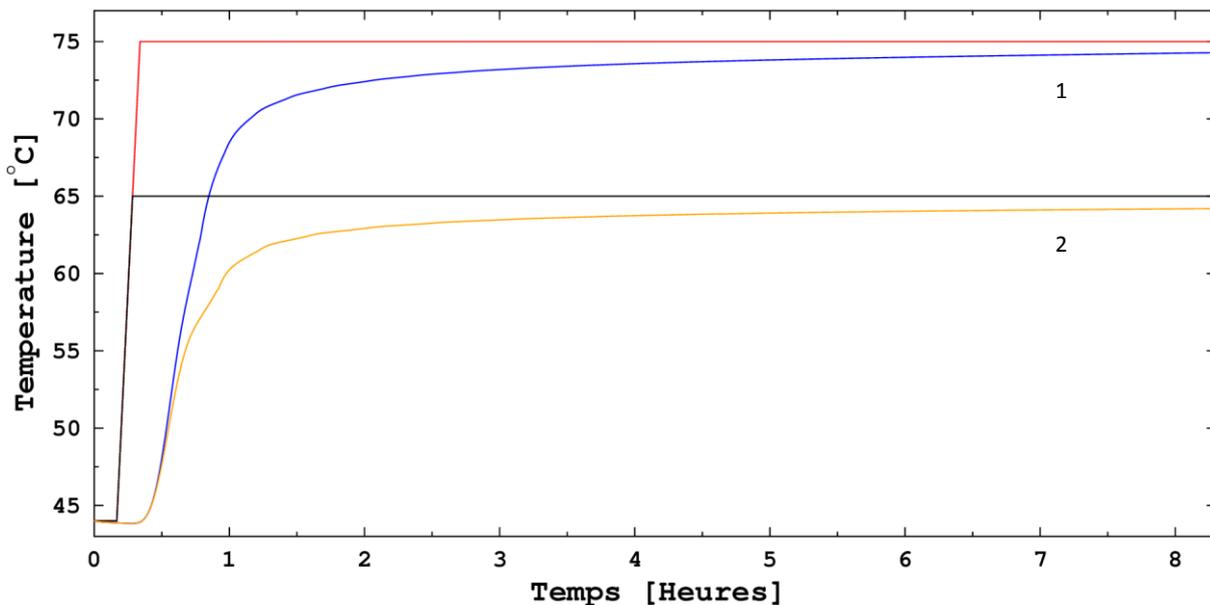


Figure V-13 : Comparaison numérique des températures de sortie de cuve au stockage avec un débit de 180 l.h⁻¹ et des températures finales de 65,0 °C et 75,0 °C

Les résultats des simulations recensés dans le tableau V-7 montrent un temps de stockage nettement inférieur pour l'essai dont la température finale était établie à 75 °C avec un temps de stockage à 95 % de 4,7 h alors qu'il atteint 7,3 h pour la simulation réalisée à 65 °C.

Tableau V-7 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence de la température finale

Simulation	1	2
Débit (l.h ⁻¹)	180	
Température finale (°C)	75,0 °C	65,0 °C
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,9	3,7
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,1	0,9
$\tau_{95\%}$ (h)	4,7	7,3

Les mêmes tendances ont été trouvées avec la simulation d'un déstockage où la diminution de la température finale réduit le temps de déstockage.

Les observations établies lors de la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats fournis par le modèle montrent une bonne concordance au déstockage comme au stockage même si la modélisation du processus de fusion du MCP ne semble pas parfaite. Les simulations réalisées avec les mêmes températures d'entrée permettent de visualiser la superposition des

courbes de températures fournies par le modèle et celles fournies par les essais expérimentaux. De plus, les simulations supplémentaires permettant de visualiser l'influence de la variation du débit et de la température finale sur les durées de stockage et de déstockage, présentent des tendances en accord les résultats expérimentaux, à savoir : une diminution du temps de stockage lorsque le débit est le plus grand ou lorsque la température est la plus élevée, une diminution du temps de déstockage lorsque le débit augmente et la température diminue.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, ce modèle sera utilisé pour mieux comprendre le fonctionnement des phases de stockage et déstockage. Des études paramétriques seront réalisées. Seront analysées successivement, les influences : du type de MCP utilisé, de la conductivité thermique de l'enveloppe des nodules, de la conductivité thermique du MCP, de la taille des nodules en faisant attention à bien conserver la même quantité de MCP dans la cuve, puis l'influence des dimensions de la cuve et enfin l'influence des pertes thermiques sur une cuve de taille industrielle. Il est à noter que durant ces études, le nombre de nodules est fixé selon la compacité théorique obtenue lors d'un remplissage d'un volume par un empilement aléatoire de sphères et qui s'élève à environ 60 %, soit 121 nodules pour un volume utile de 100 litres pour la cuve.

Après chaque simulation, un tableau récapitulatif recensant les paramètres modifiés sera présenté, mais également les principaux paramètres de simulation, permettant de visualiser rapidement les conditions de simulation. Les autres paramètres non-mentionnés sont fixés selon les valeurs recensées dans les tableaux V-1 et V-2. Les énergies mises en jeu et le temps de stockage à 95 % seront également ajoutés.

6 – Etudes paramétriques

Les résultats obtenus donnant les mêmes tendances pour le stockage et le déstockage, les études paramétriques ne sont présentées que pour le stockage.

6.1. Influence du type de MCP

L'influence du type de MCP est étudiée avec le modèle en comparant l'acide stéarique de grade industriel caractérisé dans cette thèse et utilisé lors des premières simulations et un MCP avec des propriétés thermo-physiques semblables mais considéré comme un corps pur (figure V-14). La température de fusion de ce matériau considéré comme un corps pur a été fixée à 53,8 °C et sa capacité calorifique massique a été imposée à 1781 J.kg⁻¹.K⁻¹ pour les phases liquides et solides [NIST, 2016] et sa chaleur latente est égale à 185 kJ.kg⁻¹.

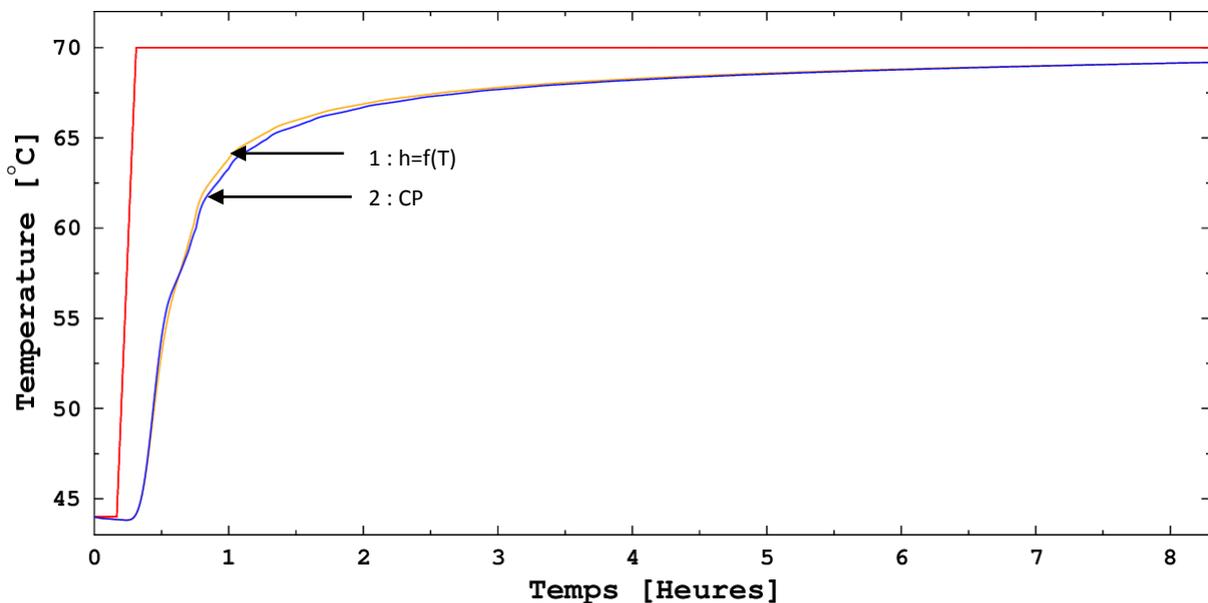


Figure V-14 : Evolution des températures de sortie pour une température finale de 70,0 °C et un débit de 180 l.h⁻¹ avec l'acide stéarique industriel caractérisé par calorimétrie (courbe 1 jaune) et l'acide stéarique considéré comme un corps pur (courbe bleu 2)

Bien que les résultats soient très proches, l'évolution des températures de sortie de la cuve montre un décrochage légèrement plus rapide pour le matériau de grade industriel caractérisé par calorimétrie et dont le profil enthalpique est directement intégré au modèle. Ce phénomène est lié au fait que la fusion s'amorce autour de 50 °C pour l'acide stéarique de grade industriel pour finir à 55 °C alors que le matériau considéré comme un corps pur, fond à une température constante de 53,8 °C.

L'évolution des énergies et des puissances est représentée sur la figure V-15. Les conclusions rejoignent celles déjà établies dans le graphe ci-dessus avec une puissance qui diffère très légèrement entre les deux matériaux, et qui est justifiée par un processus de fusion qui se déroule sur un intervalle de température différent.

Le tableau V-8 permet de valider ces résultats et souligne la faible influence du type de MCP dans ces simulations avec les conditions qui ont été imposées.

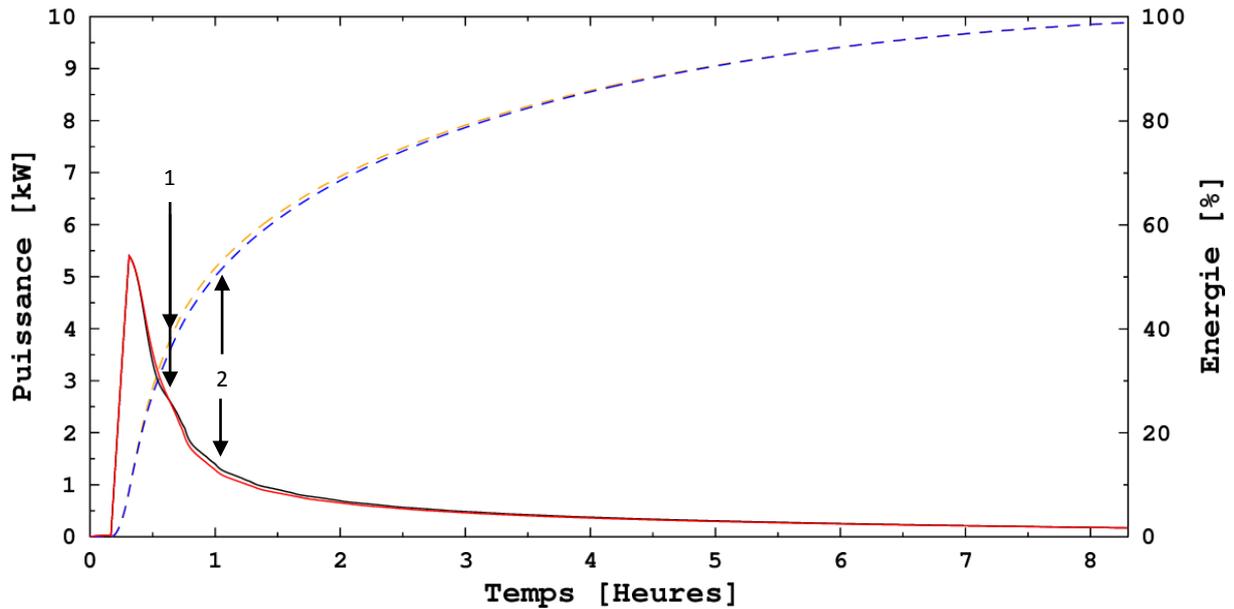


Figure V-15 : Evolution de l'énergie stockée et de la puissance fournie à la cuve, relatives aux données de la figure V-14

Tableau V-8 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence du type de MCP

Simulation	1	2
Type de MCP	$h = f(T)$	Corps Pur
Débit ($l \cdot h^{-1}$)	180	
Température finale ($^{\circ}C$)	70,0	
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,4	
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,0	
$\tau_{95\%}$ (h)	6,4	

6.2. Influence de la conductivité de l'enveloppe des nodules

Les résultats observables sur la figure V-16 ont été obtenus avec une température finale de $70,0^{\circ}C$ et un débit de $180 l \cdot h^{-1}$. Les propriétés thermo-physiques du MCP correspondent aux propriétés du matériau de grade industriel de base. Seule la conductivité thermique de l'enveloppe des nodules a été modifiée. La première simulation a été réalisée avec une enveloppe en polyoléfine, comme celles qui sont commercialisées par l'entreprise CRISTOPIA, avec une conductivité thermique de $0,41 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Lors de la deuxième simulation, l'utilisation de nodules dont l'enveloppe serait en acier inoxydable - AISI 316 est considérée, avec une conductivité thermique de $16,3 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [Goodfellow, 2016b].

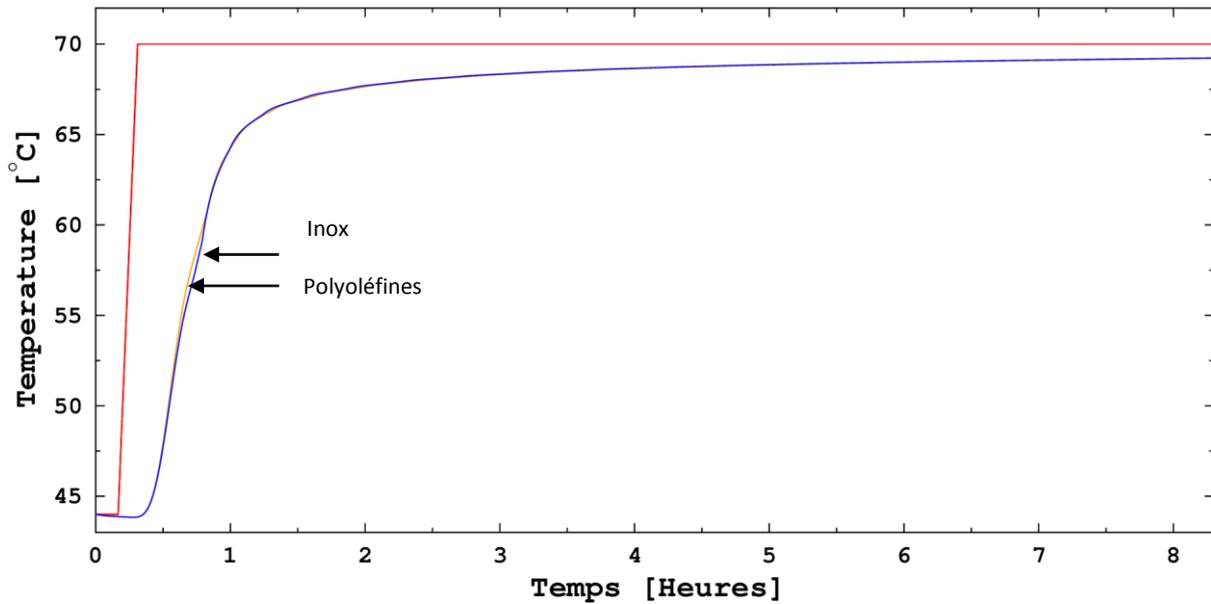


Figure V-16 : Evolution des températures de sortie pour une température finale de 70,0 °C et un débit de 180 l.h⁻¹ avec une conductivité thermique de l'enveloppe du nodule de 0,41 W.m⁻¹.K⁻¹ (courbe 1 orange) et une autre de 16,3 W.m⁻¹.K⁻¹ (courbe 2 bleue)

L'évolution des températures de sortie est semblable au cours des deux simulations. Le seul écart, très peu perceptible, apparaît aux premiers instants du décrochage, lors du processus de fusion, où l'inflexion de la température de sortie, relative à l'enveloppe en inox est légèrement plus marquée que l'inflexion de la température de sortie relative à l'enveloppe en polyoléfine. Cette différence est induite par un meilleur transfert thermique entre le fluide caloporteur et les nodules, accentuant la puissance échangée, et donc la captation de l'énergie thermique par les nodules.

L'évolution des puissances fournies et des énergies stockées est visible sur la figure V-17. Les courbes sont parfaitement superposées jusqu'à la fusion du matériau où le léger décalage, déjà observé sur la figure V-16, apparaît sur les courbes de puissance et d'énergie. Les mesures énergétiques recensées dans le tableau V-9 permettent de voir que ce décalage n'engendre pas de différence sur les performances du stockage avec une durée de 6,4 heures pour stocker 95 % de l'énergie.

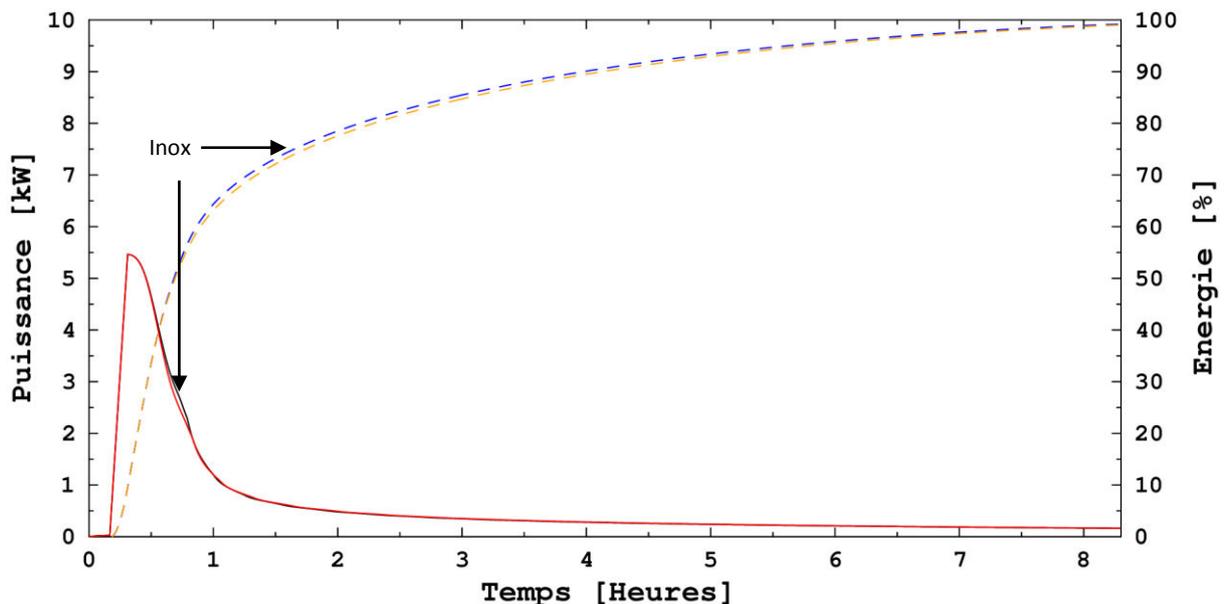


Figure V-17 : Evolution de l'énergie stockée et de la puissance fournie à la cuve, relatives aux données de la figure V-16

Tableau V-9 - Synthèse des résultats numériques sur l'influence de la conductivité thermique des nodules

Enveloppe du nodule	Polyoléfines	Inox
Conductivité du nodule ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,41	16,3
Débit ($l.h^{-1}$)		180
Température finale ($^{\circ}C$)		70,0
Energie stockée durant la simulation (kWh)		4,4
Energie perdue durant la simulation (kWh)		1,0
$\tau_{95\%}$ (h)		6,4

Ces résultats montrent que la résistance thermique correspondant à la paroi du nodule est négligeable en comparaison des autres résistances thermiques. Pour rappel, les résistances thermiques dans ces échanges thermiques sont au nombre de trois : la résistance thermique conductive du MCP, la résistance thermique conductive de la paroi du nodule et la résistance thermique convective entre le nodule et le fluide caloporteur. La définition de ces résistances est rappelée dans les équations ci-dessous :

$$R_{th,condNod} = \frac{1}{4.\pi.\lambda_{Nod}} \cdot \left(\frac{1}{r_{int,Nod}} - \frac{1}{r_{ext,Nod}} \right) \quad (Eq. V-23)$$

$$R_{th,convNod} = \frac{1}{h.S_{Nod}} \quad (Eq. V-24)$$

$$R_{th,MCP}(t) = \frac{1}{4.\pi.\lambda_{MCP,l}} \cdot \left(\frac{1}{r_l(t)} - \frac{1}{r_{int,Nod}} \right) \quad (Eq. V-25)$$

Avec $r_l(t)$ le rayon à l'interface solide-liquide à l'intérieur du nodule.

Dans les conditions de simulation présentées ici, les résistances thermiques conductive du nodule et convective entre le nodule et le fluide caloporteur valent respectivement $0,06 K.W^{-1}$ et $0,15 K.W^{-1}$. La résistance thermique conductive du MCP a été calculée puis tracée en fonction du rayon à l'interface solide-liquide (figure V-18).

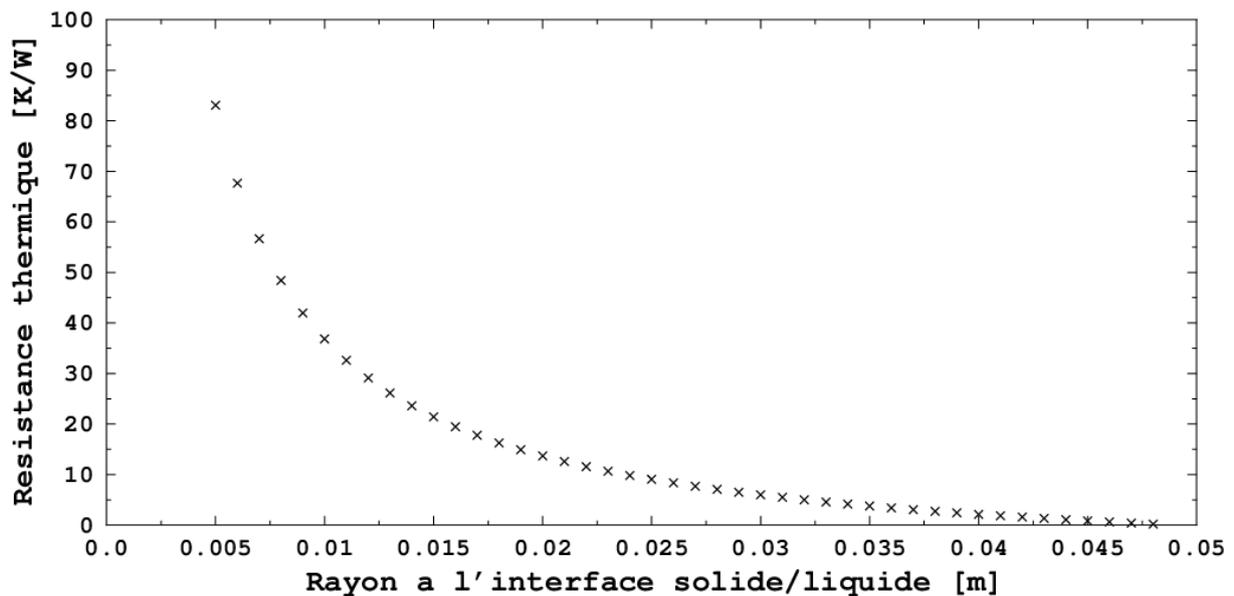


Figure V-18 : Evolution de la résistance thermique conductive du MCP en fonction du rayon à l'interface solide-liquide

Quand le rayon est proche de 0,047 m, le MCP est encore solide et dès que la fusion commence la résistance thermique augmente. Cette résistance thermique conductive du MCP apparait largement supérieure aux autres résistances thermiques dès que le changement d'état commence. C'est donc la modification de cette résistance qui va permettre un transfert d'énergie thermique plus ou moins rapide entre le fluide caloporteur et le MCP. L'impact de la conductivité thermique du MCP est donc analysé dans le paragraphe suivant.

6.3. Influence de la conductivité thermique du MCP

La figure V-19 présente une simulation réalisée avec cinq conductivités thermiques différentes pour le MCP. La première conductivité thermique est celle de l'acide stéarique de grade laboratoire affichant $0,176 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $57 \text{ }^\circ\text{C}$ en phase solide et $0,172 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $77 \text{ }^\circ\text{C}$ en phase liquide [Vargaftik et al., 1993]. La deuxième conductivité thermique a été fixée en accord avec les résultats de Li, pour lequel l'ajout de 10 % de matériaux composites dans un MCP de la famille des paraffines ayant une conductivité thermique initiale de $0,162 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ permet de multiplier sa conductivité d'un facteur 10 [Li, 2013]. La deuxième simulation a donc été réalisée avec une conductivité de $1,76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en phase solide et $1,72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en phase liquide. De plus, et afin de visualiser la limite de l'augmentation de la conductivité thermique du MCP sur le temps de stockage, trois autres simulations ont été réalisées avec des conductivités thermiques multipliées par un facteur 5, 50 et 100 par rapport à la conductivité thermique réelle de l'acide stéarique.

La température finale a été fixée à $70,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et le débit à 180 l.h^{-1} . L'enveloppe du nodule est en polyoléfines affichant une conductivité thermique de $0,41 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La variation d'enthalpie considérée du MCP est toujours celle de l'acide stéarique de grade industriel.

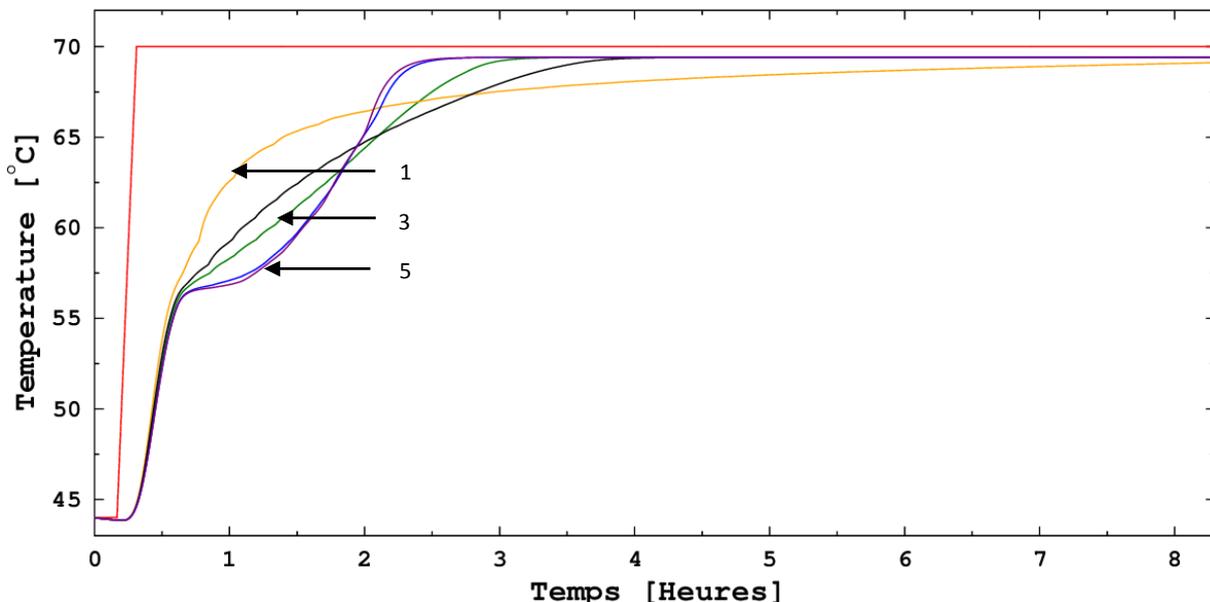


Figure V-19 : Evolution des températures de sortie pour une température finale de $70,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et un débit de 180 l.h^{-1} selon cinq conductivités thermiques du MCP, allant de la conductivité de base : $0,176 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (solide) et $0,172 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (liquide) (courbe 1) à une conductivité multipliée par 100 : $17,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (solide) et $17,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (liquide) (courbe 5)

Le décrochage de la température de sortie de la cuve, lié au processus de fusion du MCP, est bien plus important quand le MCP présente une meilleure conductivité thermique. Ceci est dû au fait qu'il peut absorber une plus grande quantité d'énergie sur une même période, réduisant considérablement le temps de stockage. L'évolution de la température de sortie montre bien que la température finale est

atteinte plus vite lorsque la conductivité est augmentée. Il est cependant possible de remarquer qu'entre la simulation où la conductivité thermique initiale du MCP est multipliée par 50 et celle où elle est multipliée par 100, le temps de stockage évolue très peu. Ceci souligne le fait que la résistance thermique liée au MCP n'est plus limitante et que pour continuer à réduire le temps de stockage il faudra réduire la résistance thermique de la paroi du nodule (en augmentant sa conductivité) ou la résistance thermique entre le nodule et le fluide caloporteur (en augmentant le coefficient convectif ou la surface d'échange).

