

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 19 septembre 2018

par **Sophie MOLINA**

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

Spécialité : Énergétique

COMBINAISONS HUILES/SOLIDES POUR LE STOCKAGE THERMOCLINE - DE L'ÉTUDE DES MATÉRIAUX AU MODÈLE DE STOCKAGE THERMIQUE

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- M. Vincent GOETZ
- M. Benoît STUTZ

Directeur de recherche au PROMES/CNRS
Professeur à l'Université Savoie Mont-Blanc

EXAMINATEURS

- M. Alexandre DEYDIER
- M. Quentin FALCOZ
- M. Laurent ZALEWSKI

Docteur, Bertin Technologies
Maître de conférences à l'Université de Perpignan Via Domitia
Professeur à l'Université d'Artois

DIRECTEUR

- M. Jean-Pierre BEDECARRATS

Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

ENCADRANT

- M. Didier HAILLOT

Maître de conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Remerciements

Une thèse, c'est une expérience sur 3 ans, une expérience scientifique et humaine, qui ne peut être portée par une seule personne. Alors à tous ceux qui ont été là pour moi pendant ces trois années, un grand merci du fond du cœur, ce travail n'aurait pas pu aboutir sans vous.

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement les membres de mon jury de thèse, pour avoir accepté d'évaluer et critiquer le travail réalisé. M. Vincent Goetz et M. Benoît Stutz, merci pour vos rapports très pertinents qui ont permis d'améliorer le manuscrit. M. Laurent Zalewski, président du jury, M. Quentin Falcoz, merci pour vos remarques lors de la soutenance.

Je remercie également Alexandre Deydier, partenaire industriel et membre du jury, pour sa disponibilité tout au long de ces trois années, et sa compréhension vis-à-vis de ce qu'est une thèse, et de la nécessité d'aller au-delà des objectifs du projet industriel pour approfondir les résultats scientifiques. Merci à l'équipe de Bertin Technologies, et en particulier à Bertille Marie, pour sa réactivité et le partage d'informations. Un grand merci également à Jérôme Blanc, d'ARKEMA, pour toutes les réponses qu'il a apportées à nos interrogations sur l'huile.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, Jean-Pierre Bédécarrats et Didier Haillot. Jean-Pierre, merci pour ta réactivité et ta disponibilité, c'est vraiment un plaisir de travailler à tes côtés. Didier, merci pour ton soutien, même avec six heures de décalage, tu as toujours répondu présent lorsque j'ai eu besoin d'aide. Félicitations pour ta famille qui s'agrandit, je te souhaite tout le bonheur possible dans cette nouvelle aventure !

Merci à tous les collègues du laboratoire, l'ambiance n'aurait pas été la même sans vous. Je pense en particulier à « la team SFT » (Sylvain, Stéphane, Cédric, Erwin), à Marion et Lidia, toujours pleines d'énergie et de bonne humeur, à Sabine, toujours disponible pour répondre à toutes les questions, à Émilie, Anne-Laure, Stéphanie, Marie-Pierre, Viviane, Jean-Michel et Cinthia, sans qui tout ne fonctionnerait pas aussi bien. Un grand merci à Marc qui a pris de son temps pour m'aider sur le banc expérimental, et pour tous les problèmes techniques que j'ai pu rencontrer. Des remerciements également à Anthony Laffore pour son aide avec les mesures de viscosité, à Jérôme Frayret pour les mesures ICP, à Joseph Diaz, qui m'a aidé à « broyer des cailloux » et à Laurent Marlin et toute son équipe, pour leur disponibilité et leur gentillesse lors des différentes modifications du dispositif expérimental.

Merci à tous les doctorants, ou docteurs maintenant, qui ont partagé cette expérience avec moi : Marie, Esther, José et Simon, le bureau magique qui se transforme parfois en karaoké au milieu de l'après-midi, Paul (super co-bureau !), Ernesto, Laura, Julie et Fabien (félicitations pour le mariage), Florian, Arley, Max, Axel (bon courage pour la dernière ligne droite), Hamdi, Anne-Laure, Sacha...

Je répète beaucoup ce mot ici, mais un grand merci à tous les amis de Grenoble, Davy, Matthieu, Thibaut, Arnaud, Odin, Clément, Adèle, Pierre ... qui m'ont soutenu pendant la thèse, la plupart étant bien placés pour savoir ce que c'est ☺ J'attends toujours de vous voir en Totoro au fait ...

Mes remerciements vont aussi à ma famille. Merci pour votre présence à mes côtés, malgré la distance, vous êtes toujours disponibles. Un merci particulier à Patrice et toute sa tribu, qui nous ont accueillis le temps de quelques journées/repas à Pontacq. Ça a été un plaisir de « renouer » avec vous, et j'espère bien que nous continuerons à nous retrouver, même si nous nous éloignons de Pau !

Et bien évidemment, un immense merci à toi, Yann. Plusieurs des membres du jury ont trouvé que le manuscrit se lisait comme un roman ... c'est que tu dois commencer à déteindre sur moi. Merci pour tout ce que tu m'apportes chaque jour, rien n'aurait été possible sans ta présence à mes côtés. Je suis vraiment fière de ce que nous accomplissons ensemble, et je ne pourrais jamais te remercier assez ... Petite dédicace spéciale pour toi ... Traceur toujours prêt !

Résumé

Ces dernières décennies ont vu le développement exponentiel des technologies de stockage, du fait des contraintes de plus en plus fortes sur le secteur énergétique et les ressources fossiles, suscitant un intérêt croissant de la part des chercheurs et des industriels. Ces technologies trouvent en effet de multiples applications, par exemple en combinaison avec des sources d'énergie renouvelable pour pallier leur intermittence, ou en récupération de chaleur fatale sur les procédés industriels. De nombreux concepts ont été développés à ce jour, et parmi eux la solution thermocline dual-media, qui consiste à stocker l'énergie sous forme thermique dans un réservoir contenant le mélange d'un fluide et d'une matrice solide.