La figure V-20 illustre l'évolution des puissances fournies à la cuve ainsi que des énergies qui y sont stockées.

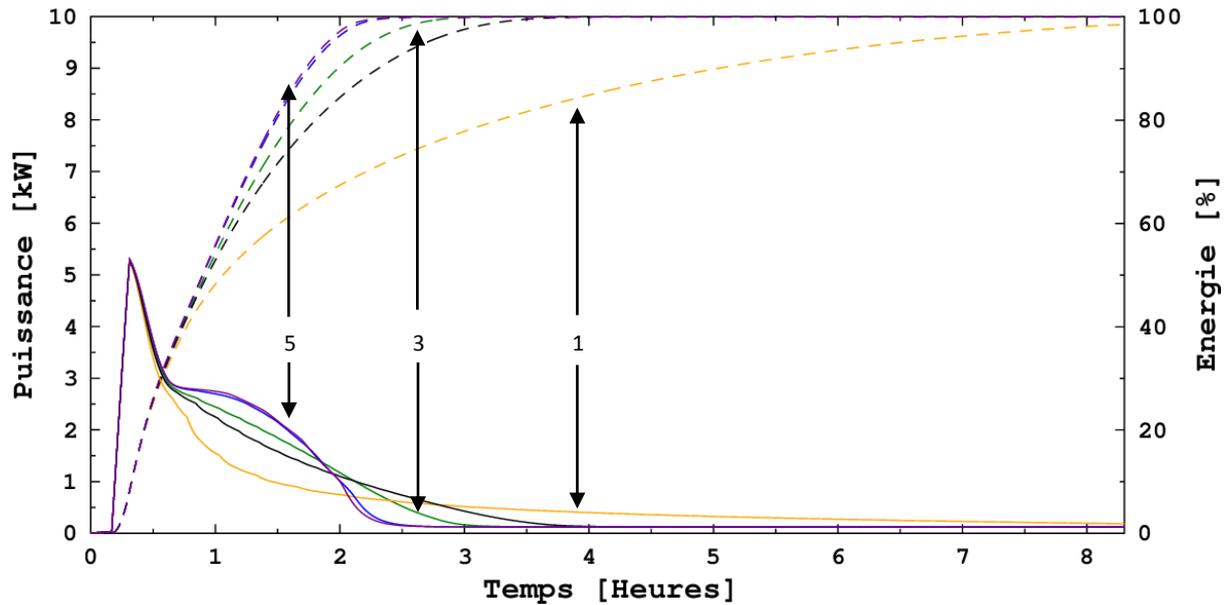


Figure V-20 : Evolution de l'énergie stockée et de la puissance fournie à la cuve, relatives aux données de la figure V-19

Lors de la fusion, le MCP présentant une conductivité thermique dopée d'un facteur 100 capte plus d'énergie provenant du fluide caloporteur. La puissance fournie à la cuve est donc plus grande et l'énergie est stockée plus rapidement. Le processus de stockage est donc considérablement réduit avec une durée totale de 1,7 heure contre 6,4 heures pour le MCP de base (tableau V-9).

Tableau V-9 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence de la conductivité thermique du MCP

Simulation	1	2	3	4	5
Conductivité du MCP (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,176 (sol.) 0,172 (liq.)	0,88 (sol.) 0,86 (liq.)	1,76 (sol.) 1,72 (liq.)	8,8 (sol.) 8,6 (liq.)	17,6 (sol.) 17,2 (liq.)
Débit (l.h ⁻¹)	180				
Température finale (°C)	70,0				
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,4				
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,0				
$\tau_{95\%}$ (h)	6,4	2,5	2,1	1,7	1,7

6.4. Influence de la taille des nodules

La dimension des nodules est analysée dans ce paragraphe. En effet, l'entreprise CRISTOPIA commercialise des nodules présentant deux tailles différentes. Des nodules avec un diamètre de 77 mm et des nodules avec un diamètre de 98 mm. Dans ce paragraphe, l'influence de la taille des nodules sur les performances du stockage sera étudiée. Notons que le nombre de nodules est ajusté selon une compacité toujours fixée à 60 %. Ainsi, le nombre de nodules est ajusté afin de maintenir la masse de MCP constante au sein de la cuve de stockage au cours des deux simulations, et le volume de fluide caloporteur reste identique quelle que soit la taille des nodules.

La figure V-21 montre l'évolution des températures d'entrée et de sortie de cuve selon les deux diamètres de nodules utilisés et pour une température finale de 70 °C et un débit de 180 l.h⁻¹.

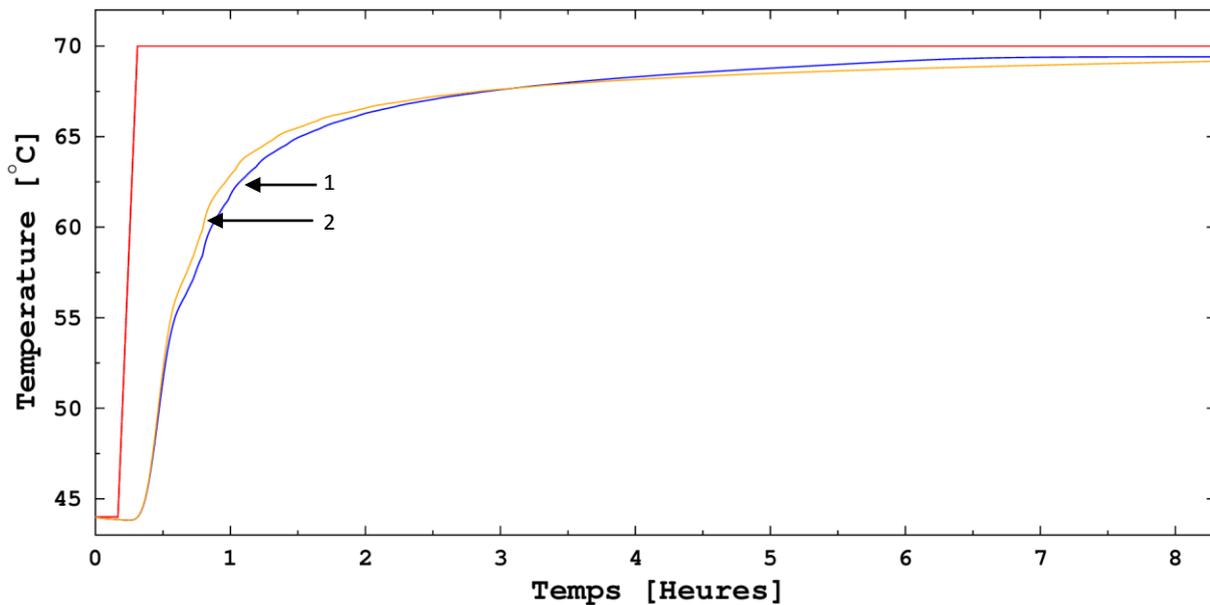


Figure V-21 : Evolution des températures de sortie pour une température finale de 70,0 °C et un débit de 180 l.h⁻¹ avec une simulation à 121 nodules de 98 mm de diamètre (courbe 2) et une autre à 251 nodule de 77 mm de diamètre (courbe 1)

Le décrochage de la température de sortie lors de la fusion est plus marqué lorsque les nodules sont plus petits, et que l'atteinte de la température finale est plus rapide. Ceci met en exergue la présence de meilleurs transferts thermiques lorsque les nodules sont petits, découlant directement de l'augmentation de la surface d'échange et du coefficient d'échange convectif entre les nodules et le fluide caloporteur. En effet, cette surface d'échange est de 3,65 m² lorsque les nodules mesurent 98 mm de diamètre, contre 4,68 m² lorsque leur diamètre vaut 77 mm, soit une augmentation de 28 % de la surface d'échange. De plus, le coefficient d'échange convectif entre le fluide caloporteur et les nodules est lui aussi augmenté, passant de 228 W.m⁻².K⁻¹ à 287 W.m⁻².K⁻¹.

La figure V-22 expose les puissances fournies et les énergies stockées selon les conditions de simulation annoncées en préambule de la figure V-21.

Les conditions opératoires étant identiques, les courbes de puissances et d'énergies sont superposées jusqu'au processus de fusion où l'augmentation de la surface d'échange entre le fluide caloporteur et les nodules entraîne une puissance échangée plus grande que dans le cas standard (courbe 2).

Si l'énergie totale stockée est égale dans les deux simulations, l'augmentation de la puissance permet un stockage nettement plus rapide dans le cas où les nodules ont un diamètre de 77 mm, avec l'atteinte

d'un stockage complété à 95 % en 4,3 heures contre 6,4 heures pour les nodules présentant un diamètre de 98 mm (tableau V-10).

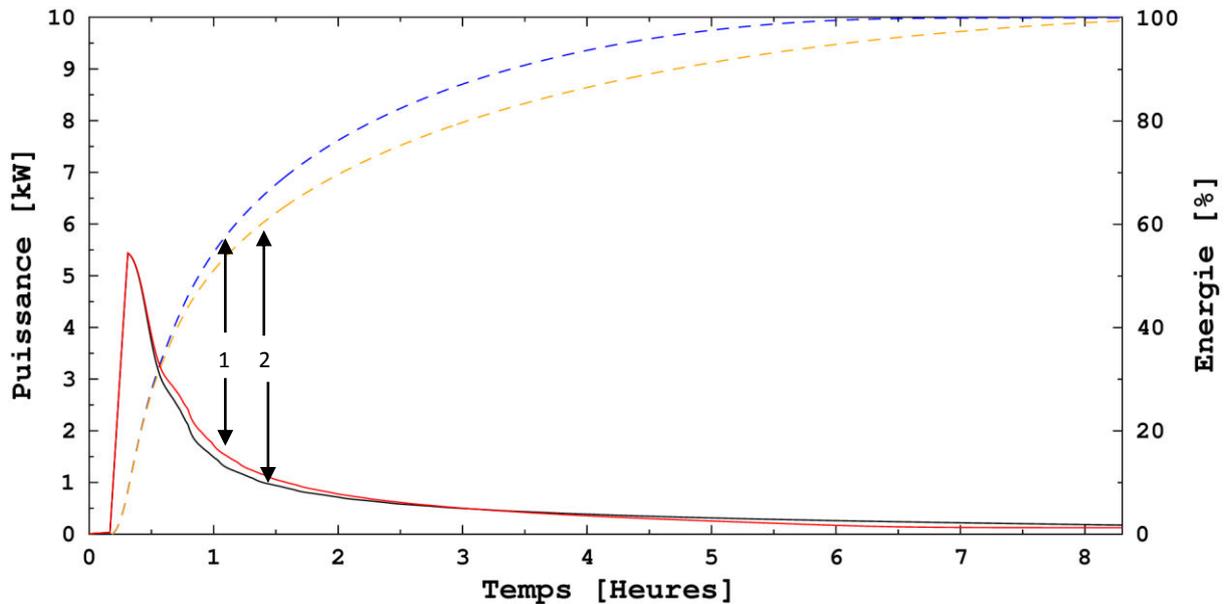


Figure V-22 : Evolution de l'énergie stockée et de la puissance fournie à la cuve, relatives aux données de la figure V-21

Tableau V-10 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence de la taille des nodules

Simulation	1	2
Diamètre du nodule (mm)	77	98
Nombre de nodules	251	121
Débit (l.h ⁻¹)	180	
Température finale (°C)	70,0	
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,4	
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,0	
$\tau_{95\%}$ (h)	4,3	6,4

6.5. Influence des dimensions de la cuve

6.5.a) Influence de la longueur et du diamètre

L'influence de la longueur et du diamètre de la cuve a été analysée ici (figure V-23). Un essai au stockage avec les dimensions de la cuve pilote a été comparé avec un essai sur une cuve présentant le même volume mais une longueur deux fois supérieure. Le diamètre a été adapté en conséquence afin de maintenir un volume de cuve de 100 litres.

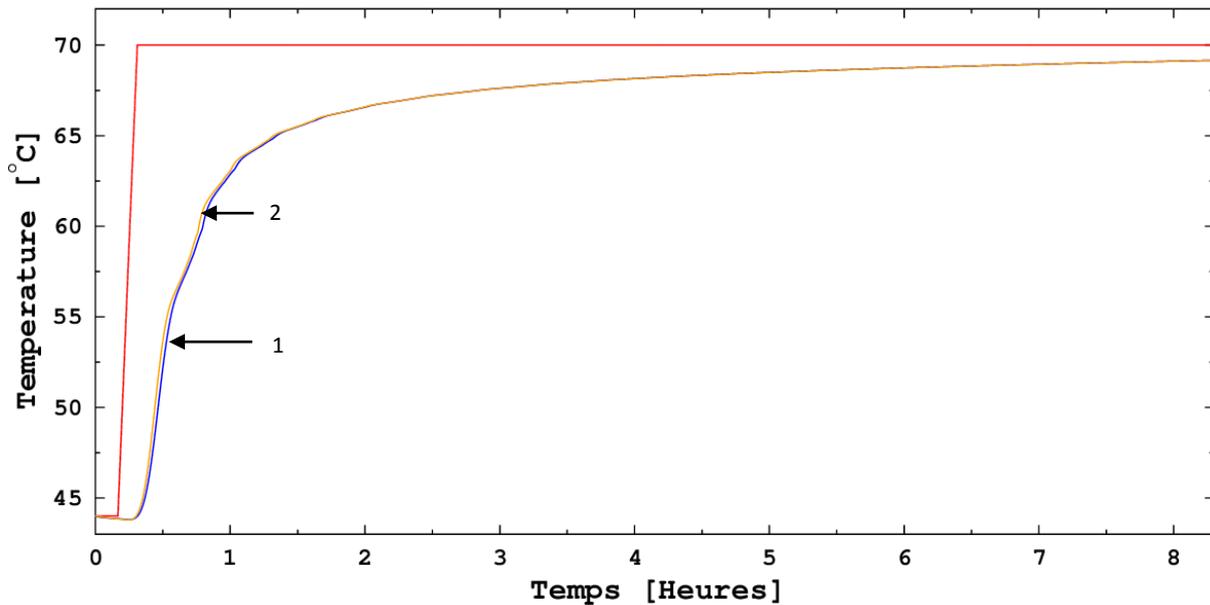


Figure V-23 : Evolution des températures de sortie pour une température finale de 70,0 °C et un débit de 180 l.h⁻¹ avec une cuve de 0,1 m³ et une longueur de 0,8 m (courbe 1 bleue) et une autre de 1,6 m (courbe 2 orange)

Les températures de sortie de cuve sont superposées lors de ces deux simulations. Ainsi, les résultats montrent que, à volume constant, la longueur de la cuve n’influe pas sur les performances du stockage tant que l’écoulement reste de type piston (tableau V-11).

Tableau V-11 : Synthèse des résultats numériques sur l’influence de la longueur de la cuve

Simulation	1	2
Débit (l.h ⁻¹)	180	
Température finale (°C)	70,0	
Volume (m ³)	0,1	
Longueur (m)	0,8	1,6
Diamètre (m)	0,4	0,28
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,4	
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,0	
$\tau_{95\%}$ (h)	6,4	

6.5.b) Influence de la taille de la cuve

Dans ce paragraphe, l’utilisation d’une cuve de taille industrielle qui viendrait accueillir notre procédé de stockage, à savoir l’acide stéarique encapsulé dans des nodules sphériques de 98 mm de diamètre, a été simulée. La simulation a été lancée sur une cuve de taille 100 fois plus grande que la cuve pilote utilisée au LaTEP et qui affiche comme dimensions, 400 mm de diamètre, 800 mm de hauteur et 4,0 mm d’épaisseur pour une contenance totale de 0,1 m³. La cuve industrielle, imaginée ici, possède un diamètre extérieur de 1940 mm, une hauteur de 3600 mm et une épaisseur de 40 mm, pour une contenance totale légèrement supérieure à 10 m³. Le nombre de nodules est passé de 121 à 12100 et le débit est lui aussi passé de 180 l.h⁻¹ à 18000 l.h⁻¹, afin de conserver les mêmes conditions opératoires (même temps de passage du fluide caloporteur, même quantité d’énergie stockée et mêmes températures initiales et finales).

La figure V-24 présente l’évolution des températures de sortie, des deux cuves, fournies par le modèle. Dans le cas où la cuve affiche un volume de 10 m³ (courbe 2), la température de sortie est nettement inférieure à la température de sortie dans le cas où la contenance de la cuve est de 0,1 m³. Cet écart

est induit par la présence des pertes thermiques. En effet, à conditions opératoires égales, la surface d'échange entre l'air extérieur et la cuve est bien plus importante sur la cuve de 10 m³, augmentant considérablement l'écart entre les températures d'entrée et de sortie de cuve.

Le ralentissement de l'évolution de la température au cours du processus de fusion est identique, lors des deux simulations, car les conditions opératoires font que le fluide caloporteur fournit autant d'énergie à chaque nodule. L'écart entre les températures de début de ralentissement des températures de sortie au moment du changement de phase est la conséquence directe de l'écart de température visible au début de la rampe de chauffe et qui est causé par les pertes thermiques.

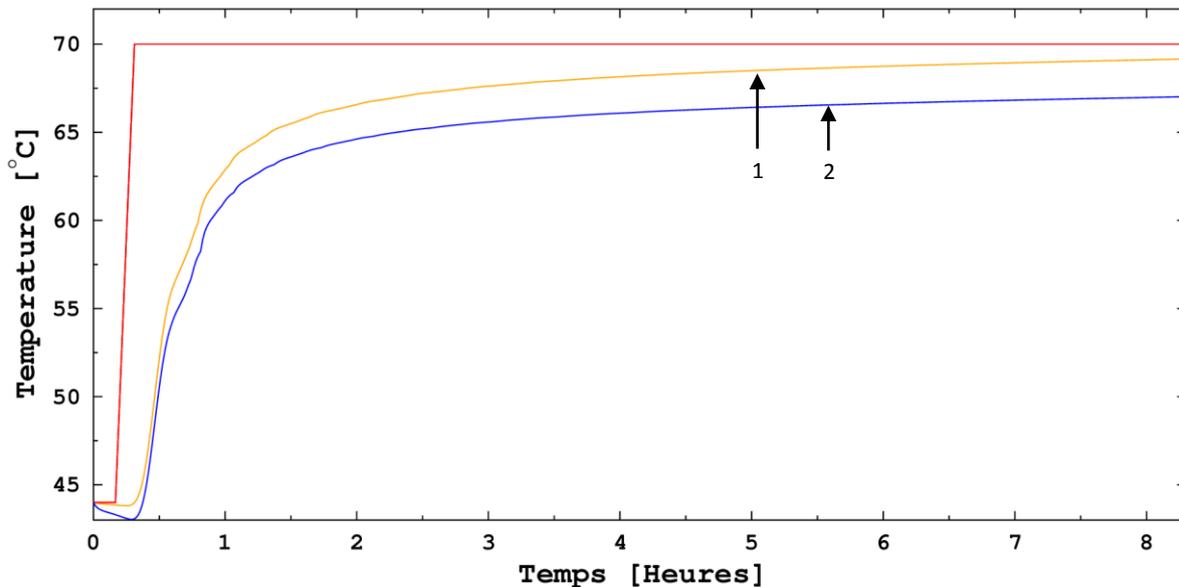


Figure V-24 - Evolution des températures de sortie pour une température finale de 70,0 °C et un débit de 180 l.h⁻¹ sur une cuve de 0,1 m³ (courbe 1) et 18000 l.h⁻¹ sur une autre de 10 m³ (courbe 2)

Les courbes de puissance et d'énergie sont tracées sur la figure V-25.

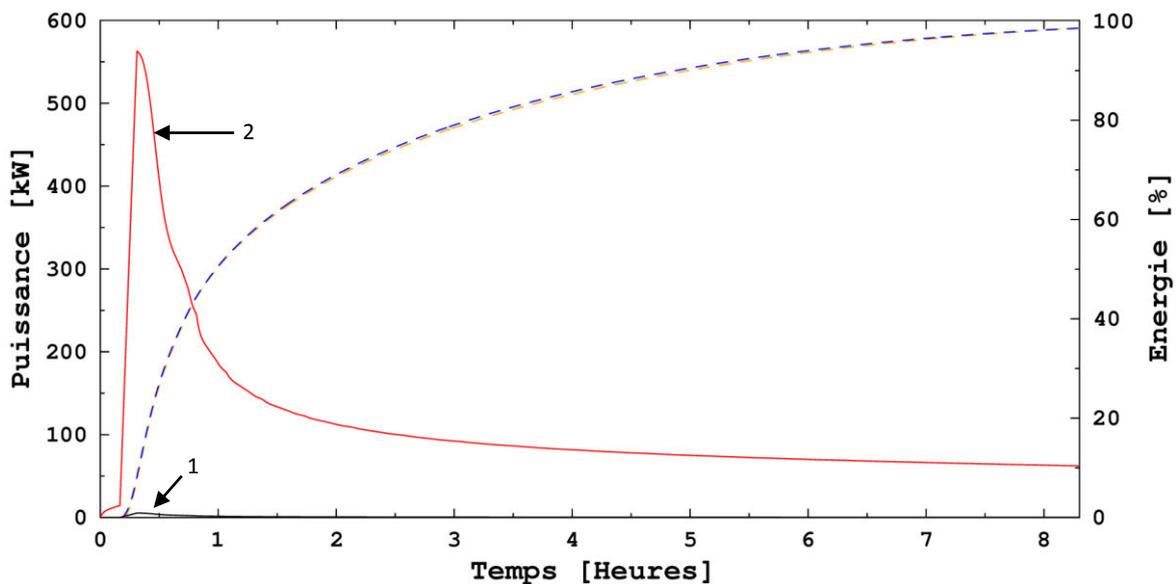


Figure V-25 : Evolution de l'énergie stockée et de la puissance fournie à la cuve, relatives aux données de la figure V-24

Il est utile de noter que l'échelle de puissance a évolué d'un facteur 100 en comparaison avec les simulations précédentes. Cependant, si l'appel de puissance est bien 100 fois supérieur lors de la montée en température, la puissance fournie lors de la phase de stabilisation est, elle, 400 fois

supérieure. Cette différence est causée par la proportion plus importante des pertes thermiques. L'évolution de l'énergie stockée est identique car les cuves ont été placées dans les mêmes conditions opératoires. Le tableau V-12 synthétise les différents résultats relatifs à ces deux simulations. En termes énergétiques, la quantité d'énergie stockée devrait être environ 100 fois supérieure pour la cuve de 10 m³. Ceci n'est pas tout à fait exact car l'épaisseur de la cuve a été modifiée, passant de 4,0 mm à 40,0 mm et augmentant, par conséquent, la part de l'énergie sensible de l'acier. L'énergie totale stockée est donc de 473,8 kWh, pour des pertes thermiques s'élevant à 448,8 kWh. Le rendement de l'installation industrielle affiche donc 51,4 %, mais ces résultats sont à nuancer. En effet, l'épaisseur de l'isolant a été maintenue à 50,0 mm et le coefficient de correction permettant de prendre en compte les ponts thermiques a été gardé tel quel. Un calorifugeage minutieux de la cuve industrielle permettrait de réduire considérablement la part des pertes thermiques. Cette influence est visible sur l'étude paramétrique suivante.

Tableau V-12 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence de la taille de la cuve

Simulation	1	2
Nombre de nodules	121	12 100
Contenance de la cuve (m ³)	0,1	10
Débit (l.h ⁻¹)	180	18 000
Température finale (°C)	70,0	
Energie stockée durant la simulation (kWh)	4,4	473,8
Energie perdue durant la simulation (kWh)	1,0	448,8
$\tau_{95\%}$ (h)	6,4	

6.6. Influence des pertes thermiques sur une cuve de taille industrielle

L'étude de l'influence des pertes thermiques sur une cuve de taille industrielle 10 m³ est proposée ici (figure V-26).

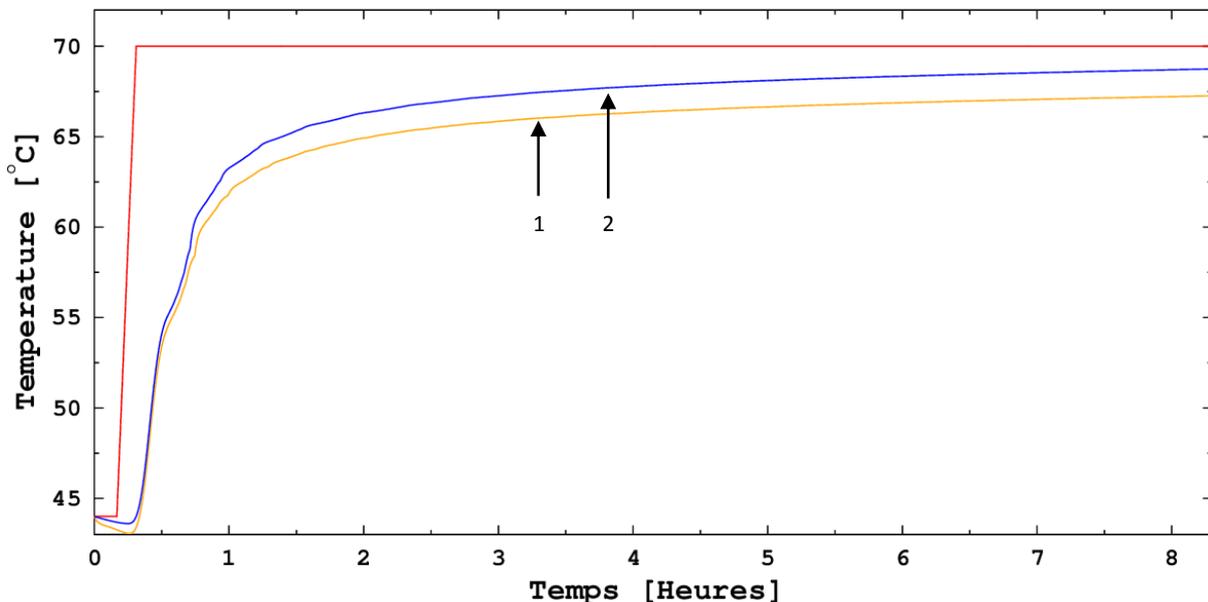


Figure V-26 : Evolution des températures de sortie pour une température finale de 70,0 °C et un débit de 18000 l.h⁻¹ sur une cuve de 10 m³ avec des pertes thermiques importantes (courbe 1) et réduites (courbe 2)

La première simulation a donc été réalisée avec le coefficient de correction au niveau des capots supérieur et inférieur, ε , valant 80, imposé sur la cuve à échelle pilote permettant de prendre en

considération les fuites au niveau des ponts thermiques. La deuxième simulation a été effectuée avec un coefficient de correction ε fixé à 1 et rendant, de ce fait, négligeable la part des ponts thermiques.

L'évolution des températures de sortie permet de visualiser l'influence des pertes thermiques sur le stockage avec une différence de température entrée/sortie en fin de stockage nettement plus faible lorsque les pertes thermiques sont réduites. Ceci permet de stocker une quantité d'énergie plus importante (tableau V-13). De plus, la puissance fournie à la cuve apparaît pratiquement deux fois plus petite lorsque le régime permanent est atteint et permet de réduire de moitié les pertes thermiques au cours de la simulation (figure V-27). Le rendement de l'installation est donc largement amélioré, passant de 51 à 69 %.

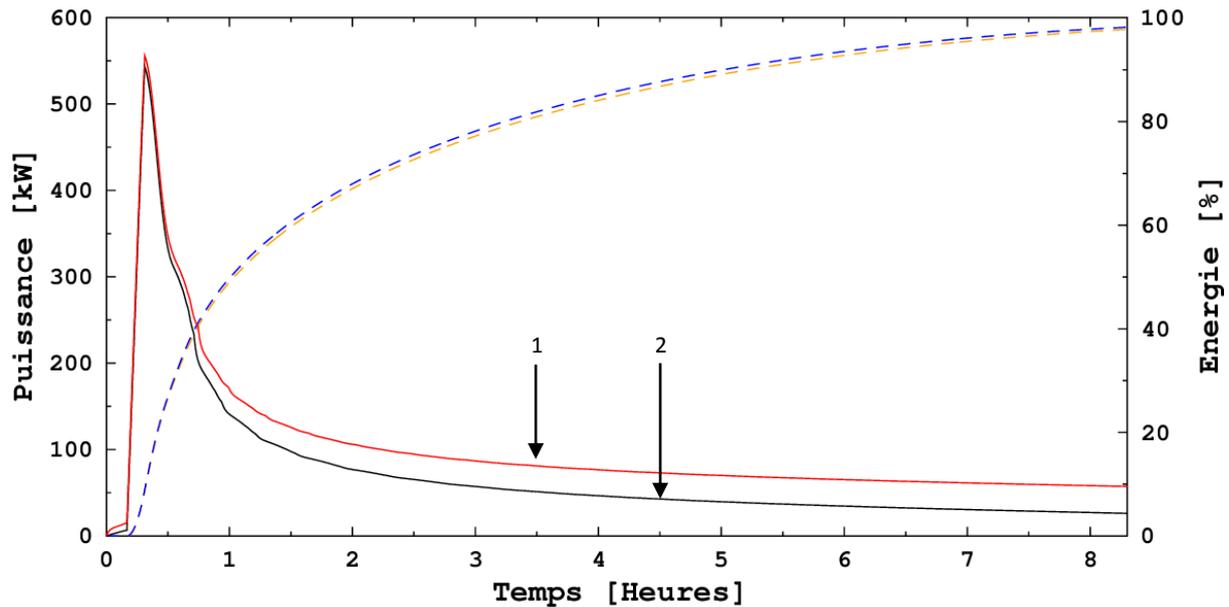


Figure V-27 : Evolution de l'énergie stockée et de la puissance fournie à la cuve, relatives aux données de la figure V-25

Tableau V-13 : Synthèse des résultats numériques sur l'influence des pertes thermiques

Simulation	1	2
Nombre de nodules	12100	
Contenance de la cuve (m ³)	10	
Débit (l.h ⁻¹)	18000	
Température finale (°C)	70,0	
Coefficient correctif des pertes thermiques (ε)	80	1
Energie stockée durant la simulation (kWh)	473,8	502,7
Energie perdue durant la simulation (kWh)	448,8	228,3
$\tau_{95\%}$ (h)	6,4	

7 – Synthèse du chapitre V et perspectives

Dans ce chapitre, un code où le changement de phase est modélisé à l'aide de la méthode enthalpique, a permis de simuler l'utilisation de la cuve de stockage accueillant le MCP encapsulé dans des nodules sphériques en polyoléfinés. Durant les simulations, le MCP utilisé était l'acide stéarique de grade industriel présenté et analysé dans le Chapitre III, et qui a été testé au sein de notre banc expérimental dans le Chapitre IV. Seule la conduction est considérée au sein du MCP lors du changement de phase.

Notons que, pour prendre en considération les importants ponts thermiques présents au sein de la cuve de stockage, un coefficient de correction ε a été introduit au niveau des capots supérieur et inférieur afin d'augmenter les pertes thermiques de la cuve de stockage et faire concorder les températures de sortie en fin de simulation lors de l'atteinte du régime permanent.

Lors des phases de déstockage, le modèle développé est en accord avec les résultats expérimentaux avec une température de sortie de la cuve fournie par le modèle qui suit parfaitement l'évolution de la température de sortie des expériences. Les énergies calculées par le modèle diffèrent quelque peu de celles mesurées expérimentalement, mais l'écart est inférieur à 10 % dans les différents essais présentés et pourrait être dû à l'incertitude de mesure au niveau des thermocouples.

Lors des phases de stockage, il existe une légère différence entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux, au moment de la fusion. Cette différence pourrait être induite par le fait que le transfert thermique a été supposé purement conductif au sein du MCP, ne prenant pas en compte les phénomènes de convection principalement induits par la chute de la partie solide du MCP dans le nodule. Cependant, les bilans énergétiques tendent à montrer une bonne cohérence des résultats du modèle avec un écart, comme au déstockage, inférieur à 10 % avec les résultats expérimentaux.

L'influence des débits et de la température finale, a ensuite été vérifiée, comme cela avait été réalisé expérimentalement afin de valider notre modèle numérique. Les résultats sont concordants, avec une diminution des temps de stockage lors que le débit augmente ou lorsque la température finale est plus élevée et une diminution des temps de déstockage lorsque le débit augmente ou lorsque la température finale est plus faible.

Une fois le modèle validé, plusieurs études paramétriques ont été réalisées, afin de visualiser l'influence de certains paramètres : le type de MCP (corps pur ou pas), la conductivité thermique du MCP, la conductivité de l'enveloppe des nodules, la taille des nodules et les dimensions de la cuve de stockage.

Pour le stockage et le déstockage, la première étude paramétrique sur le type de MCP (corps pur ou mélange caractérisé par calorimétrie) n'a pas montré de différence notable sur les performances, si ce n'est, lors du stockage, un léger ralentissement de la température de sortie avec le mélange, induit par une fusion s'amorçant à une température inférieure à celle du corps pur.

La modification de la conductivité de l'enveloppe n'engendre pas de différences notables sur les performances du stockage. Le même résultat est trouvé pour le déstockage. La faible épaisseur de l'enveloppe du nodule (inférieure à 2 mm), ne lui permet pas de jouer un rôle dans les échanges thermiques entre le fluide caloporteur et le nodule. Le calcul des résistances

thermiques permet de confirmer ces observations. Le transfert thermique limitant se situe au niveau de la résistance thermique conductive du MCP.

C'est pourquoi les essais faisant varier la conductivité thermique du MCP ont montré de grandes disparités entre le MCP de base et un MCP dont la conductivité a été multipliée par un facteur 100, augmentant les transferts thermiques entre le fluide caloporteur et le MCP, et réduisant le temps de stockage de 73 % sur l'essai considéré. Les simulations ont également permis de montrer la limite de l'augmentation de la conductivité thermique du MCP sur le temps de stockage.

La taille des nodules impacte également la durée du stockage mais dans une moindre mesure. En effet, la diminution du diamètre des nodules de 98 mm à 77 mm, permet de réduire la durée de stockage de 27 % sur l'essai considéré. Cette diminution est induite par l'augmentation de la surface d'échange entre le fluide caloporteur et les nodules, réduisant la résistance thermique convective et augmentant, par conséquence, le transfert thermique entre ces deux entités.

Enfin, l'influence des dimensions de la cuve a été analysée, mettant en avant, dans un premier temps, la conservation des performances du stockage avec différentes longueurs de cuve et pour un volume identique. Dans un deuxième temps, l'augmentation du volume total de la cuve a été analysée pour voir le fonctionnement attendu sur des cuves de taille industrielle. Cette étude a mis en évidence le rôle pénalisant des pertes thermiques considérées avec notre modèle. Ces pertes correspondent à la mauvaise isolation de notre pilote mais ne seront pas normalement aussi importantes sur d'autres installations.

Les tendances trouvées lors du déstockage sont les mêmes que celles du stockage. Ce résultat est logique car les hypothèses du modèle sont les mêmes dans les deux cas et la conductivité thermique retenue pour le MCP a pratiquement la même valeur à l'état liquide et à l'état solide.

De nombreuses perspectives peuvent être considérées pour la suite :

Dans un premier temps, le couplage de notre modèle avec un procédé industriel existant, dont les données relatives aux rejets de chaleur sont connues, permettrait de quantifier le potentiel de stockage et de rendement de l'installation de stockage.

Une étude d'optimisation, couplée à une étude technico-économique, permettrait ensuite de réaliser des analyses de rentabilité d'un tel système et de déterminer sa viabilité sur le long terme. Une analyse de cycle de vie (ACV) permettrait également de quantifier la réduction de l'empreinte carbone d'une industrie, rejetant de la chaleur fatale, et utilisant l'installation de stockage.

Enfin, la modélisation de l'échangeur tubulaire est nécessaire afin de pouvoir réaliser les mêmes analyses que sur la cuve (comparaison modèle/expérience ; optimisation ; technico-économique ; ACV) mais à des niveaux de température supérieurs.

Conclusions et Perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectif le développement d'un système de stockage thermique par matériaux à changement de phase (MCP) pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle dite basse température. Cette thèse fait partie intégrante du projet STEEP, et s'articule autour de deux gammes de température distinctes : 70-85 °C et 120-155 °C. La première gamme de température permettra d'alimenter des réseaux de chaleur ou directement des systèmes de chauffage dans le but de chauffer des maisons ou des ballons d'eau chaude sanitaire. La deuxième servira au préchauffage de procédés déjà existants, au sein même de l'exploitation industrielle.

La partie bibliographique, présentée dans le Chapitre I de ce manuscrit, a souligné les divers avantages de l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) en comparaison aux autres systèmes de stockage thermique, que sont le stockage par chaleur sensible ou encore le stockage par voie thermo-chimique. En effet, le stockage latent présente une grande densité énergétique et un degré de maturité assez avancé permettant d'envisager l'intégration des MCP au sein d'un système de stockage de dimensions industrielles. La caractérisation thermo-physique des MCP est largement développée dans la bibliographie et les auteurs s'accordent à utiliser la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou encore l'analyse thermogravimétrique (ATG) comme techniques de base. La DSC est également employée pour cycler le matériau, en réalisant des chauffes et des refroidissements successifs, et analyser sa tenue thermique au cours du temps. Enfin, quelques auteurs se sont également intéressés à la compatibilité entre le MCP et son encapsulation, notamment en étudiant les phénomènes de corrosion. Ces différentes techniques ont été employées au cours de notre phase de sélection des MCP.

A partir d'une synthèse bibliographique des différentes publications relatives à ce sujet, ce ne sont pas moins de 64 MCP qui ont été recensés dans les deux gammes de température précitées et qui sont présentés dans le Chapitre II. Cependant, de nombreux critères de sélection (thermiques, économiques et physico-chimiques) ont permis de réduire la liste des candidats à seize MCP, dont six dans la gamme 70-85 °C et dix dans la gamme 120-155 °C. Tous ces matériaux ont ensuite subi des analyses thermiques (DSC et ATG) afin de ne sélectionner que le plus prometteur de chaque gamme de température. La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus, a fait ressortir l'acide stéarique et l'acide sébacique comme principaux candidats à une utilisation dans un système de stockage à échelle industrielle. L'acide stéarique, qui est une paraffine, affiche une température de fusion proche de 67 °C et représente donc la gamme 70-85 °C malgré une température légèrement inférieure. L'acide sébacique, quant à lui, appartient à la famille des matériaux organiques. Il présente une température de changement d'état solide-liquide proche de 131 °C et fait donc partie de la gamme 120-155 °C.

Le Chapitre III propose des études plus approfondies des deux MCP sélectionnés. Ces études ont été réalisées sur des matériaux de grade industriel, qui présentent un degré de pureté moindre, mais un coût bien plus intéressant, permettant d'envisager leur utilisation dans des systèmes industriels de grandes dimensions où la quantité de MCP serait de plusieurs tonnes. Les études calorimétriques ont fait état de variations non négligeables sur l'acide stéarique de grade industriel en comparaison avec l'acide stéarique de grade laboratoire, notamment sur les températures de changements d'états, affichant des valeurs bien en-dessous de la limite fixée dans le cadre du projet. Cependant, la perspective intéressante de l'utilisation de ce MCP au sein de réseaux de chaleur, a permis de le maintenir dans l'étude. L'acide sébacique de grade industriel affiche, quant à lui, peu d'écart avec le matériau de grade laboratoire avec des températures de fusion et de cristallisation et une variation

d'enthalpie lors du changement de phase présentant des valeurs sensiblement égales pour les deux grades.

Des études de vieillissement du MCP puis de compatibilité entre le MCP et son contenant (nodules ou échangeur) ont été effectuées afin d'analyser les performances du MCP après une utilisation à long terme, caractéristique des conditions d'exploitation attendues au niveau d'un procédé industriel. Des échantillons de MCP ont été placés, avec et sans coupons de matériaux constituant leur encapsulation, dans des étuves maintenues à trois niveaux de température distincts. Les résultats sur l'acide stéarique sont identiques en présence et en l'absence de contact avec les nodules, permettant de mettre en évidence la bonne compatibilité entre les deux éléments. Ces résultats mettent en avant une conservation de la chaleur latente de fusion au cours du temps, et ce, quel que soit le niveau de température d'exposition. Les températures relevées lors de la fusion et de la cristallisation se conservent pour des températures d'exposition allant jusqu'à 21 °C au-dessus de la température de fusion, mais présentent une tendance à la décroissance pour des températures d'exposition supérieures.

Les essais sur l'acide sébacique révèlent un noircissement prononcé du matériau en fonction du temps, synonyme d'une oxydation, qui est d'autant plus marquée que la température est importante, que ce dernier soit seul ou au contact des matériaux l'encapsulant (inox 316L et acier P265GH constituant l'échangeur tubulaire). Lors des essais de vieillissement seul, aucune modification des performances thermiques du matériau n'est observée, car sa variation d'enthalpie lors de la fusion se conserve au cours du temps, quelle que soit la température d'exposition. Cette conclusion est identique lorsque le MCP est placé au contact de l'inox. Cependant, lorsque le MCP est en contact avec l'acier, la chaleur latente de fusion affiche une diminution qui est comprise entre 15 % et 20 % dans le cas le plus défavorable, lorsque la température d'exposition est la plus élevée. La température de fusion affiche une diminution de 1 °C lors des essais de vieillissement seul et lors des essais de compatibilité avec l'inox, mais la baisse atteint 2 °C lorsque le MCP est au contact de l'acier. Les températures de cristallisation présentent, quant à elles, une évolution aléatoire, typique du phénomène de surfusion.

Des essais de corrosion réalisés sur des coupons d'inox et d'acier, qui étaient au contact de l'acide sébacique, font état de deux phénomènes de corrosion bien distincts. S'il s'agit d'une corrosion par piqûres qui se développe sur les coupons d'inox, c'est une corrosion généralisée qui attaque les coupons d'acier. La corrosion par piqûre est très faible et est observable uniquement au microscope électronique à balayage. Sa vitesse atteint une valeur de 0,013 mm.an⁻¹ dans le cas le plus défavorable où l'échantillon est maintenu à 166 °C et permet d'envisager l'inox 316L comme matériau d'encapsulation pour une utilisation sur le long terme. La corrosion généralisée est quant à elle visible directement à l'œil nu, et affiche des vitesses bien plus élevées avec une valeur de 0,57 mm.an⁻¹ à 166 °C également. Si la corrosion par piqûres est négligeable, celle généralisée sur l'acier pose des problèmes de conception de l'échangeur tubulaire. En effet, de telles vitesses de corrosion ne sont pas concevables pour un fabricant d'échangeurs et imposent donc la fabrication, soit d'un échangeur sur-mesure permettant de prévoir la dégradation de l'acier, soit d'un échangeur entièrement constitué d'inox 316L pour limiter le phénomène de corrosion, et en parallèle, conserver intactes les performances de stockage de l'acide sébacique.

Le Chapitre IV présente les différentes étapes qui ont été nécessaires afin d'analyser les performances de l'acide stéarique et de l'acide sébacique au sein de l'installation de stockage. Il a fallu dans un premier temps dimensionner et concevoir un banc d'essais selon des besoins et des attentes spécifiques, sachant que les organes de stockage utilisés sont un échangeur multitubulaire d'une dizaine de litres de MCP et une cuve de stockage devant offrir un volume total de 100 litres. Un thermorégulateur, servant de système de chauffe et de refroidissement, permet de simuler les rejets

et les besoins de chaleur d'un système industriel. Une phase de calorifugeage des organes de stockage a été nécessaire afin de limiter au maximum les déperditions énergétiques et rendre les essais réalisés les plus performants possibles. Enfin, une instrumentation de l'échangeur et de la cuve, à l'aide de thermocouples, a été effectuée afin de pouvoir observer les différents champs de températures au sein de ces deux organes et de permettre de calculer les différentes énergies mises en jeux lors des phases de stockage et de déstockage.

Les essais réalisés sur la cuve de stockage sont prometteurs malgré une compacité des nodules réduites de près de 33 % à cause de l'armature métallique servant de support aux thermocouples. En comparaison avec une cuve de stockage de même volume remplie uniquement d'eau et fonctionnant sur le même intervalle de température, le rendement est augmenté de 26 % dans notre cas, et le serait de 34 % sans la présence de l'armature métallique. Les résultats soulignent également le fait que la position verticale ou horizontale de la cuve ne modifie ni la quantité d'énergie stockée ni le temps de stockage, si un écoulement piston est réalisé au sein de la cuve correspondant à un sens de circulation du fluide caloporteur respectant la stratification thermique. Les résultats montrent que l'augmentation du débit ou de la température d'entrée réduit les temps de stockage et déstockage, mais cette réduction est limitée par la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP. Les résultats mettent également en lumière l'importance des pertes thermiques sur le bilan global de l'installation : plus le stockage est long et moins le rendement est important. L'acide stéarique couplé à une cuve de stockage présente une bonne alternative aux ballons d'eau chaude standards, grâce à une quantité d'énergie stockée plus importante, et une décharge s'effectuant à température relativement constante durant la phase de cristallisation du MCP. Cependant, pour pouvoir être compétitif, il faudra que le calorifugeage soit réalisé de façon à minimiser les pertes thermiques. Il faudra également, si possible, trouver un matériau alternatif à cet acide stéarique, présentant une enthalpie volumique supérieure, et permettant d'augmenter la quantité d'énergie thermique stockée.

Les résultats sur l'échangeur multitubulaire, qui accueille l'acide sébacique, mettent en avant les problèmes liés à un défaut d'isolation sur l'ensemble de l'installation, que ce soit sur l'échangeur même ou encore sur l'ensemble du réseau hydraulique. En effet, le fluide caloporteur circule entre 150 °C et 180 °C, et à ces niveaux de température là, un défaut d'isolation se répercute directement sur le rendement global de l'installation de stockage. Ces constats résultent de l'observation des résultats fournis par le banc expérimental, dont le rendement est grandement dépendant de la durée de stockage. Les différents essais ont permis de constater que, comme sur la cuve, l'augmentation du débit et de la température d'entrée entraînent une diminution de la durée du stockage. Cette réduction reste limitée par la cinétique des transferts thermiques au sein du MCP. En effet, il est constaté lors des essais, qu'un débit deux fois supérieur n'engendre pas une réduction par deux du temps de stockage. L'acide sébacique présente, cependant, d'excellentes dispositions à être utilisé comme MCP dans un système de stockage industriel, avec une surfusion très faible et donc une restitution de l'énergie à la température de fusion du matériau. L'étape cruciale pour pouvoir développer de tels systèmes à échelle industrielle réside donc dans la mise en place, rigoureuse et performante, de l'isolation dans toute l'installation. Cette dernière est requise et indispensable à la diminution maximale des fuites thermiques et rendra possible, à terme, l'obtention d'un rendement permettant d'assurer la rentabilité d'un tel système.

Enfin, une modélisation de l'installation expérimentale de stockage a été réalisée afin de simuler l'utilisation d'une cuve accueillant des nodules de type CRISTOPIA. Le code a été développé en langage C++, avec l'utilisation la méthode enthalpique, considérant le transfert thermique dans le MCP comme un problème de conduction pure. Les températures fournies par le modèle concordent très bien avec les résultats expérimentaux. Une légère différence est visible au moment de la fusion et pourrait être

causée par la non prise en compte des phénomènes de convection naturelle au sein du MCP liquide. En termes d'énergie, un écart entre le modèle et l'expérience est notable, mais reste tout de même inférieur à 10 %, et pourrait être donc être dû à l'incertitude de mesure des thermocouples. Ces résultats valident donc notre modèle. Différentes études ont ensuite été réalisées afin d'observer l'influence de certains paramètres sur les performances du stockage. L'augmentation du débit, de la température finale, et de la conductivité du MCP permettent de réduire le temps de stockage. Notons que la conductivité de l'enveloppe, de par sa faible épaisseur, a une influence négligeable sur les performances du stockage. A masse de MCP égale dans la cuve de stockage, plus les nodules sont petits, plus la surface d'échange entre le MCP et le fluide caloporteur est importante et plus les transferts thermiques sont importants avec, pour conséquence, une réduction de la durée du stockage. Enfin, une étude paramétrique sur les dimensions de la cuve permet de constater que les résultats sont indépendants de la géométrie de la cuve si le volume est le même et que, toutes proportions gardées, plus la cuve est grande et plus les pertes thermiques sont élevées.

Les perspectives de ce travail de thèse sont multiples et pourraient être regroupées selon différentes parties :

Dans la partie matériaux, deux matériaux ont été sélectionnés. Pour la gamme 70- 85 °C, l'acide stéarique a été maintenu bien que le matériau de grade industriel présente une chaleur latente et une température de fusion en-dessous des limites fixées par le projet initial. Si ce matériau trouve sa place au sein des réseaux de chaleur, un matériau présentant une température et une chaleur latente de fusion supérieures, serait nécessaire pour répondre aux attentes initiales du projet. Dans la gamme 120-155 °C, l'acide sébacique a été retenu et l'ensemble des résultats a montré que ce matériau a sa place au sein d'une installation industrielle dédiée au stockage latent. Cependant, de nombreux matériaux ont été écartés pour cause de surfusion trop importante. Il serait donc pertinent, et c'est en court de développement par l'IM2NP, de mettre au point un dispositif, au sein d'une installation de stockage, permettant de réduire cette surfusion. Si tel était le cas, des matériaux comme l'érythritol, présentant une variation d'enthalpie volumique près de deux fois supérieure à celle de l'acide sébacique, pourraient être réintégrés à l'étude et laisser entrevoir des capacités de stockage immenses.

Dans la partie expérimentale, l'intégration de l'érythritol au sein de l'échangeur multitubulaire permettrait justement, dans un premier temps, de vérifier si le degré de surfusion est toujours aussi important que dans le calorimètre XL, puis dans un second temps, de mettre en place les solutions proposées par l'IM2NP pour réduire cette surfusion. Dans la gamme 70-85 °C, un acide stéarique présentant une meilleure pureté a été identifié et encapsulé dans des nodules de type CRISTOPIA. Ces nodules ont été envoyés chez notre partenaire EDF qui possède une cuve de stockage de taille industrielle, présentant un volume d'un mètre cube. L'étude a pour objectif d'étudier les effets d'échelle entre la cuve de taille pilote présente au LaTEP et celle de taille industrielle présente chez EDF.

Enfin, concernant la modélisation, il existe de nombreuses perspectives qui permettraient de mener à bien le projet initial qui consiste à développer un système de stockage latent par MCP et d'en optimiser les performances afin de le rendre viable et potentiellement commercialisable. Tout d'abord, un couplage entre la cuve de stockage et un procédé industriel existant permettrait d'analyser les performances de l'installation et s'assurer que les temps de charge et de décharge correspondent aux vitesses de stockage et de déstockage du MCP. Si ce n'était pas le cas, un travail d'intensification du transfert thermique serait nécessaire. Par exemple, l'ajout de substances conductrices, par exemple du graphite, permet de doper la conductivité thermique du MCP. Ensuite, une étude d'optimisation serait nécessaire afin de déterminer les paramètres idéaux de l'installation de stockage, permettant

d'atteindre un rendement optimum avec le procédé industriel ciblé. Enfin, une analyse de cycle de vie (ACV) permettrait de déterminer le potentiel de réduction de gaz à effet de serre de l'installation de stockage. Ce travail, réalisé sur la cuve de stockage, devra être mené à l'identique au niveau de l'échangeur multitubulaire et permettra, à terme, de déterminer quel organe de stockage, la cuve ou l'échangeur, s'adapte le mieux à l'installation industrielle visée.

Bibliographie

Abhat A., 1983. Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage Heat Storage Materials. *Solar Energy*, Vol. 30. No. 4, pp. 313-332

ADEME, 2013. Contribution de l'ADEME à l'élaboration des visions énergétiques 2030-2050, http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/85536_scenarios_2030_2050_synthese_0613.pdf

ADEME, 2015a. Un mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations, <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/mix-electrique-synthese-2015.pdf>

ADEME, 2015b. La chaleur fatale industrielle, <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/chaleur-fatale-industrielle-201503-8445.pdf>

Agyenim F., Hewitt N., Eames P., Smyth M., 2010. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 615-628.

Akeiber H., Nejat P., Majid M.Z.A., Wahid M.A., Jomehzadeh F., Famileh I.Z., Calautit J.K, Hughes B.R., Zaki S.A., 2016. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 60, Pages 1470-1497, doi:10.1016/j.rser.2016.03.036.

Al-abidi AA, Bin Mat S, Sopian K, Sulaiman MY, Mohammed AT., 2013. CFD applications for latent heat thermal energy storage: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 20: 353–363

Alkan C., Kaya K., Sari A., 2009. Preparation, thermal properties and thermal reliability of form-stable paraffin/polypropylene composite for thermal energy storage. *Journal of Polymer and the Environment*, 17:254, doi:10.1007/s10924-009-0146-7

ALTERECO, 2011. Livrables du Projet R&D collaborative ALTERECO, pôle de compétitivité AXELERA, “Analysis Low Temperature Energy Recovering”, 2008-2011.

Amaral C., Brandão C., Sempels É.V., Lesage F.J., 2014. Net thermoelectric generator power output using inner channel geometries with alternating flow impeding panels. *Applied Thermal Engineering* 65, 94–101. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.12.044

Ammar Y., Joyce S., Norman R., Wang Y., Roskilly A.P., 2012. Low grade thermal energy sources and uses from the process industry in the UK. *Applied Energy* 89, 3–20. doi:10.1016/j.apenergy.2011.06.003

André C., Vasilevskiy D., Turenne S., Masut R.A., 2009. Extruded bismuth-telluride-based n-type alloys for waste heat thermoelectric recovery applications, *J. Electron Mater* 38, 1061–1067

Anisur M.R., Mahfuz M.H., Kibria M.A., Saidur R., Metselaar I.H.S.C., Mahlia T.M.I., 2013. Curbing global warming with phase change materials for energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 23–30. doi:10.1016/j.rser.2012.10.014

Ashmore M., Simeon H. T., Robert R.J., 2013. Experimental investigation on simultaneous charging and discharging of an oil storage tank, *Energy Conversion and Management*, Volume 65, Pages 245-254, doi:10.1016/j.enconman.2012.08.011

Ashmore M., 2016. Performance of Sunflower Oil as a sensible heat storage medium for domestic applications, *Journal of Energy Storage*, Volume 5, Pages 1-9, doi:10.1016/j.est.2015.11.002

ASTM G1, 2011. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

Aydin D., Casey S.P., Riffat S., 2015. The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41, 356–367. doi:10.1016/j.rser.2014.08.054

Ayyappan S., Mayilsamy K., Sreenarayanan V.V., 2016. Performance improvement studies in a solar greenhouse drier sensible heat storage materials. *Heat Mass Transfer*, Volume 52, issue 3, pp 459-467. doi:10.1007/s00231-015-1568-5

Bales C., Gantenbein P., Jaehnig D., Kerskes H., van Essen M., Weber R., Zondag H., 2008. 031-Chemical and Sorption Storage—Results from IEA-SHC Task 32.

Bally F-X., Beroir J-M., 2008. Incertitudes expérimentales. Centre de preparation Interuniversitaire à l’Agrégation de Physique de Montrouge, Ecole Normale Supérieure, Universités Paris 6, 7 et 11. Disponible sur : <http://poisson.ens.fr/Ressources/incertitudes.pdf> [Consulté le 22 Novembre 2016]

BASF. Disponible sur : http://www.micronal.de/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_290798 [consulté le 18 Octobre 2016]

Bazinet. Propriétés thermiques de différents produits solides non alimentaires. Disponible sur : http://www.laurentbazinet.fsa.ulaval.ca/fileadmin/fichiers/fichiersBazinet/pdf/PDF_2011/Annexes/Annexes.pdf [Consulté le 6 Septembre 2016]

BCS Incorporated, 2008. Waste heat Recovery : Technologies and opportunities in US Industries, U.S. Department of Energy, Industrial Technologies Program. https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/intensiveprocesses/pdfs/waste_heat_recovery.pdf

Bédécarrats J.-P., 1993. Étude des transformations des matériaux à changements de phases encapsulés destinés au stockage du froid. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l’Adour.

Bédécarrats J.P., Strub F., Falcon B., Dumas J.P., 1996. Phase-change thermal energy storage using spherical capsules. Performance of a test plant. *International Journal of Refrigeration*, Vol.19, n°3, pp. 187-196

Bédécarrats J.P., Castaing-Lasvignottes J., Strub F., Dumas J.P., 2009. Study of a phase change energy storage using spherical capsules. Part II: Numerical modelling, *Energy Conversion and Management*, Volume 50, Issue 10, Pages 2537-2546, doi:10.1016/j.enconman.2009.06.003

Bergman A.G., Nogoiev K., 1964. The $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-LiNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3$ systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* Vol.9 No.6: 771-773.

- Berlioux N., Jacob J.C., Gilloux J.F., 2010. Analyse Thermogravimétrique. Disponible sur : http://www.sgm.univsavoie.fr/LP/carac_2010/Berlioux_Gilloux_Jacob/ATG/Berlioux%20Gilloux_Jacob_ATG.pdf [Consulté le 31 Août 2016]
- Berthou M. and Bory D., 2012. Overview of waste heat in the industry in France. ECEE 2012 Summer study on energy efficiency in industry, 11–14 September 2012, Arnhem, The Netherlands
- Bradshaw R.W., Meeker D.E., 1990. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems. *Solar Energy Materials* 21: 51-60.
- Braimakis K., Preißinger M., Brüggemann D., Karellas S., Panopoulos K., 2015. Low grade waste heat recovery with subcritical and supercritical Organic Rankine Cycle based on natural refrigerants and their binary mixtures. *Energy* 88, 80–92. doi:10.1016/j.energy.2015.03.092
- Bubnik Z., Kadlec P., Urban D., Bruhns M., 1995. Sugar technologists manual. Chemical and physical data for sugar manufacturers and users. 8th edition. Bartens, Berlin.
- Cabeza L.F., Badia F., Illa J., Roca J., Mehling H., Ziegler F., 2001a. Corrosion experiments on salt hydrates used as phase change materials in cold storage, IEA ECES IA Annex 17 Kick-off Workshop, Lleida (Spain).
- Cabeza L.F., Badia F., Illa J., Roca J., Mehling H., Ziegler F., 2001b. Middle term immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 32 to 36 °C temperature range, *Mater. Corros.* 52, 748–754.
- Cabeza L.F., Badia F., Illa J., Roca J., Mehling H., Ziegler F., 2001c. Immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 32 to 36 °C temperature range, *Mater. Corros.* 52, 140–146.
- Cárdenas B., León N., 2013. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 27, Pages 724-737, doi:10.1016/j.rser.2013.07.028
- Cataldo F., Mastrullo R., Mauro A.W., Vanoli G.P., 2014. Fluid selection of Organic Rankine Cycle for low-temperature waste heat recovery based on thermal optimization. *Energy* 72, 159–167. doi:10.1016/j.energy.2014.05.019
- CGDD. Commissariat Général au Développement Durable, 2015. Bilan énergétique de la France pour 2014, http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Bilan_energetique_de_la_France_pour_2014.pdf
- Chamoun M., Rulliere R., Haberschill P., Peureux J.-L., 2014. Experimental and numerical investigations of a new high temperature heat pump for industrial heat recovery using water as refrigerant. *International Journal of Refrigeration* 44, 177–188. doi:10.1016/j.ijrefrig.2014.04.019
- Chen C., Zhang H., Gao X., Xu T., Fang Y., Zhang Z., 2016. Numerical and experimental investigation on latent thermal energy storage system with spiral coil tube and paraffin/expanded graphite composite PCM, *Energy Conversion and Management*, Volume 126, Pages 889-897, doi:10.1016/j.enconman.2016.08.068
- Chromerics. THERMFLOW® T725 Material Application Guidelines. http://www.chromerics.com/techinfo/TestReports/t725_application_notes.pdf

Chua K.J., Chou S.K., Yang W.M., 2010. Advances in heat pump systems: A review. *Applied Energy* 87, 3611–3624. doi:10.1016/j.apenergy.2010.06.014

Churchill S.W., Chu H.H.S., 1975. Correlating equations for laminar and turbulent free convection from vertical flat plate, *Int. J. Heat Mass Transfer* 18; 1323–1329.

Climator. Disponible sur : <http://climator.com/> [consulté le 18 Octobre 2016]

Comini G., Guidice S., Lewis R.W., Zienkiewicz O.C., 1974. Finite element solution of non-linear heat conduction problems with special reference to phase change. *Int J Number Meth Eng* 8: 613–624

Cook L.P., McMurdie H.F., Ondik H.M., Kessel K.M., Rodtang M.J., Messina C.G., 1989. *Phase Diagrams for Ceramists Volume VII*. Compiled in the Ceramics Division, National Institute of Standards and Technology.

Costa M., Buddhi D., Oliva A., 1998. Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction. *Energy Convers Manage* 39(3/4):319–330.

CRISTOPIA. Disponible sur : <http://www.cristopia.com/> [consulté le 20 Octobre 2016]

Cunha J.P., Eames P., 2016. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review, *Applied Energy*, Volume 177, Pages 227-238, doi:10.1016/j.apenergy.2016.05.097

Dalhuijsen A.J., Segal A., 1986. Comparison of finite element techniques for conduction problems. *Int J Numer Meth Eng* 23:1807–1829.

Dalkia. Réseau de chaleur et de froid. Disponible sur : <https://www.dalkia.fr/fr/services-energetiques/performance-energetique/reseau-chaleur-froid> [Consulté le 23 Septembre 2016]

Davis J.R., 2000. *Corrosion-understanding the basics*. 1st edition Ohio: ASM International

De Gracia A. and Cabeza L.F., 2016. Numerical simulation of a PCM packed bed system: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, article in press, doi:10.1016/j.rser.2016.09.092

Deckert M., Scholz R., Binder S., Hornung A., 2014. Economic Efficiency of Mobile Latent Heat Storages, *Energy Procedia*, Volume 46, Pages 171-177, doi:10.1016/j.egypro.2014.01.170

Diarce G., Gandarias I., Campos-Celador Á., García-Romero A., Griesser U.J., 2015. Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50–90 °C temperature range, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 134, Pages 215-226, doi:10.1016/j.solmat.2014.11.050.

Diarce G., Corro-Martínez E., Quant L., Campos–Celador Á., García–Romero A., 2016. The sodium nitrate–urea binary mixture as a phase change material for medium temperature thermal energy storage. Part I: Determination of the phase diagram and main thermal properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 157, Pages 1065-1075, doi:10.1016/j.solmat.2016.04.042.

Dincer I., Rosen M.A., 2002. *Thermal energy storage, Systems and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester (England).

Dumas J.P., 1976. *Étude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme des corps organiques*. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Dumas J.P., Strub F., Bédécarrats J.P., 2004. LaTEP, Recent developments on the latent heat storage, *Int Journal of Heat and Technology*, Volume 22, n.1, 75-84.

Dupont M., Sapora E., 2009. The heat recovery potential in the French industry: which opportunities for heat pump systems? ECEEE 2009 Summer study. Act! Innovate! Deliver! Reducing Energy Demand Sustainability

Dutil Y., Rousse D.R., Salah N.B., Lassue S., Zalewski L., 2011. A review on phase-change materials: mathematical modeling and simulations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 112–130.

Ebrahimi K., Jones G.F., Fleischer A.S., 2014. A review of data center cooling technology, operating conditions and the corresponding low-grade waste heat recovery opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 622–638. doi:10.1016/j.rser.2013.12.007

Elsayed A., Embaye M., AL-Dadah R., Mahmoud S., Rezk A., 2013. Thermodynamic performance of Kalina cycle system 11 (KCS11): feasibility of using alternative zeotropic mixtures. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 8, i69–i78. doi:10.1093/ijlct/ctt020

Falcon B., 1995. Etude expérimentale et modélisation d'une cuve de stockage du froid par utilisation de matériaux à changement de phase encapsulés.

Fang H., Xia J., Zhu K., Su Y., Jiang Y., 2013. Industrial waste heat utilization for low temperature district heating. *Energy Policy* 62, 236–246. doi:10.1016/j.enpol.2013.06.104

Fang H., Xia J., Jiang Y., 2015. Key issues and solutions in a district heating system using low-grade industrial waste heat. *Energy* 86, 589–602. doi:10.1016/j.energy.2015.04.052

Farid M.M., Khudair A.M., Siddique A.K.R., Said A-H., 2004. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Convers Manage* 2004; 45:1597–615.

Fauzi H., Metselaar H.S.C., Mahlia T.M.I., Silakhori M., Nur H., 2013. Phase change material: Optimizing the thermal properties and thermal conductivity of myristic acid/palmitic acid eutectic mixture with acid-based surfactants, *Applied Thermal Engineering*, Volume 60, Issues 1–2, Pages 261-265, doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.06.050.

Felderhoff M., Urbanczyk R. and Peil S., 2013. Thermochemical heat storage for high temperature applications – A review. *Green*. Volume 3, Issue 2, Pages 113–123, doi:10.1515/green-2013-0011

Fernandez A.I., Martínez M., Segarra M., Martorell I., Cabeza L.F., 2010. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 1723–1729. doi:10.1016/j.solmat.2010.05.035

Franquet E., Gibout S., Bédécarrats J.-P., Hailot D. and Dumas J.-P., 2012. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochimica Acta* 546: 61– 80

Frazzica A., Manzan M., Sapienza A., Freni A., Toniato G., Restuccia G., 2016. Experimental testing of a hybrid sensible-latent heat storage system for domestic hot water applications, *Applied Energy*, Volume 183, Pages 1157-1167, doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.076

FUJIFILM, Highly Functionnal Materials: Converting “Waste Heat” into Electrical Power. Disponible sur :

http://www.fujifilmholdings.com/en/sustainability/activityreport/collaboration/highly_functional/2013/index.html [consulté le 10-Juin-2016]

Garg H.P., Mullick S.C., Bhargava A.K., 1985. Solar thermal energy storage. D. Reidel Publishing Company; p. 154–291.

Gasia J., Miró L., de Gracia A., Barreneche C., Cabeza L.F., 2016. Experimental Evaluation of a Paraffin as Phase Change Material for Thermal Energy Storage in Laboratory Equipment and in a Shell-and-Tube Heat Exchanger. *Appl. Sci.* 2016, 6, 112, doi:10.3390/app6040112

Gaudoin. Principes et méthodes statistiques. Notes de cours. Ensimag-2^{ème} année. Grenoble INP ENSIMAG. Disponible sur : <http://www-ljk.imag.fr/membres/Olivier.Gaudoin/PMS.pdf> [Consulté le 23 Novembre 2016]

Gil A., Barreneche C., Moreno P., Solé C., A. Fernández I., Cabeza L.F., 2013a. Thermal behaviour of d-mannitol when used as PCM: Comparison of results obtained by DSC and in a thermal energy storage unit at pilot plant scale, *Applied Energy*, Volume 111, Pages 1107-1113, doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.081

Gil A., Oró E., Peiró G., Álvarez S., Cabeza L.F., 2013b. Material selection and testing for thermal energy storage in solar cooling, *Renewable Energy*, Volume 57, Pages 366-371, doi:10.1016/j.renene.2013.02.008

Giro-Paloma J., Al-Shannaq R., Fernández A.I., Farid M.M., 2016. Preparation and Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials for Use in Building Applications. *Materials* 2016, 9(1), 11; doi:10.3390/ma9010011

Goodfellow, 2016a. Polyéthylène haute densité (PEHD). Disponible sur : <http://www.goodfellow.com/F/Polyethylene-haute-densite.html> [Consulté le 6 Septembre 2016]

Goodfellow, 2016b. Disponible sur : <http://www.goodfellow.com/F/Acier-inoxydable-AISI-316.html> [consulté le 20 Octobre 2016]

Gou X., Xiao H., Yang S., 2010. Modeling, experimental study and optimization on low-temperature waste heat thermoelectric generator system. *Applied Energy* 87, 3131–3136. doi:10.1016/j.apenergy.2010.02.013

GTN Ingenieure&Geologen, Aquifer Thermal Energy Storage (ATES) for a Gas and Steam Turbine Cogeneration Plant in Neudrandenburg, 2004. http://en.gtn-online.de/media/PDF/ATES_Neubrandenburg.pdf

Gunasekara S.N., Pan R., Chiu J.N., Martin V., 2016. Polyols as phase change materials for surplus thermal energy storage, *Applied Energy*, Volume 162, Pages 1439-1452, doi:10.1016/j.apenergy.2015.03.064

Guo S., Li H., Zhao J., Li X., Yan J., 2013. Numerical simulation study on optimizing charging process of the direct contact mobilized thermal energy storage, *Applied Energy*, Volume 112, Pages 1416-1423, doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.020.

Guo S., Zhao J., Wang W., Jin G., Wang X., An Q., Gao W., 2015. Experimental study on solving the blocking for the direct contact mobilized thermal energy storage container, *Applied Thermal Engineering*, Volume 78, Pages 556-564, doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.12.008

Hailot D., 2009. Matériaux composites à hautes performances énergétiques pour l'amélioration des chauffe-eau solaires individuels: du matériau au procédé, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan

Hailot D., Bauer T., Kröner U., Tamme R., 2011. Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120–150°C. *Thermochimica Acta* 513, 49–59. doi:10.1016/j.tca.2010.11.011

Hale D.V., Hoover M.J., O'Neill M.J., 1971. Phase change materials handbook. National Aeronautics and Space Administration, George C. Marshall Space Flight Center, Alabama.

Hasan A., 1994. Thermal energy storage system with stearic acid as phase change material. *Energy Convers. Manage.* Vol 35, No. 10, pp. 843-856

Hasnain S. M., 1998a. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques, *Energy Conversion and Management*, Volume 39, Issue 11, 1127-1138.

Hasnain S. M., 1998b. Review on sustainable thermal energy storage technology Part II: cool thermal storage technologies, *Energy Conversion and Management* 39, 1139-1152.

Hawes D.W., Feldman D., Banu D., 1993. Latent Heat Storage in Building Materials, *Energy Build*, 20:77–86

Hill J.M., 2011. Study of low-grade waste heat recovery and energy transportation systems in industrial applications. The University of Alabama TUSCALOOSA

Himran N.S.Y.U.K., Suwaono A.R.Y.A., Mansoori G.A., 1994. Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium, *Energy Sources*, vol. 16, no. 1, pp. 117-128

Hi-Z Technology.INC. Disponible sur: <http://www.hi-z.com/products.html> [Consulté le 12 Juin 2016]

Huang K., Liang D., Feng G., Jiang M., Zhu Y., Liu X., Jiang B., 2016. Macro-encapsulated PCM cylinder module based on paraffin and float stones. *Materials* Volume 9, Issue 5, 2016, Article number 361, doi:10.3390/ma9050361

IEA, 2016. Energy Technology Perspectives 2016 – Towards Sustainable Urban Energy Systems. Disponible sur : <http://www.iea.org/publications/scenariosandprojections/> [consulté le 10-Juin-2016]

Ismail K.A.R., Henríquez J.R., 2002. Numerical and experimental study of spherical capsules packed bed latent heat storage system, *Applied Thermal Engineering*, Volume 22, Issue 15, Pages 1705-1716, doi:10.1016/S1359-4311(02)00080-7

Iyoki S., Tanaka K., Uemura T., 1994. Theoretical performance analysis of absorption refrigerating machine, absorption heat pump and absorption heat transformer using alcohol as working medium. *International Journal of Refrigeration*, vol. 17, no. 3, pp. 180-190.

Jang J.-Y., Tsai Y.-C., 2013. Optimization of thermoelectric generator module spacing and spreader thickness used in a waste heat recovery system. *Applied Thermal Engineering* 51, 677–689. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.10.024

- Jankowski N. R., McCluskey F. P., 2014. A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering, *Applied Energy*, Volume 113, January 2014, Pages 1525-1561, doi:10.1016/j.apenergy.2013.08.026
- Jegadheeswaran S., Pohekar S.D., 2009. Performance enhancement in latent heat thermal storage system: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2009; 13:2225– 44. doi:10.1016/j.rser.2009.06.024.
- Jin F., Cao J., Enomoto H., Moriya T., 2006. Identification of oxidation products and oxidation pathways of high molecular weight dicarboxylic acids under hydrothermal condition, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 39, Issue 1, Pages 80-88, doi:10.1016/j.supflu.2006.01.015
- Jin F., Cao J., Kishita A., Enomoto H., Moriya T., 2008. Oxidation reaction of high molecular weight dicarboxylic acids in sub- and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 44, Issue 3, Pages 331-340, doi:10.1016/j.supflu.2007.09.004
- Kahwaji S, Johnson M.B., Kheirabadi A.C., Groulx D., White M.A., 2016. Stable, low-cost phase change material for building applications: The eutectic mixture of decanoic acid and tetradecanoic acid, *Applied Energy*, Volume 168, Pages 457-464, doi:10.1016/j.apenergy.2016.01.115
- Kaizawa A., Kamano H., Kawai A., Jozuka T., Senda T., Maruoka N., Akiyama T., 2008. Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change material, *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 4, Pages 698-706, doi:10.1016/j.enconman.2007.07.022
- Kakac S., Liu H., 2002. *Heat Exchangers: Selection, Rating, and Thermal Design*, Second Edition. ISBN:9780849309021
- Karaipekli A., Sari A., 2016. Development and thermal performance of pumice/organic PCM/gypsum composite plasters for thermal energy storage in buildings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 149, Pages 19-28, doi:10.1016/j.solmat.2015.12.034
- Kenisarin M.M., 2010. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and sustainable energy reviews*, Volume 14, Pages 955-970
- Khudhair A.M. and Farid M., 2004. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management*, Volume 45, Issue 2, 263-275.
- Kibria M.A., Anisur M.R., Mahfuz M.H., Saidur R., Metselaar I.H.S.C., 2014. Numerical and experimental investigation of heat transfer in a shell and tube thermal energy storage system, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Volume 53, Pages 71-78, doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.02.023
- Kim S., Moon H., Kim J., 2015. Thermal characterizations of the paraffin wax/low density polyethylene blends as a solid fuel, *Thermochimica Acta*, Volume 613, Pages 9-16, doi:10.1016/j.tca.2015.05.016.
- Kleefkens O., Spoelstra S., 2014. R&D on Industrial Heat Pumps, *Proceeding of the 11th Heat Pump Conference*, May 12-16 2014, Montréal (Québec), Canada

Kondou C., Koyama S., 2015. Thermodynamic assessment of high-temperature heat pumps using Low-GWP HFO refrigerants for heat recovery. *International Journal of Refrigeration* 53, 126–141. doi:10.1016/j.ijrefrig.2014.09.018

Kumar G.S., Nagarajan D., Chidambaram L.A., Kumaresan V., Ding Y., Velraj R., 2016. Role of PCM addition on stratification behaviour in a thermal storage tank – An experimental study. *Energy* Volume 115, Pages 1168-1178, doi:10.1016/j.energy.2016.09.014

Kuta M. and Wojcik T. M., 2015. Phase change materials in energy sector – applications and materials requirements :

http://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2015/11/epjconf_efm2014_02043.pdf

Lahmidi H., Mauran S., Goetz V., 2006. Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems, *Solar Energy*, Volume 80, Issue 7, Pages 883-893, doi:10.1016/j.solener.2005.01.014

Lane G.A., 1983. *Solar heat storage: latent heat thermal energy materials – Volume I: Background and Scientific Principles*. CRC Press, Florida.

Lane G.A., 1992. Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27: 135-160.

Lazaro A., Peñalosa C., Solé A., Diarce G., Haussmann T., Fois M., Zalba B., Gshwander S., Cabeza L.F., 2013. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter, *Applied Energy*, Volume 109, Pages 415-420, doi:10.1016/j.apenergy.2012.11.045.

Lecompte S., Huisseune H., van den Broek M., Vanslambrouck B., De Paepe M., 2015. Review of organic Rankine cycle (ORC) architectures for waste heat recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 47, 448–461. doi:10.1016/j.rser.2015.03.089

Legifrance, Décret n°2014-1363 du 14 novembre 2014 visant à transposer l'article 14.5 de la directive 2012/27/UE relatif au raccordement d'installations productrices d'énergie fatale à des réseaux de chaleur ou de froid. Disponible sur :

<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000029762421&categorieLien=id> [consulté le 10-Juin-2016]

Legifrance, Loi n°2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (1). Disponible sur :

<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031044385&categorieLien=id> [consulté le 10-Juin-2016]

Li M., 2013. A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity, *Applied Energy*, Volume 106, Pages 25-30, ISSN 0306-2619, doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.031

Liu M., Saman W., Bruno F., 2012. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2118– 2132.

Liu S., Li Y., Zhang Y., 2014 Mathematical solutions and numerical models employed for the investigations of PCMs' phase transformations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33: 659–674

Liu X., Deng Y.D., Li Z., Su C.Q., 2015. Performance analysis of a waste heat recovery thermoelectric generation system for automotive application. *Energy Conversion and Management* 90, 121–127. doi:10.1016/j.enconman.2014.11.015

Lomonaco A., 2015. Stockage d'énergie thermique par Matériaux à Changement de Phase adapté aux centrales solaires thermodynamiques. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Ma X., Chen J., Li S., Sha Q., Liang A., Li W., Zhang J., Zheng G., Feng Z., 2003. Application of absorption heat transformer to recover waste heat from a synthetic rubber plant, *Applied Thermal Engineering*, Volume 23, Issue 7, Pages 797-806, ISSN 1359-4311, doi:10.1016/S1359-4311(03)00011-5.

Madhawa Hettiarachchi H.D., Golubovic M., Worek W.M., Ikegami Y., 2007. Optimum design criteria for an Organic Rankine cycle using low-temperature geothermal heat sources. *Energy* 32, 1698–1706. doi:10.1016/j.energy.2007.01.005

Maréchal W., 2014. Utilisation de méthodes inverses pour la caractérisation de matériaux à changement de phase (MCP). Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Mauran S., Lahmidi H., Goetz V., 2008. Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kW h by a solid/gas reaction, *Solar Energy*, Volume 82, Issue 7., Pages 623-636, doi:10.1016/j.solener.2008.01.002.

Meffre A., Py X., Olives R. et al., 2015. High-temperature sensible heat-based thermal energy storage materials made of vitrified MSWI fly ashes. *Waste and Biomass Valorization*, Volume 6, issue 6, pp 1003-1014. doi:10.1007/s12649-015-9409-9

Mehling H., Cabeza L.F., 2008. Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications. Series: Heat and Mass Transfer.

Michel B., Mazet N., Neveu P., 2014., Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: Global performance, *Applied Energy*, Volume 129, Pages 177-186, doi:10.1016/j.apenergy.2014.04.073.

MICRO MOTION, 2006. Débitmètres massiques directs et densimètres. Disponible sur : http://www.servinstrumentation.fr/commun/pdf/fr/F_Micromotion_ELITE%20OK.pdf [Consulté le 2 Décembre 2016]

Microtek. Disponible sur : <http://www.microteklabs.com/> [consulté le 18 Octobre 2016]

Mines d'Albi. Empilements aléatoires de sphères de tailles égales. Disponible sur : http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C3_Contentu_03-02b.html [Consulté le 6 Septembre 2016]

Minevich A., Marcus Y., Ben-Dor L., 2004. Densities of solid and molten salt hydrates and their mixtures and viscosities of the molten salts. *J. Chem. Eng. Data* 49: 1451-1455.

Miró L., Gasia J., Cabeza L.F., 2016. Thermal energy storage (TES) for industrial waste heat (IWH) recovery: A review, *Applied Energy*, Volume 179, Pages 284-301, doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.147

Moreno P., Miró L., Solé A., Barreneche C., Solé C., Martorell I., Cabeza L.F., 2014. Corrosion of metal and metal alloy containers in contact with phase change materials (PCM) for potential

heating and cooling applications, *Applied Energy*, Volume 125, Pages 238-245, doi:10.1016/j.apenergy.2014.03.022

Neeper D.A., 2000. Thermal Dynamics of Wallboard with Latent Heat Storage, *Solar Energy*, Vol. 68, No. 5, pp. 393-403.

Nguyen T.Q., Slawnwhite J.D., Boulama K.G., 2010. Power generation from residual industrial heat. *Energy Conversion and Management* 51, 2220–2229. doi:10.1016/j.enconman.2010.03.016

Niedermeier K., Flesch J., Marocco L., Wetzel Th., 2016. Assessment of thermal energy storage options in a sodium-based CSP plant, *Applied Thermal Engineering*, Volume 107, 25 August 2016, Pages 386-397, doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.06.152

NIST. National Institute of Standards and Technology. Octadecanoic acid. Disponible sur : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57114&Mask=FFFF&Units=SI#ref-9> [Consulté le 6 Septembre 2016]

Niyas H., Prasad L., Muthukumar P. 2015. Performance investigation of high-temperature sensible heat thermal energy storage system during charging and discharging cycles. *Clean Techn Environ Policy* Volume 17, issue 2, pp 501-513. doi:10.1007/s10098-014-0807-7

Outlast. Disponible sur : <http://www.outlast.com/fr/technologie/> [consulté le 29 Juin 2016]

Pandiyarajan V., Pandian M.C., Malan E., Velraj R., Seeniraj R.V., 2011. Experimental investigation on heat recovery from diesel engine exhaust using finned shell and tube heat exchanger and thermal storage system. *Appl Energy*, 88:77–87

Panesi A., 2016. Numerical and experimental investigation of a fixed bed latent heat storage system during charging processes. *Australian Journal of Mechanical Engineering*, Volume 14, Issue 1, Pages 64-72, doi:10.1080/14484846.2015.1093230

Pardo P., 2013. Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

Pardo P., Deydier A., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cabassud M., Cognet P., 2014. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32, 591–610. doi:10.1016/j.rser.2013.12.014

Patnaik P., 2003. Handbook of inorganic chemicals. The McGraw-Hill Companies, Inc. New York.

Paul A., Shi L., Bielawski C.W., 2015. A eutectic mixture of galactitol and mannitol as a phase change material for latent heat storage, *Energy Conversion and Management*, Volume 103, Pages 139-146, doi:10.1016/j.enconman.2015.06.013.

Peris B., Navarro-Esbrí J., Molés F., Mota-Babiloni A., 2015. Experimental study of an ORC (organic Rankine cycle) for low grade waste heat recovery in a ceramic industry. *Energy* 85, 534–542. doi:10.1016/j.energy.2015.03.065

Pernot E., 2015. Modélisation du changement d'état solide-liquide. Application au stockage thermique par chaleur latente adapté aux centrales solaires thermodynamiques. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Perry D.L., Phillips S.L., 1995. Handbook of inorganic compounds. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.

- Porteiro J., Míguez J.L., Crespo B., de Lara J., Pousada J.M., 2016. On the Behavior of Different PCMs in a Hot Water Storage Tank against Thermal Demands. *Materials* 2016, 9(3), 213; doi:10.3390/ma9030213
- Prieto C., Cooper P., Fernández A.I., Cabeza L.F., 2016. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 60, Pages 909-929, doi:10.1016/j.rser.2015.12.364.
- Raja S.P., Rajavel R., Navaneethakrishnan D., 2014. Experimental investigation of heat recovery from diesel engine exhaust using compact heat exchanger and thermal storage using phase change material. In: International conference on innovations in engineering and technology, 21st and 22nd March, Madurai, Tamil Nadu, India.
- Rathod M. K., Banerjee J., 2013. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 18, February 2013, Pages 246-258
- Regin A.F., Solanki S.C., Saini J.S., 2007. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008; 12:2438–58. doi:10.1016/j.rser.2007.06.009.
- Regin A.F., Solanki S.C., Saini J.S., 2009. An analysis of a packed bed latent heat thermal energy storage system using PCM capsules: Numerical investigation, *Renewable Energy*, Volume 34, Issue 7, Pages 1765-1773, doi:10.1016/j.renene.2008.12.012
- Roget F., 2012. Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var.
- Rubitherm. Disponible sur : <http://www.rubitherm.eu/en> [consulté le 29 Juin 2016]
- Saito A., 2002. Recent advances in research on cold thermal energy storage, *International Journal of refrigeration* 25, 177-189.
- Saleh B., Koglbauer G., Wendland M., Fischer J., 2007. Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles. *Energy* 32, 1210–1221. doi:10.1016/j.energy.2006.07.001
- Santa Cruz Biotechnology. Disponible sur : <http://www.scbt.com/fr/datasheet-203404-sodium-pyrophosphate-decahydrate.html> [Consulté le 25 Juillet 2016]
- Sari A., Biçer A., Lafçi Ö., Ceylan M., 2011. Galactitol hexa stearate and galactitol hexa palmitate as novel solid-liquid phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, vol. 85, issue 9, pp. 2061-2071. doi: 10.1016/j.solener.2011.05.014
- Seddegh S., Wang X., Henderson A.D., 2016. A comparative study of thermal behaviour of a horizontal and vertical shell-and-tube energy storage using phase change materials, *Applied Thermal Engineering*, Volume 93, Pages 348-358, doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.09.107
- Shah R.K. and Sekulić D.P., 2003. *Fundamentals of Heat Exchanger Design*. ISBN:978-0-471-32171-2
- Sharma S.D., Buddhi D., Sawhney R.L., 1999. Accelerated thermal cycle test of latent heat-storage materials, *Solar Energy*, Volume 66, Issue 6, Pages 483-490, doi:10.1016/S0038-092X(99)00045-6

- Sharma A., Sharma S.D., Buddhi D., 2002. Accelerated thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications, *Energy Conversion and Management*, Volume 43, Issue 14, Pages 1923-1930, doi:10.1016/S0196-8904(01)00131-5
- Sharma S.D., Kitano H., Sagara K., 2004. Phase change materials for low temperature solar thermal applications. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.* Vol.29: 31-64.
- Sharma S.D., Sagara K., 2005. Latent heat storage materials and system: a review. *International Journal of Green Energy* 2: 1-56.
- Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D., 2007. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 318–345. doi:10.1016/j.rser.2007.10.005
- Shukla A., Buddhi D., Sawhney R.L., 2008. Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials, *Renewable Energy*, Volume 33, Issue 12, Pages 2606-2614, doi:10.1016/j.renene.2008.02.026
- Stiral. Disponible sur : <http://www.stiral.com/technologies/batterie-thermique-a-mcp/> [consulté le 29 Juin 2016]
- Swithenbank J., Finney K.N., Chen Q., Yang Y.B., Nolan A., Sharifi V.N., 2013. Waste heat usage. *Applied Thermal Engineering* 60, 430–440. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.10.0
- Tamme R., Bauer T., Buschle J., Laing D., Müller-Steinhagen H., Steinmann W.D., 2008. Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation. *International Journal of Energy Research* 32: 264-271.
- Tchanche B.F., Lambrinos G., Frangoudakis A., Papadakis G., 2011. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 3963–3979. doi:10.1016/j.rser.2011.07.024
- Tehrani S.S.M., Taylor R.A., Saberi P., Diarce G., 2016. Design and feasibility of high temperature shell and tube latent heat thermal energy storage system for solar thermal power plants. *Renewable Energy* 96: 120-136
- Thermatec Process Control. Thermocouples. Disponible sur : <https://www.ceramique.com/forum/posts/downloadAttach/673.page> <http://ww2.ac-poitiers.fr/electrotechnique/IMG/pdf/pw004thermocouples.pdf> [Consulté le 6 Septembre 2016]
- ThermExcel, 2016a. Caractéristiques physiques de l'eau. Disponible sur : http://www.thermexcel.com/french/tables/eau_atm.htm [consulté le 6 Septembre 2016]
- ThermExcel, 2016b. Caractéristiques physiques de l'eau bouillante. Disponible sur : <http://www.thermexcel.com/french/tables/Eau%20bouillante.pdf> [Consulté le 6 Septembre 2016]
- Trausel F., de Jong A.-J., Cuypers R., 2014. A Review on the Properties of Salt Hydrates for Thermochemical Storage. *Energy Procedia* 48, 447–452. doi:10.1016/j.egypro.2014.02.053
- Trimatic. Tables des masses volumiques de diverses substances. Disponible sur : http://cfppah.free.fr/docs/Table_des_masses_volumiques.pdf [Consulté le 6 Septembre 2016]
- Tyagi V., Buddhi D. 2007. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(6): 1146-1166.

- Ushak S., Fernández A.G. and Grageda M., 2015. Using molten salts and other liquid sensible storage media in thermal energy storage (TES) systems, In Woodhead Publishing Series in Energy, edited by Luisa F. Cabeza,, Woodhead Publishing, Pages 49-63, Advances in Thermal Energy Storage Systems, ISBN 9781782420880,
- Vargaftik N.B., Filippov L.P., Tarzimanov A.A., Totskii E.E., 1993. Handbook of Thermal Conductivity of Liquids and Gases. CRC Press. p. 318. ISBN 0-8493-9345-0.
- Velraj R., Seeniraj R. V., Hafner B., Faber C., Schwarzer K.,1999. Heat transfer enhancement in latent heat storage system, Sol. Energy, vol. 65, no. 3, pp. 171-180.
- Verma P., Varun, Singal S.K., 2008. Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12: 999–1031
- Voller V.R., Cros M., Markatos N.C., 1987. An enthalpy method for convection, fusion phase change. Int J Numer Meth Eng; 24:271–84.
- Wang, 2010. Mobilized thermal energy storage for heat recovery for distributed heating. Malardalen University Press Dissertations N°. 92
- Wang W.W., Zhang K., Wang L.B., He Y.L., 2013. Numerical study of the heat charging and discharging characteristics of a shell-and-tube phase change heat storage unit, Applied Thermal Engineering, Volume 58, Issues 1–2, Pages 542-553, doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.04.063
- Wang W., Guo S., Li H., Yan J., Zhao J., Li X., Ding J., 2014. Experimental study on the direct/indirect contact energy storage container in mobilized thermal energy system (M-TES), Applied Energy, Volume 119, Pages 181-189,doi:10.1016/j.apenergy.2013.12.058.
- Waschull J., Müller R., Römer S., 2009. Investigation of phase change materials for elevated temperatures. Department of Applied New Technologies, Dresden, Germany.
- Wen C., Sheffled J.W., O'Dell M.P., 1989. Analytical and experimental investigation of melting heat transfer. J Thermophys 3:330–339.
- Wentworth W.E., Chen E., 1976. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy, Solar Energy, Volume 18, Issue 3, Pages 205-214, doi:10.1016/0038-092X(76)90019-0
- Xiao X., Zhang P., 2015a. Numerical and experimental study of heat transfer characteristics of a shell-tube latent heat storage system: Part I - Charging process. Energy Volume 79, Issue C, 2015, Pages 337-350, doi:10.1016/j.energy.2014.11.020
- Xiao X., Zhang P., 2015b. Numerical and experimental study of heat transfer characteristics of a shell-tube latent heat storage system: Part II - Discharging process. Energy Volume 80, 1 February 2015, Pages 177-189, doi:10.1016/j.energy.2014.11.061
- Xiaohui Y., Yufeng Z., Na, D., Chengmin C., Iijun M., Lipin D., Yan Z., 2014. Experimental performance of high temperature heat pump with near-azeotropic refrigerant mixture. Energy and Buildings 78, 43–49. doi:10.1016/j.enbuild.2013.12.065
- Yan L., Xiaoze D., Afrah A., Dongsheng W., 2016. Thermal energy storage enhancement of a binary molten salt via in-situ produced nanoparticles, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 104, Pages 658-664, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.00

- Yang X., Ding J., Xu Y., Yang M. and Jiang R., 2014. The experimental heat transfer study on the charging process of a high temperature packed bed storage system. *Kung Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/Journal of Engineering Thermophysics*, 35(3), pp. 529-532.
- Youssef Z., Delahaye A., Huang L., Trinquet F., Fournaison L., Pollerberg C., Doetsch C., 2013. State of the art on phase change material slurries, *Energy Conversion and Management*, Volume 65, Pages 120-132, doi:10.1016/j.enconman.2012.07.004
- Yuan Y., Zhang N., Tao W., Cao X., He Y., 2014. Fatty acids as phase change materials: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;29:482–98
- Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F., Mehling H., 2002. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering* 23: 251-283.
- Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F. and Mehling H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, Volume 23, Issue3, 251-283.
- Zhang Z.-Y., Frenkel M., Marsh K.N., Wilhoit R.C., 1996. Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures. Subvolume A: Enthalpies of fusion and transition of organic compounds. Springer-Verlag, Berlin.
- Zhang J, Zhang H-H., He Y-L., Tao W-Q., 2016a. A comprehensive review on advances and applications of industrial heat pumps based on the practices in China, *Applied Energy*, Volume 178, Pages 800-825, ISSN 0306-2619, doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.049.
- Zhang P., Ma F., Xiao X., 2016b. Thermal energy storage and retrieval characteristics of a molten-salt latent heat thermal energy storage system, *Applied Energy*, Volume 173, Pages 255-271, doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.012
- Zhou D., Eames P., 2016. Thermal characterisation of binary sodium/lithium nitrate salts for latent heat storage at medium temperatures, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 157, Pages 1019-1025, doi:10.1016/j.solmat.2016.08.017.
- Zukowski M., 2007. Mathematical modeling and numerical simulation of a short term thermal energy storage system using phase change material for heating applications, *Energy Conversion and Management*, Volume 48, Issue 1, Pages 155-165, doi:10.1016/j.enconman.2006.04.017

ANNEXES

ANNEXE III-1 : Analyse de vieillissement de l'acide sébacique Altichem et de compatibilité avec les matériaux constituant son encapsulation

III-1.1. Analyses calorimétriques de l'acide sébacique Altichem

L'acide sébacique de la société Altichem est annoncé avec une pureté de 99,5 %. La figure A-1 et le tableau A-1 synthétisent les essais réalisés au DSC131 sur le 2^{ème} cycle de l'acide sébacique fourni par la société Altichem. Ces essais ont été réalisés avec une masse de 13,275 mg de matériau.

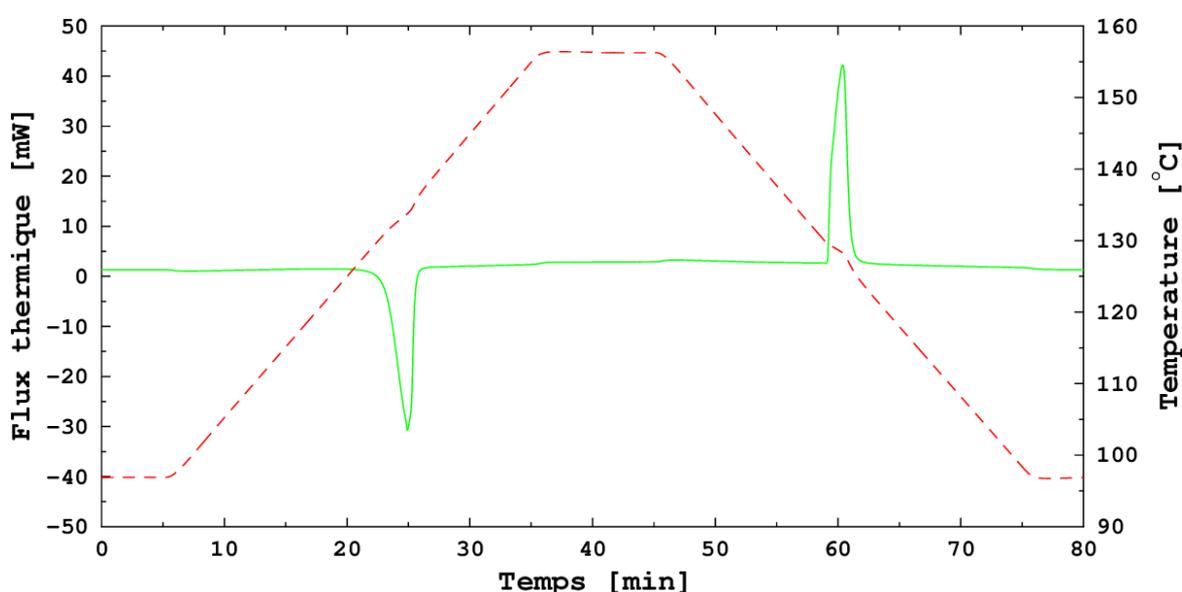


Figure A-1 : Thermogramme au DSC131 du 2^{ème} cycle de l'acide sébacique Altichem

Tableau A-1 : Comparaison des résultats de DSC131 sur l'acide sébacique Altichem

Littérature :	$T_{\text{fus}} = 130\text{-}134\text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 230\text{ J/g}$	
DSC131 (labo) :	masse de l'échantillon = $42,330 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{\text{fus}} = 130,7 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 240 \pm 10\text{ J/g}$	$T_{\text{cris}} = 129,0 \pm 0,2\text{ °C}$
DSC131 (indus) :	masse de l'échantillon = $13,275 \pm 0,004\text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{\text{fus}} = 131,2 \pm 0,2\text{ °C}$	$\Delta H_{\text{fus}} = 230 \pm 10\text{ J/g}$	$T_{\text{cris}} = 129,5 \pm 0,2\text{ °C}$

Lors de ces essais, les températures de fusion et de cristallisation du matériau industriel fourni sont sensiblement égales à celles du produit de grade laboratoire. Cependant, il est à noter une variation d'enthalpie du matériau de grade industriel lors du changement de phase inférieure de 10 J.g^{-1} comparée à celle du matériau de grade laboratoire, mais reste cependant contenue dans l'incertitude de mesure, soit une enthalpie volumique de changement de phase de $76,7\text{ kWh.m}^{-3}$.

Le cyclage thermique réalisé sur le Pyris Diamond DSC (figure A-2) met en avant la présence du phénomène de surfusion avec une cristallisation stochastique de l'acide sébacique au cours des cycles. Lors de la fusion, la variation d'enthalpie et la température de changement d'état se conservent au cours des cycles (tableau A-2) et confirment le potentiel de stockage de ce matériau en vue d'une utilisation à échelle industrielle.

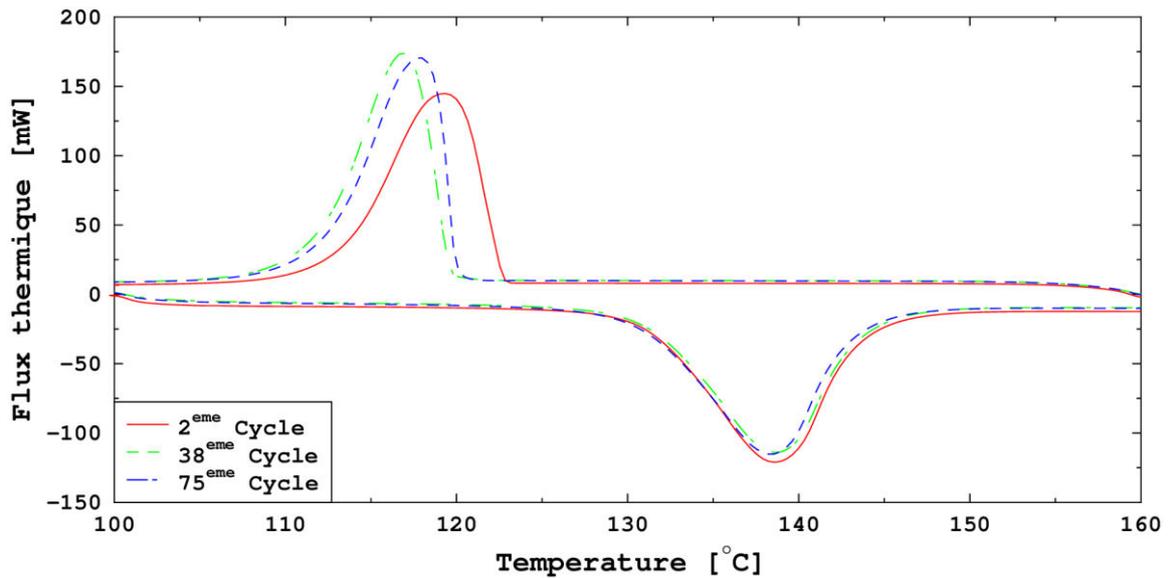


Figure A-2 : Comparaison des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique Altichem après passage au Pyris Diamond DSC

Tableau A-2 : Comparaison des résultats des cycles 2, 38 et 75 de l'acide sébacique Altichem

Littérature :	$T_{fus} = 130-134 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 230 \text{ J/g}$	
Pyris Diamond DSC (labo) :	masse de l'échantillon = $9,828 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{fus} = 131,5 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 224 \pm 4 \text{ J/g}$	$T_{cris} = 120,2 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
38 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{fus} = 130,3 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 211 \pm 4 \text{ J/g}$	$T_{cris} = 119,3 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
75 ^{ème} cycle (labo) :	$T_{fus} = 130,8 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 213 \pm 4 \text{ J/g}$	$T_{cris} = 117,9 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
Pyris Diamond DSC (indus) :	masse de l'échantillon = $12,096 \pm 0,004 \text{ mg}$		
2 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{fus} = 131,3 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 223 \pm 4 \text{ J/g}$	$T_{cris} = 122,7 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
38 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{fus} = 131,6 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 216 \pm 4 \text{ J/g}$	$T_{cris} = 116,6 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$
75 ^{ème} cycle (indus) :	$T_{fus} = 131,0 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{fus} = 215 \pm 4 \text{ J/g}$	$T_{cris} = 118,0 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$

La figure A-3 présente l'analyse thermogravimétrique de l'acide sébacique fourni par la société Altichem sur laquelle ont été indiquées la température de fusion du matériau et la température pour laquelle le matériau a perdu 1 % de sa masse initiale.

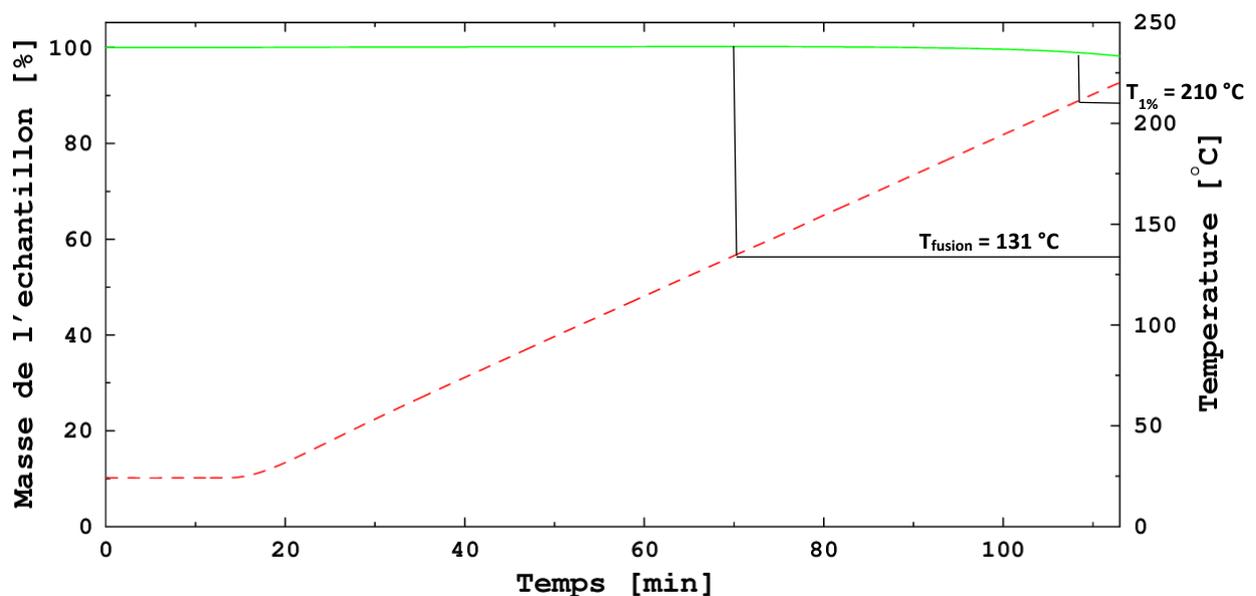


Figure A-3 : Analyse thermogravimétrique de l'acide sébacique Altichem

La différence entre les deux températures s'élève à 79 °C. Cet écart laisse une marge de manœuvre importante dans le cadre d'une utilisation industrielle de cet acide sébacique.

III-1.2. Vieillessement de l'acide sébacique Altichem seul

Dans un premier temps, un contrôle visuel des échantillons a été effectué. Les résultats sont exposés sous forme de photographies prises à la sortie de l'étuve et sur lesquelles nous comparons l'effet de la température et du temps passé dans l'étuve (figures A-4 à A-7). Sur chaque figure sont comparés les flacons soumis aux différentes températures. Par exemple, sont affichées sur la figure A-4 les photographies correspondant aux flacons après 1 jour passé à l'étuve. La photographie de gauche présente l'échantillon soumis à 146 °C, celle du centre celui soumis à 156 °C et celle de droite celui soumis à 166 °C.



Figure A-20 : Acide sébacique Altichem vieilli après 1 jour à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

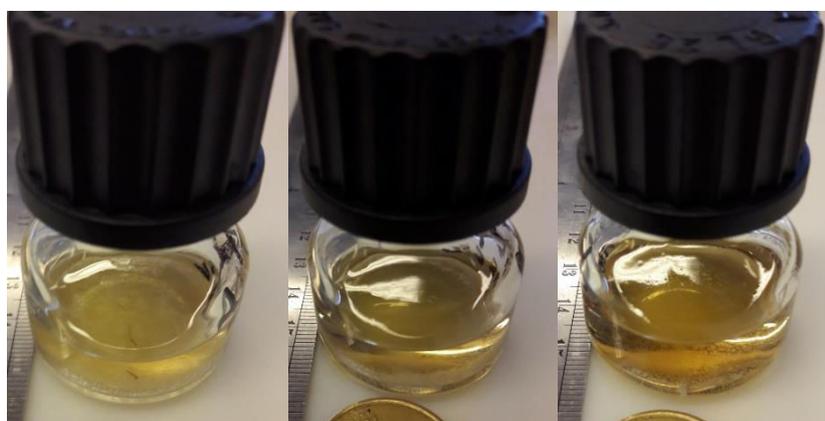


Figure A-21 : Acide sébacique Altichem vieilli après 4 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure A-22 : Acide sébacique Altichem vieilli après 16 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

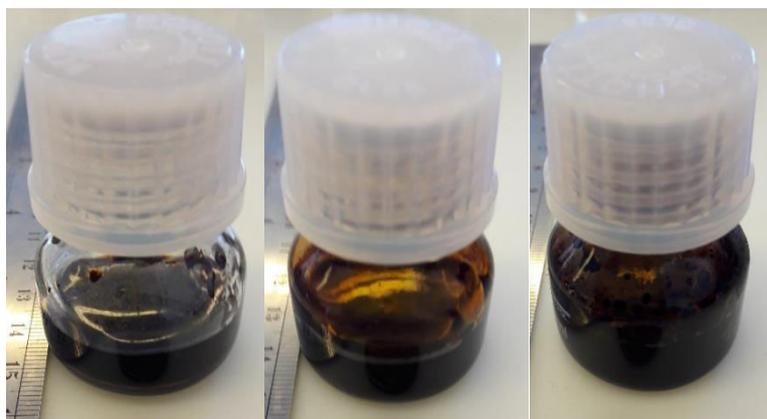


Figure A-23 : Acide sébacique Altichem vieilli après 30 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

Sur les clichés présentés sur les figures A-4 à A-7, les observations montrent un noircissement prononcé du matériau en fonction de la température et du temps passé à l'étuve.

Ces premières observations ont été complétées par une analyse de calorimétrie réalisée au DSC131 afin d'observer l'évolution des propriétés thermo-physiques du matériau selon la température et le temps passé à l'étuve. Les figures A-8 à A-10 ci-dessous présentent respectivement, l'évolution de la variation d'enthalpie lors de la fusion, de la température de fusion, et de la température de cristallisation en fonction de la température et de la durée de stockage dans l'étuve.

Dans tous les graphes qui suivront, les courbes en traits pointillés bleus avec des marqueurs circulaires représenteront les échantillons stockés à la température de 146 °C, les courbes en traits pleins orange avec des marqueurs carrés ceux stockés à la température de 156 °C et les courbes en traits pleins rouges avec des marqueurs triangulaires ceux stockés à la température de 166 °C. De plus, en accord avec les écarts types calculés sur le DSC131 et présentés dans le Chapitre II, les incertitudes de mesure correspondent à une variation de 4,2 % dans le cadre de l'enthalpie et à un écart type de 0,1 °C dans le cadre des températures de fusion et de cristallisation.

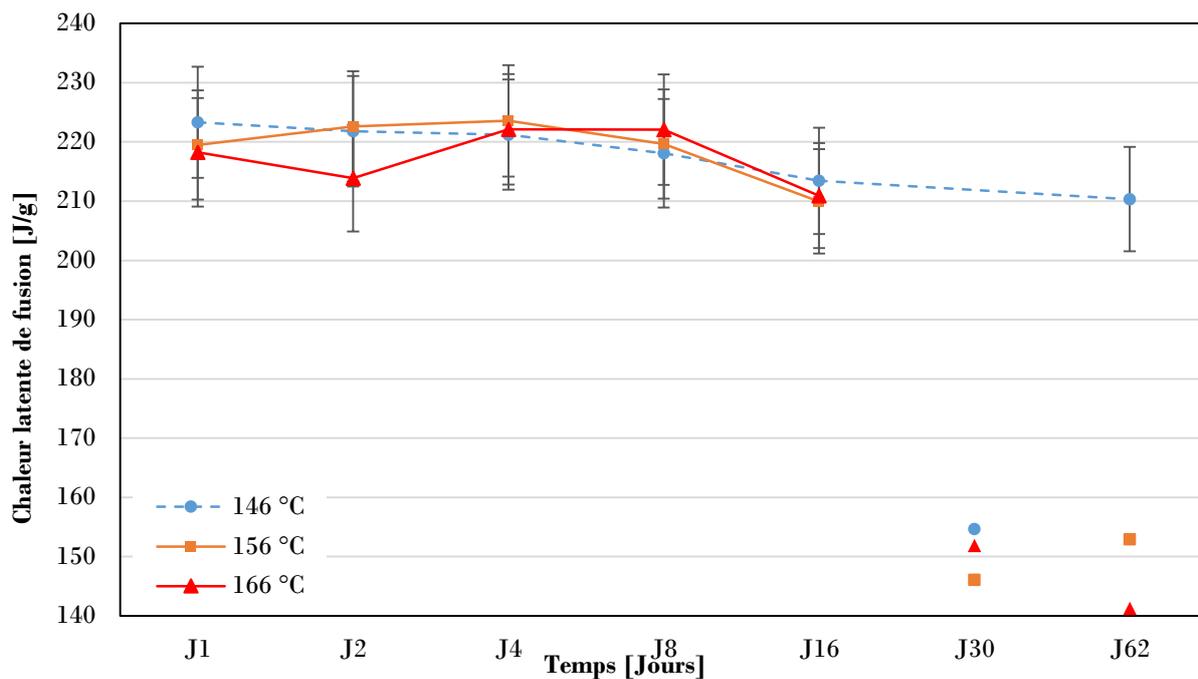


Figure A-8 : Evolution de la chaleur latente de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Les courbes font état d'un bon comportement global. Une légère baisse est cependant notable au prélèvement du 62^{ème} jour pour l'échantillon soumis à 146 °C. Cette diminution reste néanmoins très proche de l'incertitude de mesure.

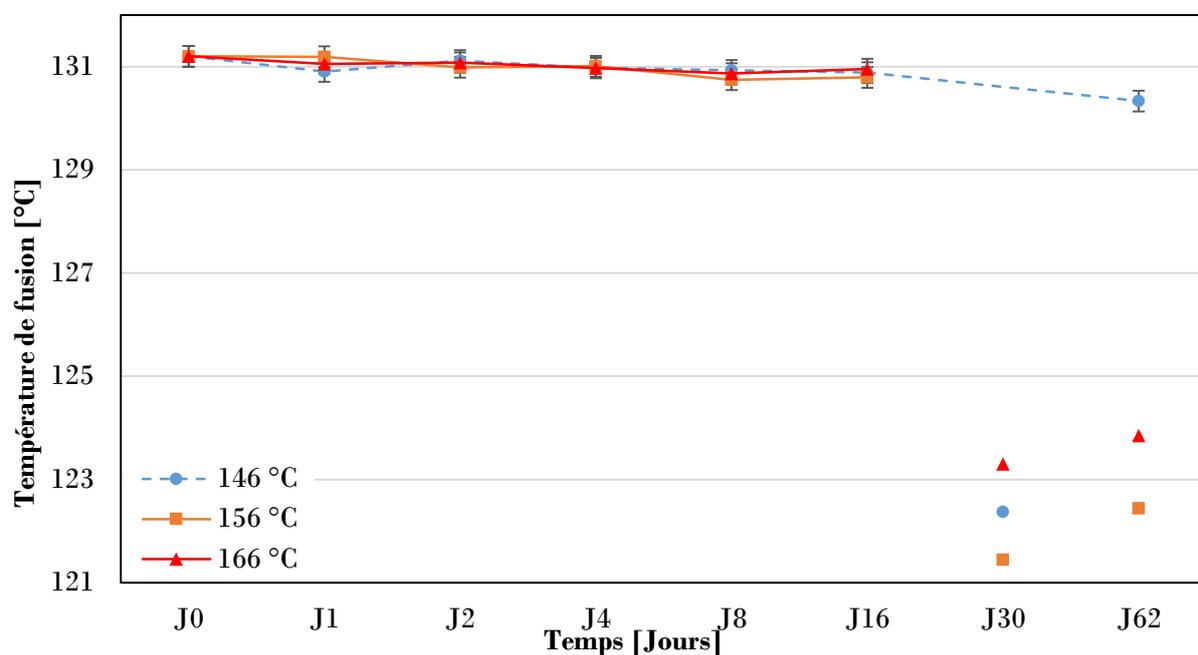


Figure A-24 : Evolution de la température de fusion de l'acide sébacique Altichem en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La température de fusion se conserve jusqu'au 16^{ème} jour avec des températures comprises dans l'incertitude de mesure. Lors du relevé au 62^{ème} jour une légère baisse est notable pour l'échantillon soumis à 146 °C

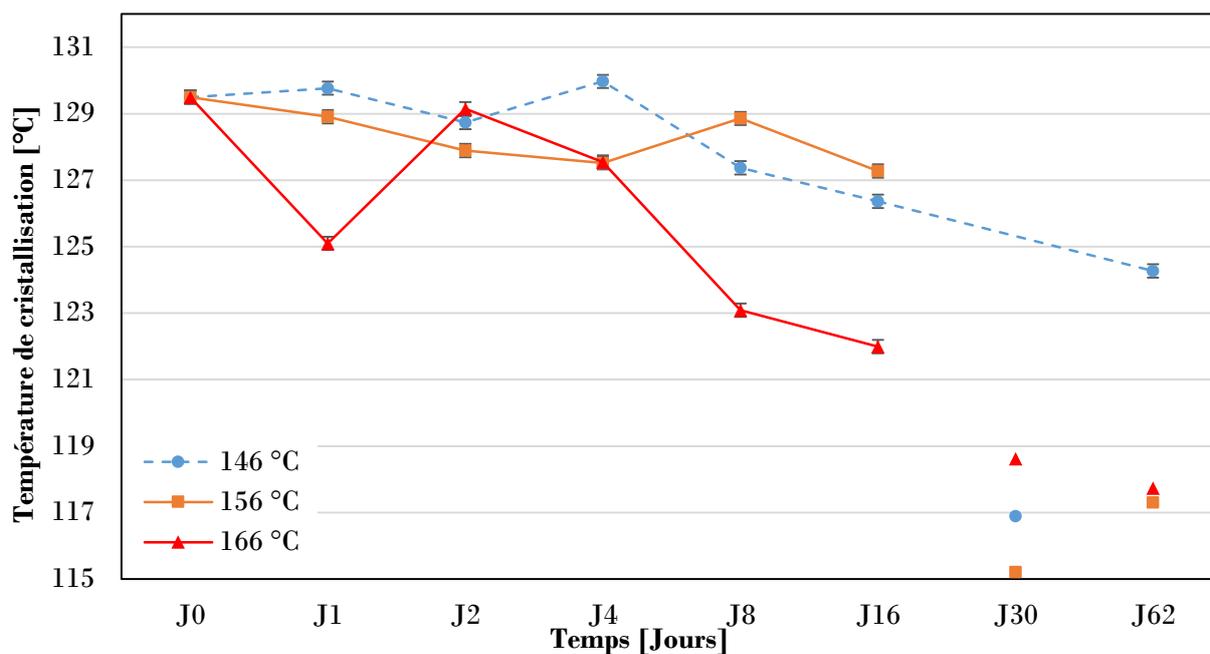


Figure A-25 : Evolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique Altichem en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

L'évolution de la température de cristallisation est désordonnée et montre le phénomène stochastique de la cristallisation et la surfusion.

III-1.3. Etude de compatibilité entre l'acide sébacique Altichem et son contenant

III-1.3.b) Résultats avec l'inox 316L

- Acide sébacique de la société Altichem

Les figures A-11 à A-14 permettent d'observer visuellement l'évolution de l'état du flacon en fonction de la température et du temps total passé à l'étuve.



Figure A-26 : Acide sébacique Altichem + inox 316L vieilli après 1 jour à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

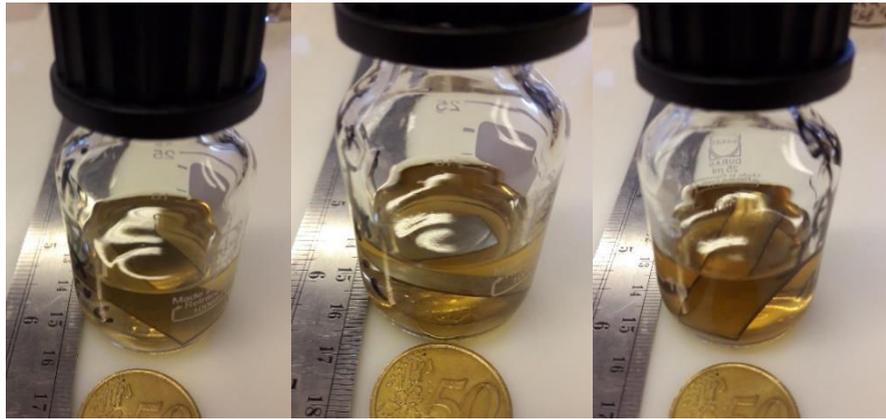


Figure A-27 : Acide sébacique Altichem + inox 316L vieilli après 4 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure A-28 : Acide sébacique Altichem + inox 316L vieilli après 16 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

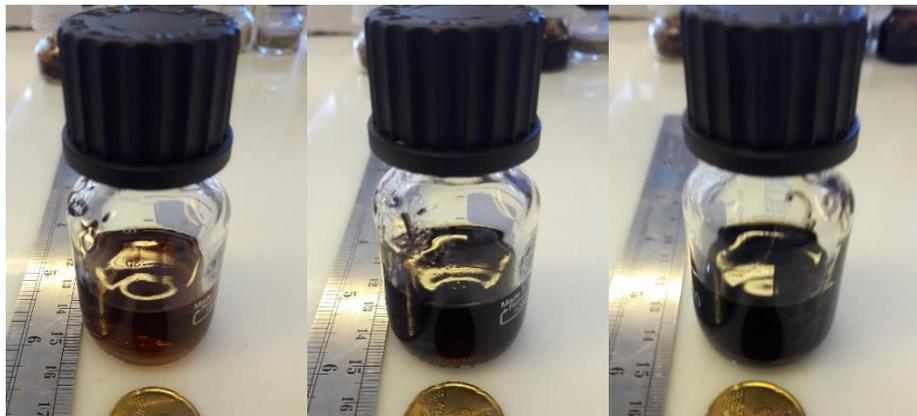


Figure A-29 : Acide sébacique Altichem + inox 316L vieilli après 30 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

Il est possible de remarquer, par comparaison avec les flacons de vieillissement sans coupon, que la présence du coupon d'inox 316L accélère le processus de noircissement de l'acide sébacique. Les conclusions restent donc les mêmes, plus la température et le temps passés à l'étuve sont importants, plus les échantillons d'acide sébacique noircissent de façon significative.

La figure A-15 présente l'évolution de la chaleur latente de fusion de l'acide sébacique de la société Altichem, au contact d'un coupon d'inox 316L.

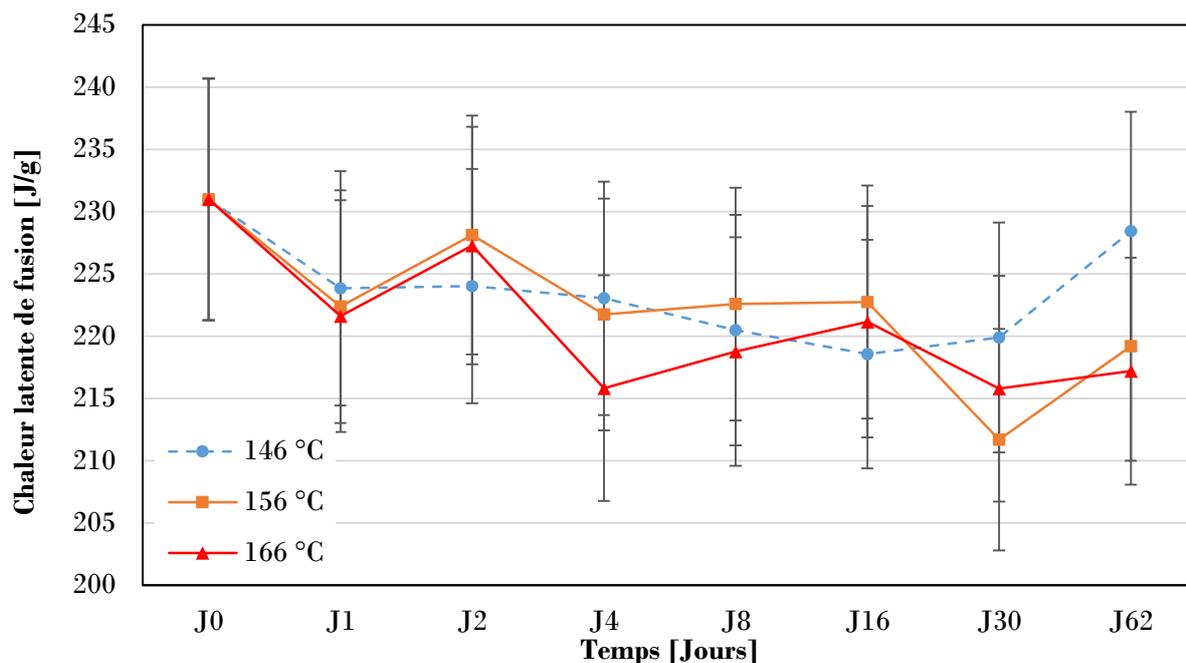


Figure A-30 : Evolution de la chaleur latente de fusion de l'acide sébacique Altichem au contact d'inox 316L en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Les valeurs des chaleurs latentes correspondant aux trois températures d'étude sont contenues dans l'incertitude de mesure, nous permettant d'affirmer qu'il n'y a pas de dégradation de la chaleur latente de fusion au cours du temps.

La figure A-16 recense les points de mesure correspondants à la température de fusion de l'acide sébacique selon la durée et les trois températures imposées.

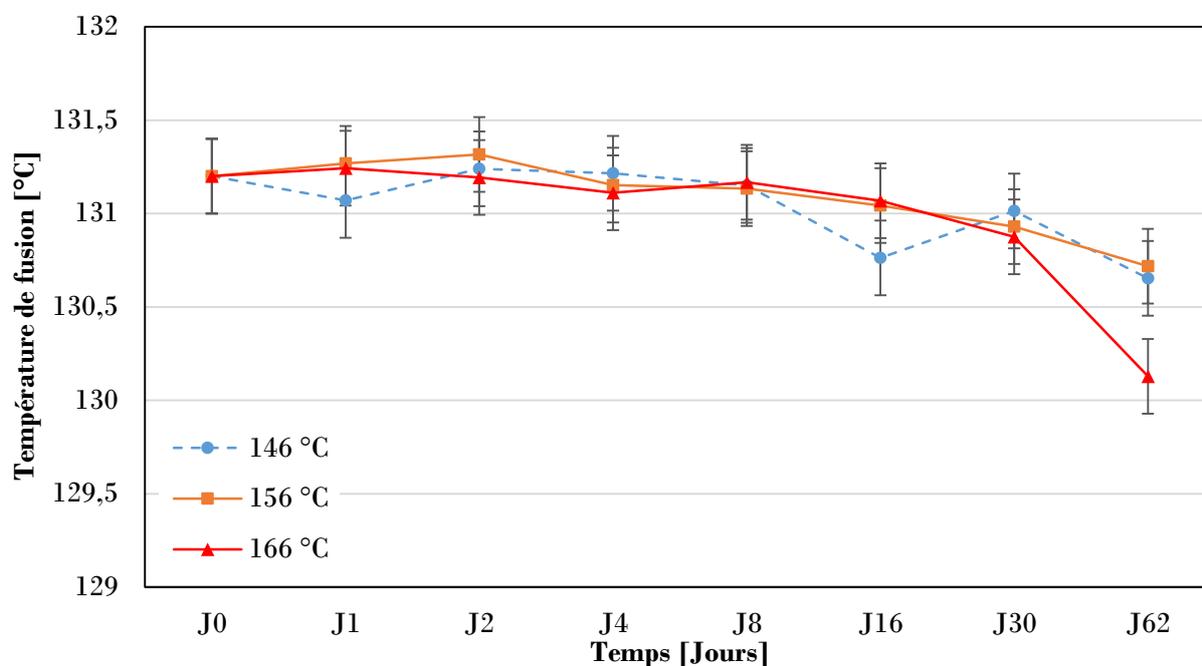


Figure A-31 : Evolution de la température de fusion de l'acide sébacique Altichem au contact d'inox 316L en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Une diminution de la température de fusion apparaît nettement au cours du temps avec respectivement -0,4 °C à 146 °C, -0,5 °C à 156 °C et -1,1 °C à 166 °C entre le prélèvement réalisé sur

l'échantillon de référence et le prélèvement du 62^{ème} jour. Des essais plus longs permettraient d'observer plus en détail l'effet du temps sur la température de fusion.

La figure A-17 présente l'évolution de la température de cristallisation en fonction du temps.

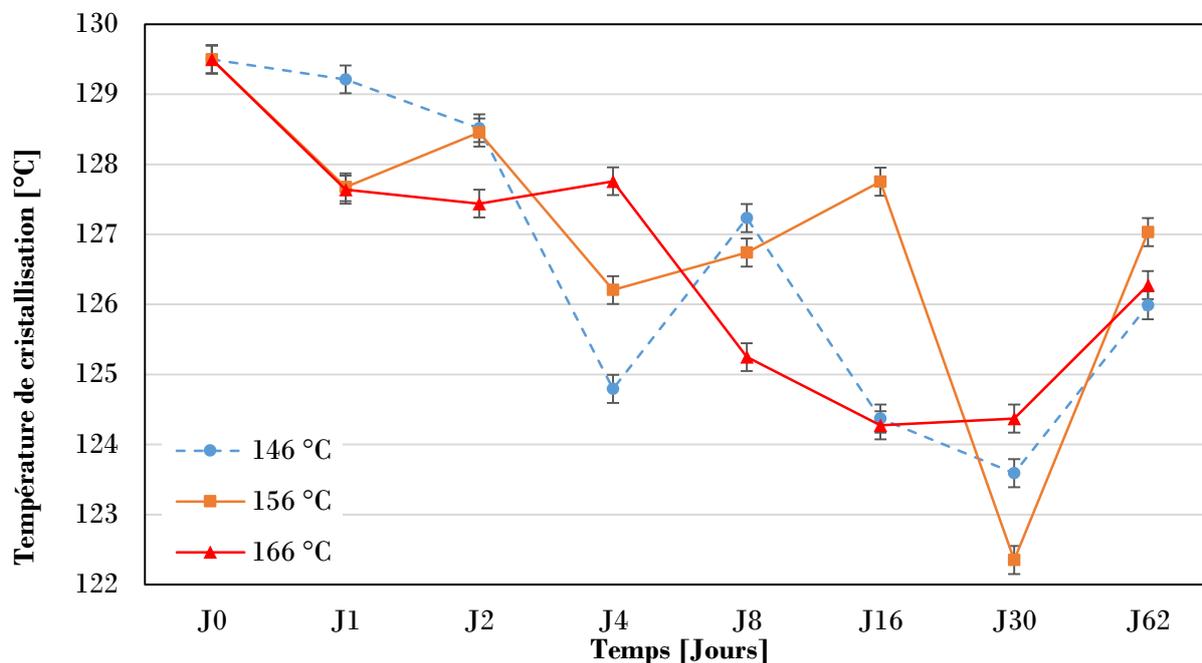


Figure A-32 : Evolution de la température de cristallisation de l'acide sébacique Altichem au contact d'inox 316L en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Il apparait difficile de sortir une tendance aux vues de l'évolution désordonnée des courbes de température. L'évolution de la température de cristallisation entre deux relevés consécutifs présente parfois de fortes variations (cf relevés du 16^{ème} et 30^{ème} jour à 156 °C) qui permettent seulement de confirmer la présence du phénomène de surfusion et le caractère aléatoire de la cristallisation. Ici encore, une expérimentation plus longue avec une étude statistique des résultats serait nécessaire afin de statuer sur l'évolution de la température de cristallisation au cours du temps.

La figure A-18 présente la vitesse de corrosion de l'inox 316L par l'acide sébacique de la société Altichem, à chaque prélèvement (déterminée à partir de l'équation III-1). Les triangles rouges correspondent aux échantillons stockés à 166 °C, les carrés orange à ceux stockés à 156 °C et enfin les cercles bleus à ceux stockés à 146 °C.

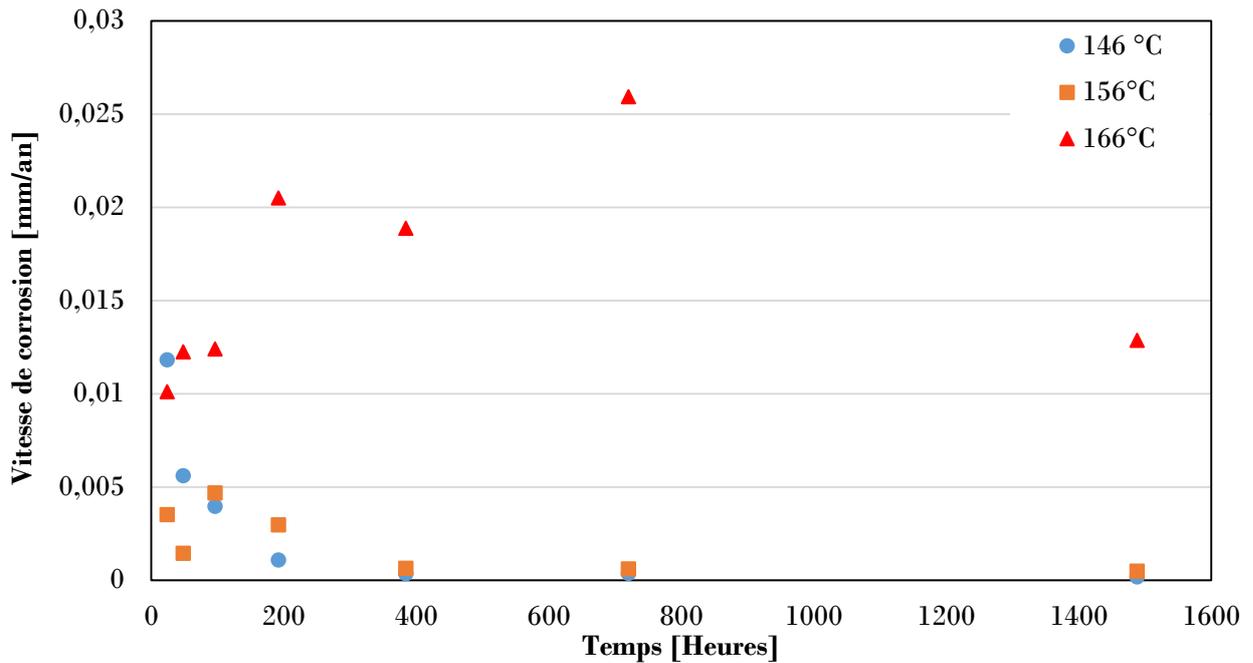


Figure A-33 : Vitesse de corrosion de l'acide sébacique Altichem sur l'inox 316L

La température a un effet direct sur la vitesse de corrosion, avec des vitesses bien plus importantes lorsque l'échantillon est soumis à une température de 166 °C comparé aux températures inférieures. Cette vitesse de corrosion semble être stable au cours du temps avec une valeur proche de, respectivement, 0,0005 et 0,0002 mm.an⁻¹ à 156 °C et 146 °C. Comme pour l'inox, aucune conclusion ne peut être établie sur la stabilité de la vitesse de corrosion à 166 °C. Une étude plus longue, ou des points intermédiaires seraient nécessaires pour analyser l'évolution en détail.

III-1.3.c) Résultats de compatibilité entre l'acide sébacique Arkema et l'acier P265GH

- *Acide sébacique de la société Altichem*

Afin d'analyser la compatibilité entre l'acide sébacique et l'acier P265GH, les mêmes essais que ceux effectués avec l'inox 316L ont été réalisés. Ainsi, les figures A-19 à A-21 présentent l'évolution visuelle des flacons contenant l'acide sébacique fourni par l'entreprise Altichem au contact d'un coupon d'acier.



Figure A-19 : Acide sébacique Altichem + acier P265GH vieilli après 1 jour à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure A-20 : Acide sébacique Altichem + acier P265GH vieilli après 4 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C



Figure A-21 : Acide sébacique Altichem + acier P265GH vieilli après 30 jours à l'étuve. De gauche à droite (a) : 146 °C. (b) : 156 °C. (c) : 166 °C

A la différence de l'inox, le noircissement de l'acide sébacique apparait dès le premier jour.

Les figures A-22 à A-24 exposent respectivement l'évolution de la chaleur latente de fusion, de la température de fusion et de la température de cristallisation en fonction du temps et de la température de l'acide sébacique fourni par Altichem, au contact de coupons d'acier.

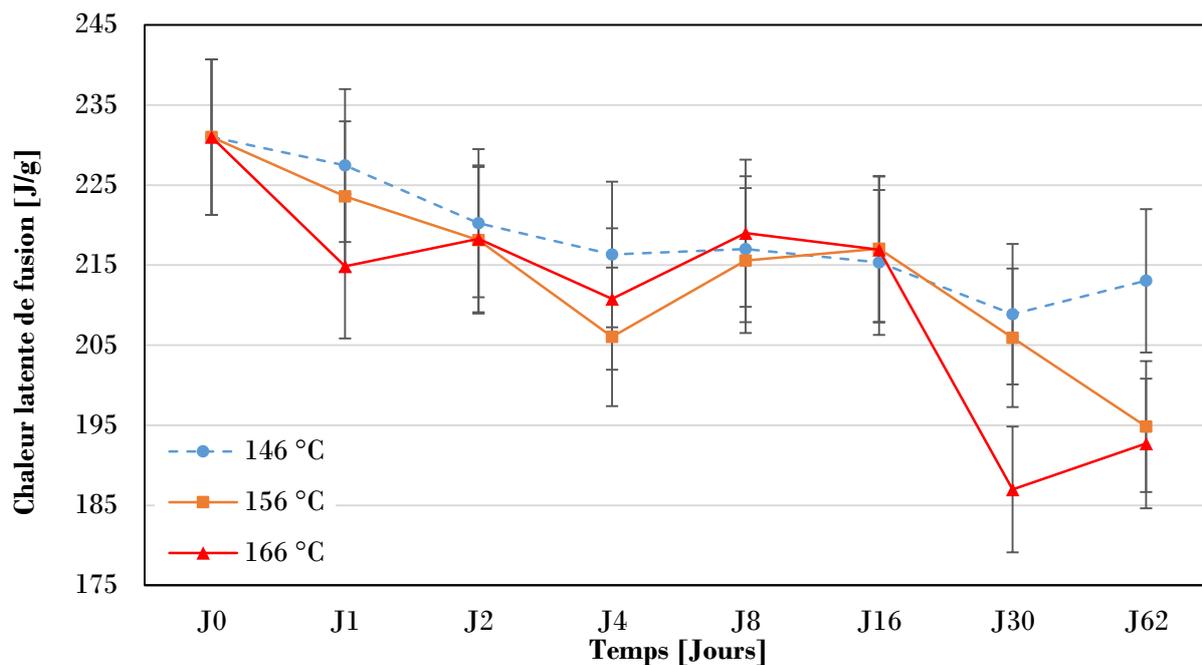


Figure A-22 : Evolution de la chaleur latente de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La tendance de la chaleur latente de fusion est clairement à la baisse au cours du temps et semble légèrement accrue avec la température. Entre l'état de référence et le 62^{ème} jour, la baisse est de 6,6 % à 146 °C, 14,5 % à 156 °C et 15,5 % à 166 °C.

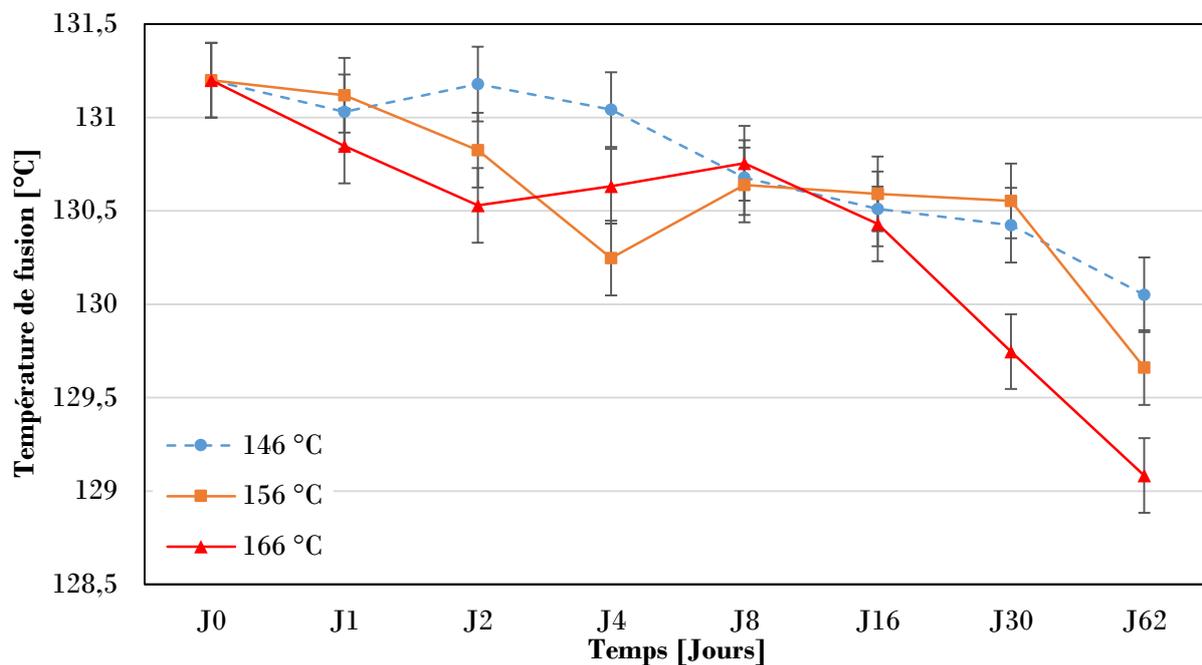


Figure A-23 : Evolution de la température de fusion en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

La température de fusion de l'acide sébacique affiche également une tendance à la baisse au cours du temps avec une différence de température entre l'état initial et le 62^{ème} jour de 0,9 °C pour les échantillons placés à 146 °C, 1,3 °C pour ceux placés à 156 °C et enfin 1,8 °C pour ceux placés à 166 °C.

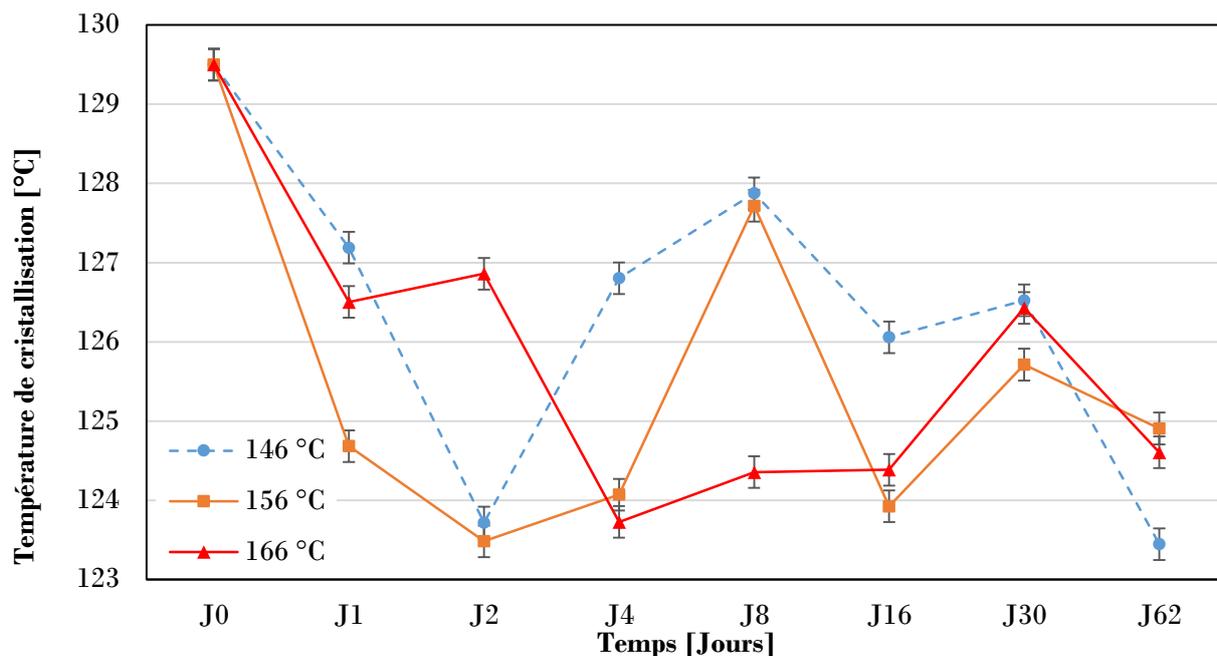


Figure A-24 : Evolution de la température de cristallisation en fonction du temps passé à l'étuve et de la température

Les courbes d'évolution de la température de cristallisation sont symptomatiques du phénomène de surfusion avec une différence de température entre chaque refroidissement qui ne suit aucune logique préétablie.

La figure A-25 présente les vitesses de corrosion calculées lors des essais entre l'acide sébacique fourni par la société Altichem et des coupons d'acier P265GH.

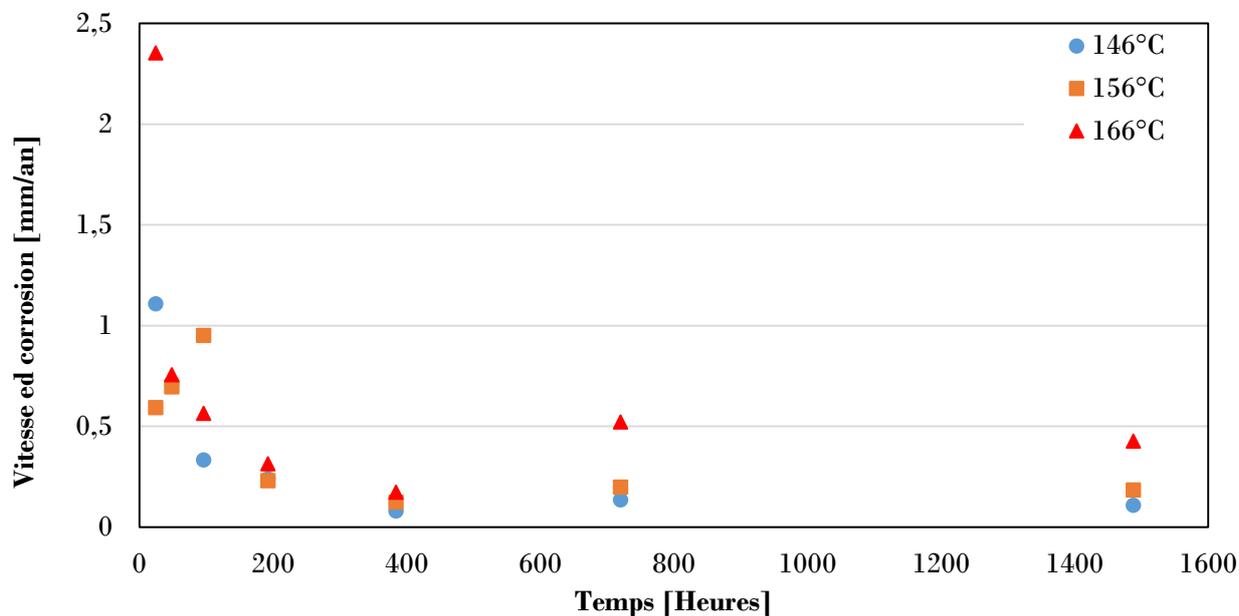


Figure A-25 : Vitesse de corrosion de l'acide sébacique Altichem sur l'acier P265GH

Les vitesses de corrosion semblent décroître au cours du temps pour tendre vers une certaine limite. Après 62 jours d'immersion, la vitesse de corrosion atteint $0,43 \text{ mm.an}^{-1}$ pour l'échantillon resté à 166 °C , $0,18 \text{ mm.an}^{-1}$ pour celui resté à 156 °C et enfin $0,11 \text{ mm.an}^{-1}$ pour celui resté à 146 °C . Les conclusions sont donc identiques à celles obtenues dans le cas de l'inco et révèlent une augmentation du phénomène de corrosion avec la température.

ANNEXE IV-1 : Essais et campagne expérimentale sur la cuve en position horizontale

IV-1.1. Essais avec différentes vitesses de chauffe/refroidissement

IV-1.1.a) Stockage « rapide »

Un essai de stockage rapide avec la cuve en position horizontale est visible sur la figure B-1, réalisé avec un débit de 158 l.h^{-1} , permettant de faire passer la cuve d'une température de $42,6 \text{ }^\circ\text{C}$ à une température de $69,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

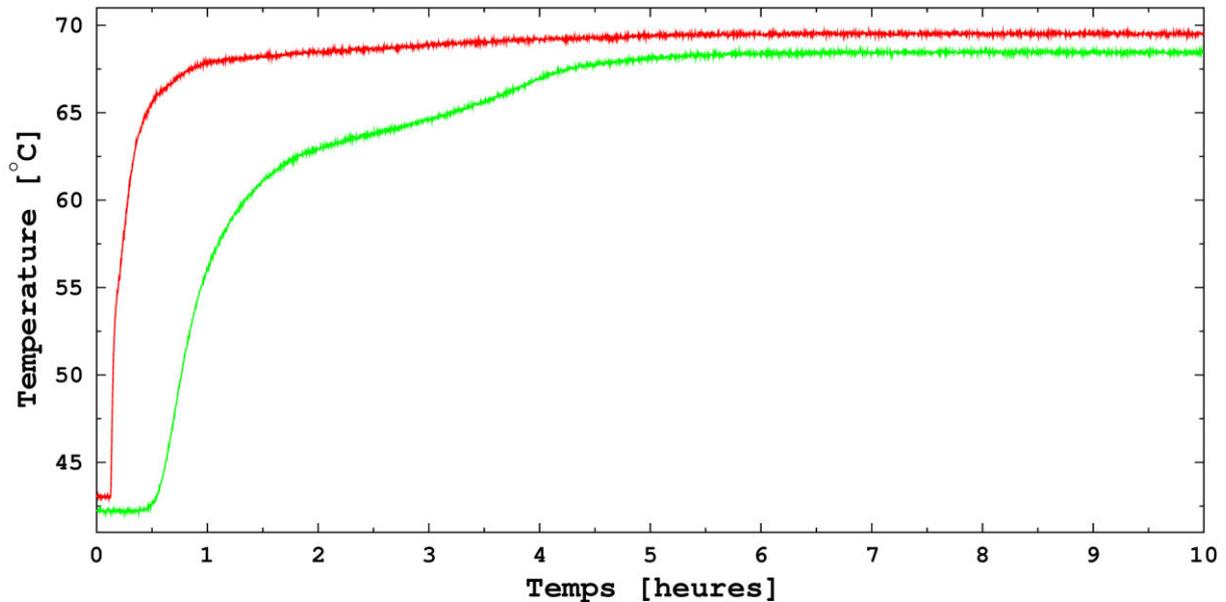


Figure B-1 : Températures d'entrée et de sortie de la cuve en position horizontale lors d'un stockage rapide. Débit = 158 l.h^{-1}

La présence d'un léger décrochage de la température de sortie est visible sur cette figure autour de $54 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui concorde avec la température de changement de phase de l'acide stéarique de grade industriel. Il est également possible de remarquer la présence marquée d'un palier de température qui correspond au processus de fusion du MCP. Ce phénomène est également visible sur la figure B-2 qui présente l'évolution en énergie et en puissance de ce stockage rapide avec la cuve en position horizontale. Un pic de puissance est observable rapidement et correspond à la phase de montée en température de la cuve. Un palier se dessine ensuite autour de 1 kW et vient confirmer le processus de changement de phase. La stabilisation des températures, de la puissance et de l'énergie, au bout d'environ cinq heures, montre l'atteinte du régime permanent et la fin du processus de stockage.

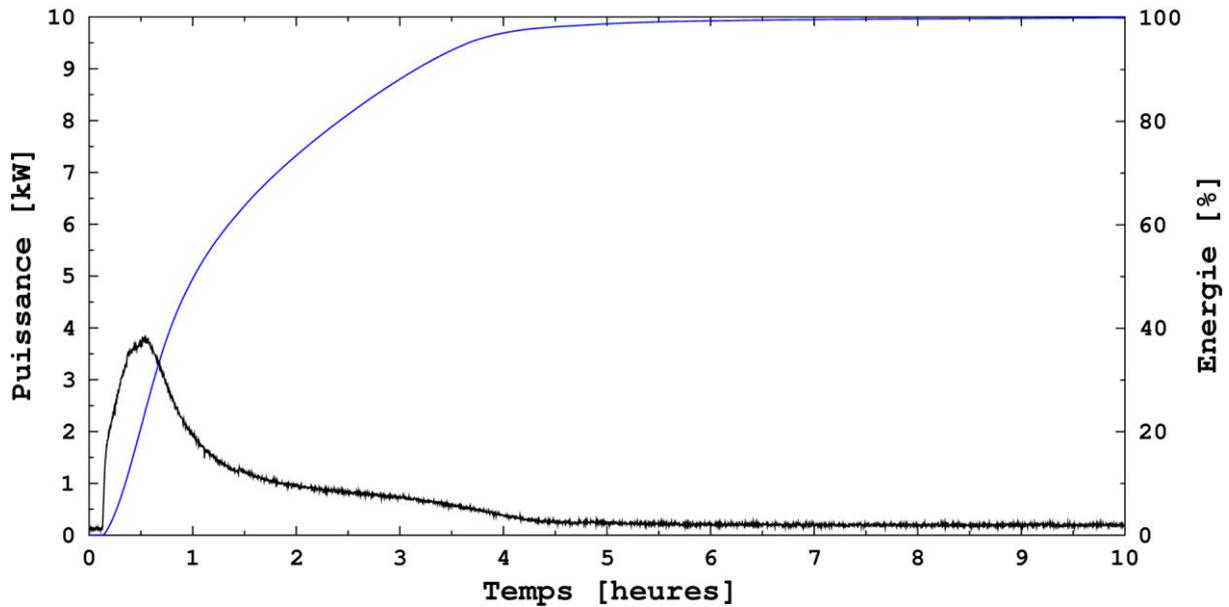


Figure B-2 : Courbes d'énergie et de puissance lors d'un stockage rapide en position horizontale. Débit = 158 l.h⁻¹

Le tableau B-1 récapitule les différentes données expérimentales. L'énergie stockée durant cet essai est de 4,8 kWh et les pertes thermiques s'élèvent à 1,8 kWh, soit un rendement d'environ 73 %. Ce même essai aurait pu être réalisé sur cinq heures et aurait permis de stocker la même quantité d'énergie, en minimisant les pertes thermiques et donc en augmentant de manière significative le rendement de l'installation.

Tableau B-1 : Synthèse des résultats d'un stockage rapide avec la cuve en position horizontale

Température d'entrée en début de stockage (°C)	42,6
Température d'entrée en fin de stockage (°C)	69,5
Débit (l.h ⁻¹)	158
Energie stockée durant l'essai (kWh)	4,8
Energie perdue durant l'essai (kWh)	1,8
$\tau_{95\%}$ (h)	4,1
η (%)	73

IV-1.1.b) Stockage « lent »

La figure B-3 montre l'évolution des températures d'entrée et de sortie d'un stockage lent réalisé sur une cuve en position horizontale avec un débit de 284 l.h⁻¹. La rampe de température de 2 °C.h⁻¹, amène la température de 43,1 °C à 65,7 °C en un peu plus de 11 heures.

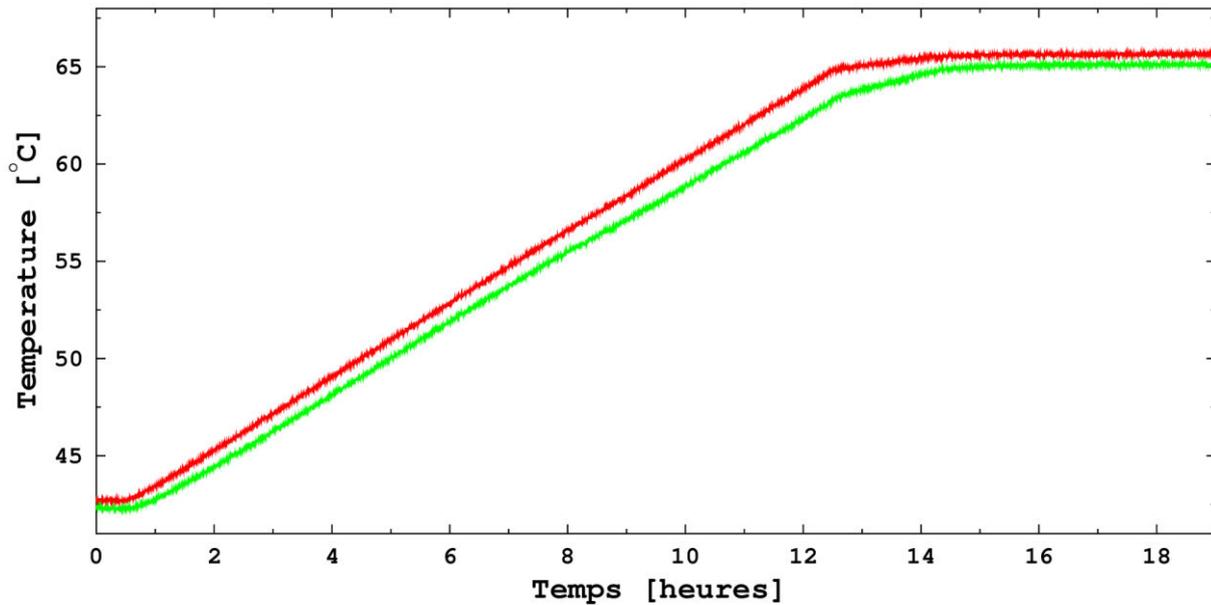


Figure B-3 : Températures d'entrée et de sortie de la cuve en position horizontale lors d'un stockage lent. Débit = 284 l.h⁻¹

Avec un débit aussi important, le phénomène de changement de phase est difficilement visible sur la courbe présentant la température de sortie de la cuve, mais une légère inflexion est tout de même notable autour de 55 °C. Cependant, l'évolution des courbes de puissance et d'énergie (figure B-4) permet de mieux visualiser le changement de phase avec une nette augmentation de la puissance de chauffe qui passe de 0,3 kW à 0,5 kW, ainsi qu'une inflexion notable de la courbe en énergie.

Le tableau B-2 synthétise les données de cette expérience avec notamment une énergie stockée qui atteint 4,4 kWh et des pertes thermiques de l'ordre de 2,1 kWh. Ainsi, au cours de cet essai le rendement avoisine les 68 % pour une durée de stockage de 12,8 heures.

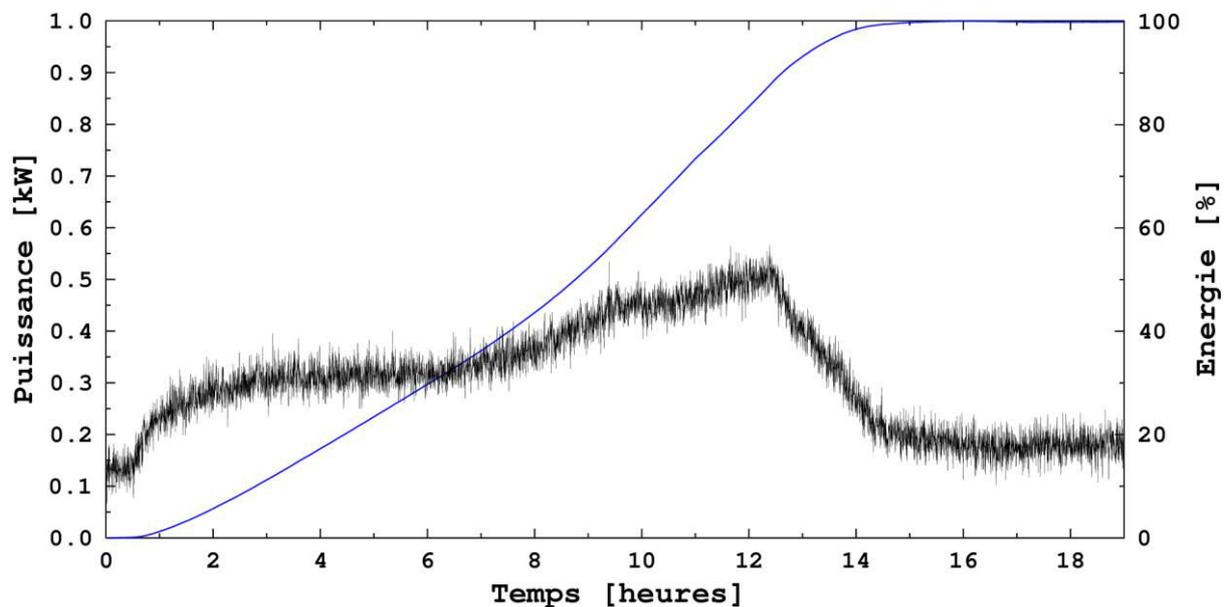


Figure B-4 : Courbes d'énergie et de puissance lors d'un stockage lent en position horizontale. Débit = 284 l.h⁻¹

Tableau B-2 : Synthèse des résultats d'un stockage lent avec la cuve en position verticale

Température d'entrée en début de stockage (°C)	43,1
Température d'entrée en fin de stockage (°C)	65,7
Débit (l.h ⁻¹)	284
Energie stockée durant l'essai (kWh)	4,4
Energie perdue durant l'essai (kWh)	2,1
$\tau_{95\%}$ (h)	12,8
η (%)	68

La comparaison entre les essais rapides et lents sur la cuve en position horizontale propose des conclusions identiques à celles établies lors des essais sur la cuve en position verticale : les résultats mettent en avant l'importance d'une bonne isolation de la cuve et confirment l'importance de réaliser des stockages courts afin de maximiser le rendement de l'installation.

IV-1.1.c) Déstockage « rapide »

Un exemple de déstockage rapide sur la cuve en position horizontale est présenté ici (figure B-5). Le débit fixé durant cet essai est de 454 l.h⁻¹ et fait abaisser la température de la cuve de 65,1 °C à 40,9 °C. Le débit imposé ici est très grand en comparaison avec la taille de la cuve et ne permet pas de visualiser la cristallisation du matériau.

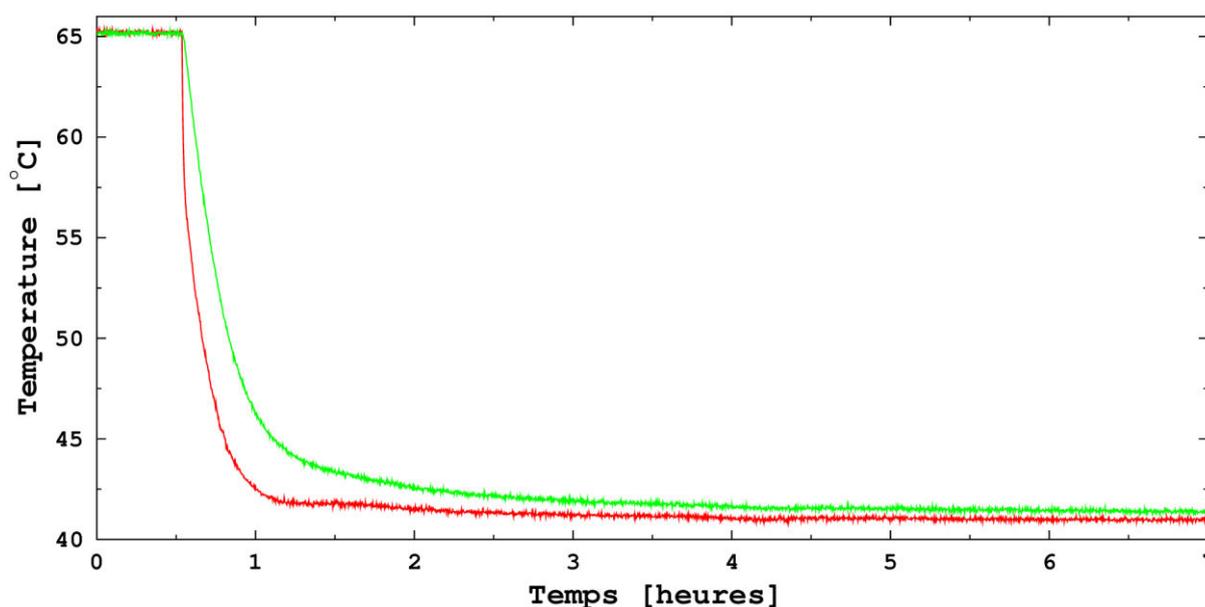


Figure B-5 : Températures d'entrée et de sortie de cuve en position horizontale lors d'un déstockage rapide. Débit = 454 l.h⁻¹

L'équivalence énergétique de cette figure apparaît sur la figure B-6 qui y présente les courbes en énergie et en puissance.

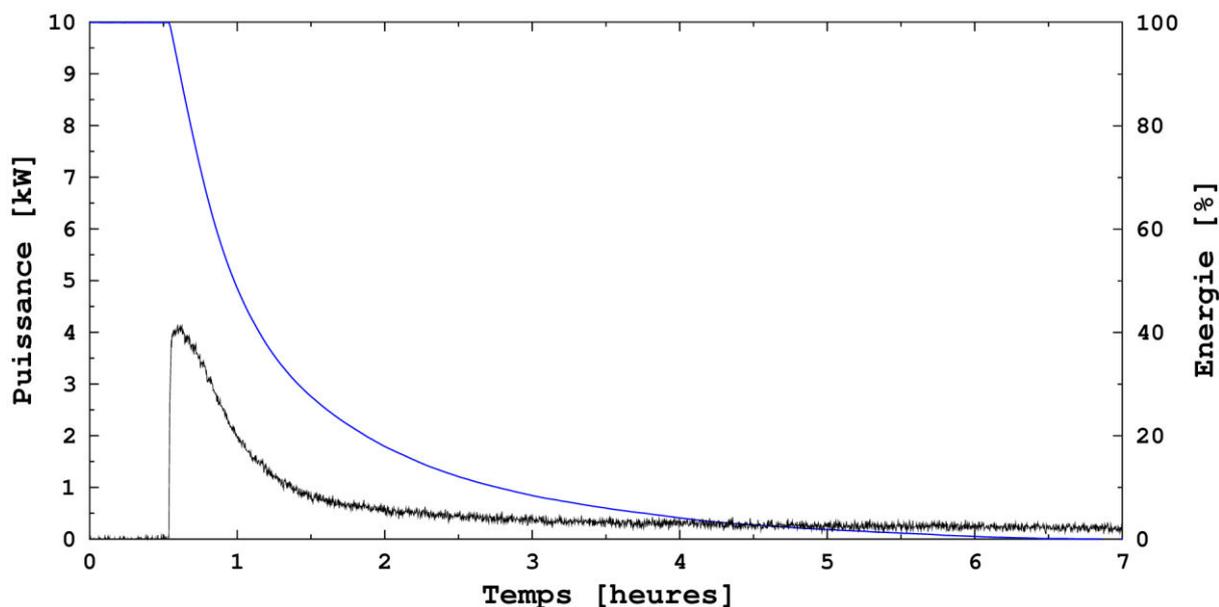


Figure B-6 : Courbes d'énergie et de puissance lors d'un déstockage rapide en position horizontale. Débit = 454 l.h⁻¹

La puissance présente un pic correspondant à la baisse soudaine de la température d'entrée de cuve, avant de tendre vers un régime permanent soulignant la fin du déstockage. Sur ces courbes-là, le changement de phase n'est clairement pas visible et est dû, en partie, au débit important qui a été fixé durant cet essai qui masque le phénomène de transition de phase.

Au cours cette expérience, il a fallu 3,3 heures pour déstocker 4,5 kWh d'énergie thermique (tableau B-3). Les pertes thermiques sont de 0,5 kWh et permettent donc de récupérer 4,0 kWh, soit un rendement égal à 89 %.

Tableau B-3 : Synthèse des résultats d'un déstockage rapide avec la cuve en position horizontale

Température d'entrée en début de déstockage (°C)	65,1
Température d'entrée en fin de déstockage (°C)	40,9
Débit (l.h ⁻¹)	454
Energie récupérée durant l'essai (kWh)	4,0
Energie perdue durant l'essai (kWh)	0,5
$\tau_{95\%}$ (h)	3,3
η (%)	89

IV-1.1.d) Déstockage « lent »

Les figures B-7 et B-8 ainsi que le tableau B-4 exposent les résultats liés à un déstockage lent sur la cuve en position horizontale. Le débit durant l'expérience s'élève à 155 l.h⁻¹ et la température de la cuve passe d'une température de 62,9 °C à 45,3 °C via une rampe de température fixée à -2 °C.h⁻¹.

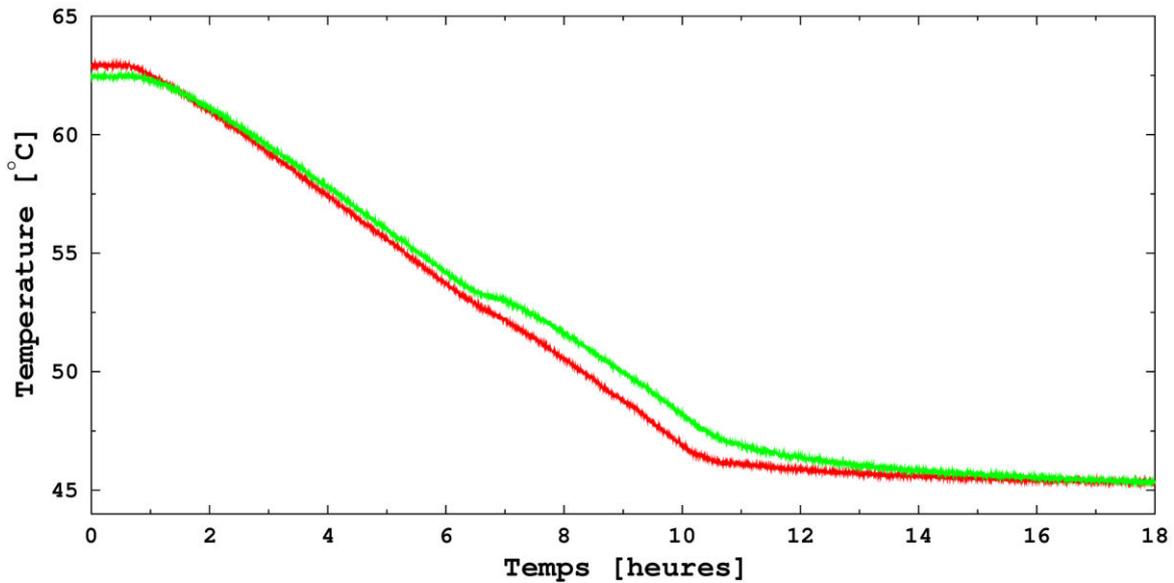


Figure B-7 : Températures d'entrée et de sortie de la cuve en position horizontale lors d'un déstockage lent. Débit = 155 l.h⁻¹

Le palier de température sur la courbe représentant la température de sortie (figure B-7) montre bien le changement de phase qui opère au sein de l'installation. Ce dernier est également visible sur la figure B-8 avec une augmentation de la puissance de refroidissement fournie à la cuve ainsi qu'une forte diminution de la quantité d'énergie.

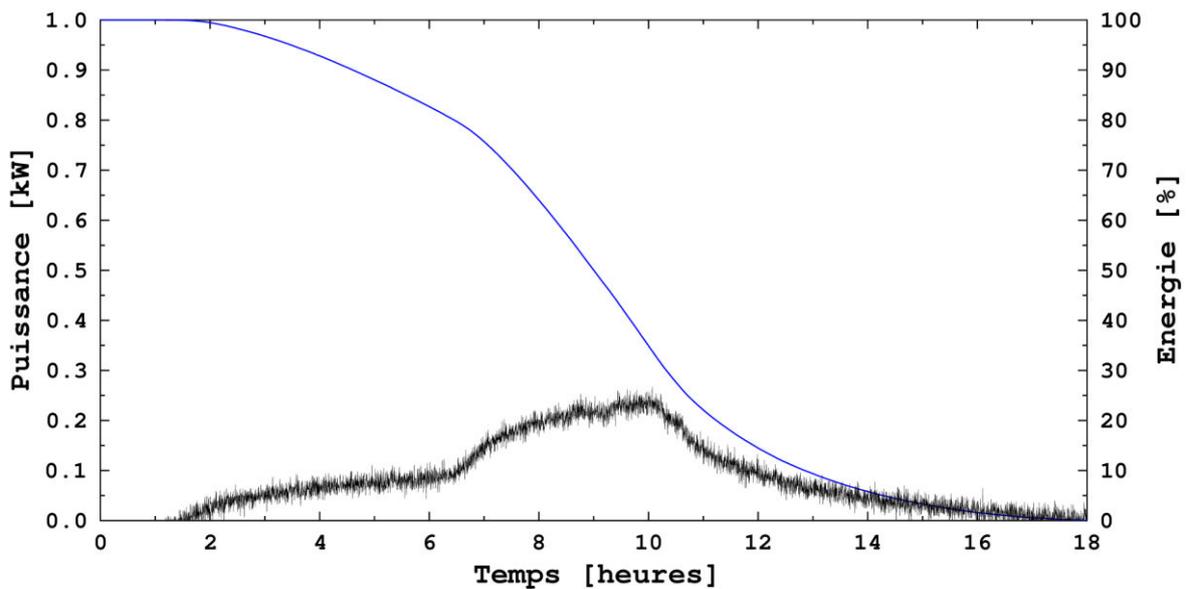


Figure B-8 : Courbes d'énergie et de puissance lors d'un déstockage lent en position horizontale. Débit = 155 l.h⁻¹

Au cours de cet essai, 2,3 kWh d'énergie thermique ont été récupérés en 13,3 heures pour 1,5 kWh d'énergie perdue, soit un rendement final de 61 %.

Tableau B-4 : Synthèse des résultats d'un déstockage lent avec la cuve en position horizontale

Température d'entrée en début de déstockage (°C)	62,9
Température d'entrée en fin de déstockage (°C)	45,3
Débit (l.h ⁻¹)	155
Energie récupérée durant l'essai (kWh)	2,3
Energie perdue durant l'essai (kWh)	1,5
$\tau_{95\%}$ (h)	13,3
η (%)	61

IV-1.2. Influence du débit de fluide caloporteur

Dans ce paragraphe, deux expériences avec deux débits différents ont été réalisées afin d'analyser l'impact du débit sur les performances du stockage avec la cuve en position horizontale.

La figure B-9 présente l'évolution des courbes de températures de sortie pour une température d'entrée fixée et selon deux débits imposés. L'essai 1 a été réalisé avec un débit de 439 l.h^{-1} tandis que l'essai 2 a été réalisé avec un débit de 158 l.h^{-1} .

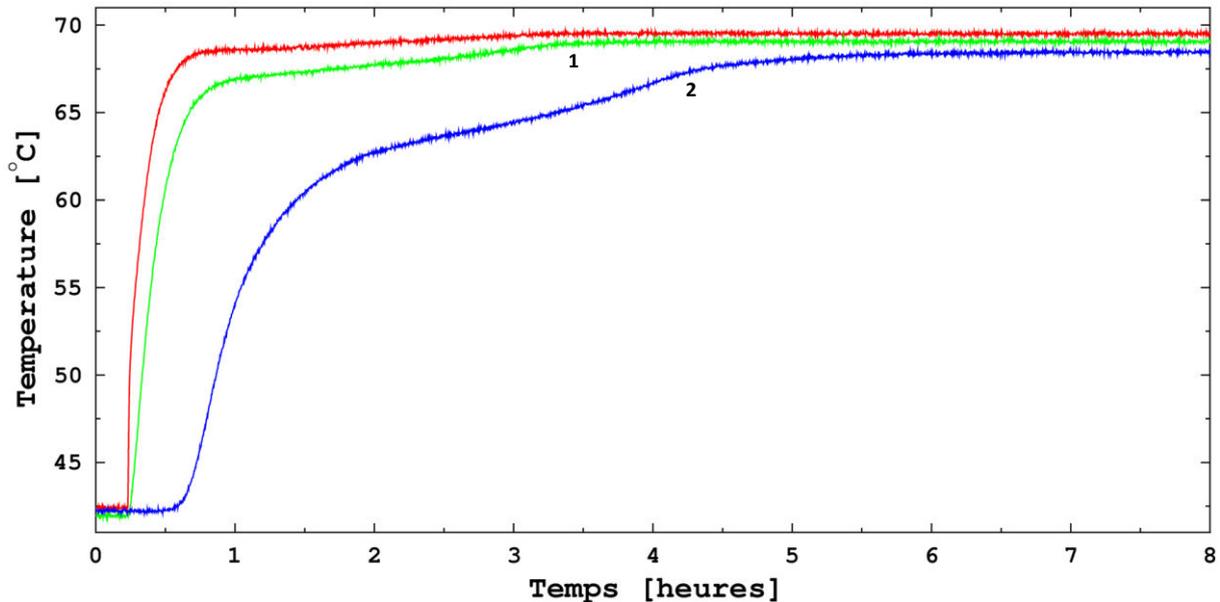


Figure B-9 : Influence du débit sur la température de sortie avec la cuve en position horizontale. Débits : (1) : 439 l.h^{-1} . (2) : 158 l.h^{-1}

Comme pour l'analyse de l'influence des débits avec la cuve en position verticale, le temps de passage du fluide caloporteur à l'intérieur de la cuve est largement réduit avec le débit. De plus, l'essai présentant le plus fort débit (courbe 1) atteint plus rapidement la valeur finale que celui qui présente le débit le plus faible (courbe 2) confirmant que plus le débit est important et plus la durée de stockage est faible. Enfin, il est également possible de noter que, comme en position verticale, la différence de température entrée/sortie de cuve en fin d'expérience, lorsque le régime permanent est atteint, est largement dépendant du débit de fluide caloporteur dans l'installation.

La figure B-10 permet de visualiser, grâce à l'énergie stockée au sein de la cuve et la puissance fournie à la cuve, la conclusion établie sur la figure B-9. En effet, le pic de puissance fourni lors de l'essai réalisé à 439 l.h^{-1} est plus important que sur l'essai à 158 l.h^{-1} avec un pic de $6,3 \text{ kW}$ contre $3,8 \text{ kW}$. En parallèle, l'énergie stockée dans la cuve augmente proportionnellement à la puissance et donc s'élève plus rapidement dans le cas où le débit est le plus fort, justifiant le fait que le stockage est plus rapide. Cependant, après les différents pics, il est possible de noter une phase de stabilisation de la puissance qui affiche une valeur identique sur les deux essais et engendre donc une évolution symétrique de l'énergie stockée entre les deux expériences. Finalement, à quantités d'énergies stockées égales, l'essai 1 ayant stocké plus d'énergie en début d'expérience atteindra plus rapidement son état final que l'essai 2.

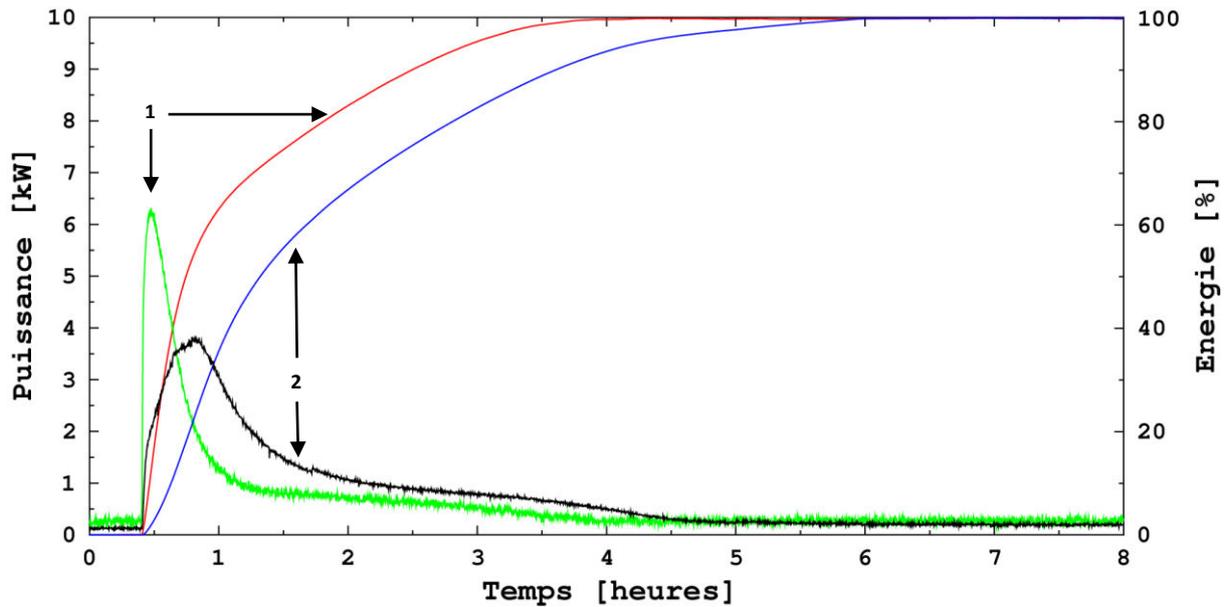


Figure B-10 : Influence du débit sur l'énergie et la puissance avec la cuve en position horizontale. . Débits : (1) : 439 l.h⁻¹. (2) : 158 l.h⁻¹

Le tableau B-5 permet une analyse rapide des principales données de cet essai visant à analyser l'influence du débit sur la cuve en position horizontale. La quantité d'énergie stockée est en théorie égale sur les deux courbes, cependant, la température finale de la courbe 2 étant plus faible à cause d'un débit moins élevé engendre de ce fait une légère différence dans le bilan global. Ainsi, les quantités stockées sont de 4,9 kWh pour l'essai présentant le plus fort débit contre 4,8 kWh pour l'autre essai. La différence de temps de stockage est également notable ici car il faut 2,8 heures lorsque le débit est fixé à 439 l.h⁻¹ pour stocker 95 % de l'énergie contre 4,1 heures lorsqu'il est fixé à 158 l.h⁻¹. Le rendement de l'installation de stockage est donc amélioré avec l'augmentation du débit, passant de 73 à 80 %.

Tableau B-5 : Synthèse des essais sur l'influence des débits avec la cuve en position horizontale

Essai	1	2
Température d'entrée en début de stockage (°C)	42,6	
Température d'entrée en fin de stockage (°C)	69,5	
Débit (l.h ⁻¹)	439	158
Energie stockée durant l'essai (kWh)	4,9	4,8
Energie perdue durant l'essai (kWh)	1,2	1,8
$\tau_{95\%}$ (h)	2,8	4,1
η (%)	80	73

IV-1.3. Influence de la température d'entrée de fluide caloporteur

La figure B-11 montre deux essais réalisés sur la cuve en position horizontale avec le même débit (151 l.h⁻¹) mais des températures d'entrée différentes. L'essai 1 a été réalisé avec une température d'entrée de 69,5 °C tandis que l'essai 2 a été réalisé avec une température d'entrée de 61,9 °C. Comme pour la cuve en position verticale, la température de sortie atteint plus rapidement sa valeur finale lorsque la température d'entrée est la plus importante.

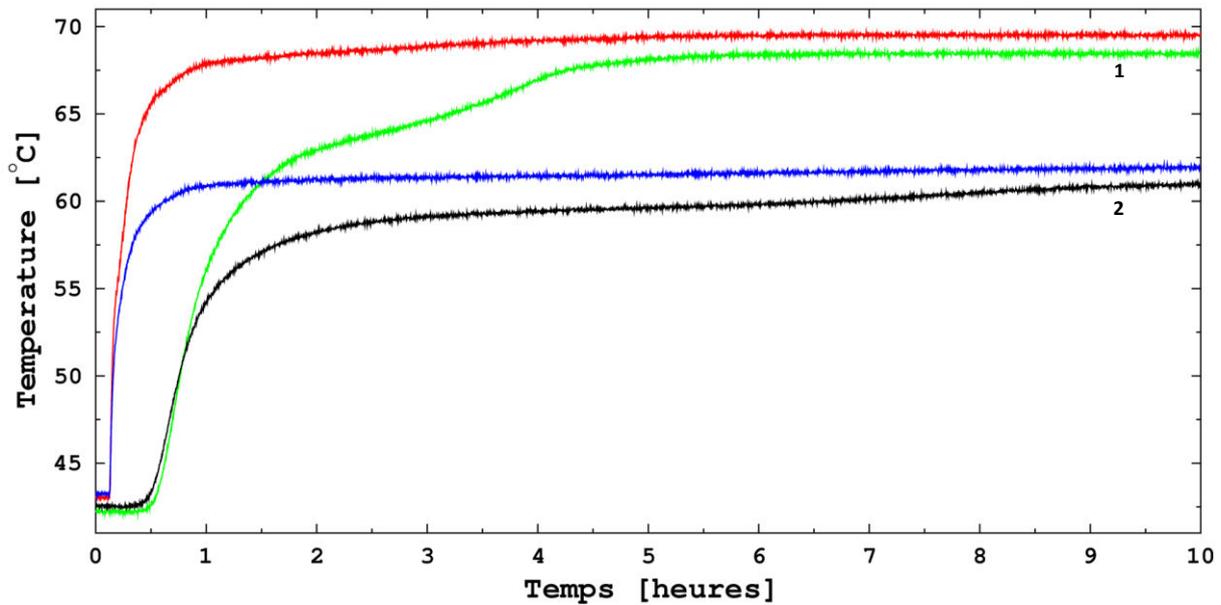


Figure B-11 : Influence de la température d'entrée sur les températures de sortie avec la cuve en position horizontale.
Débit = 151 l.h⁻¹

La figure B-12 détaille l'évolution en énergie et en puissance des essais présentés sur la figure B-11, et le tableau B-6 y recense les principales données.

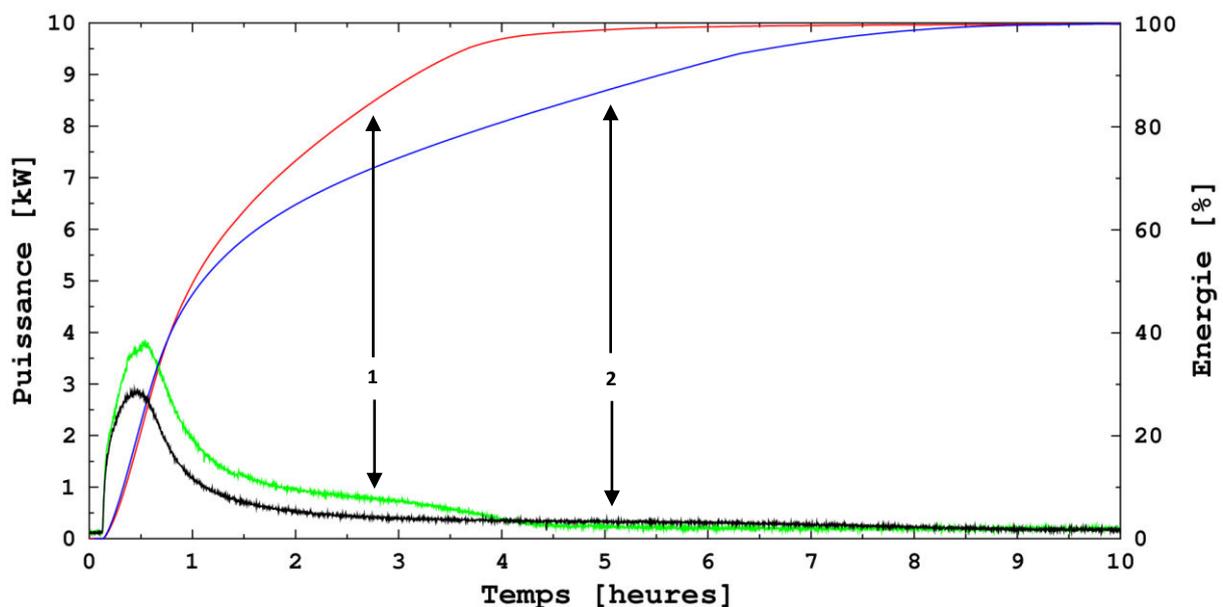


Figure B-12 : Influence de la température d'entrée sur l'énergie et la puissance avec la cuve en position horizontale.
Débit = 151 l.h⁻¹

L'appel de puissance est plus important dans le cas où la température d'entrée est la plus élevée, avec une puissance maximale de 3,8 kW pour le cas 1 contre 2,9 kW pour le cas 2. De plus, malgré une quantité d'énergie stockée plus importante lorsque la température est fixée à 69,5°C (4,8 kWh contre 3,8 kWh lorsqu'elle est fixée à 61,9 °C), la durée de stockage est bien plus faible. En effet, pour atteindre un stockage de 95 %, il a fallu, à débits égaux, 4,1 heures dans l'essai 1 contre 7,6 heures dans l'essai 2. Avec une quantité d'énergie stockée plus grande et des pertes thermiques plus faibles, le rendement atteint 73 % lors du premier essai contre 58 % pour le deuxième.

Tableau B-6 : Synthèse des essais sur l'influence de la température d'entrée avec la cuve en position horizontale

Essai	1	2
Température d'entrée en début de stockage (°C)	42,6	
Température d'entrée en fin de stockage (°C)	69,5	61,9
Débit (l.h ⁻¹)	151	
Energie stockée durant l'essai (kWh)	4,8	3,8
Energie perdue durant l'essai (kWh)	1,8	2,8
$\tau_{95\%}$ (h)	4,1	7,6
η (%)	73	58

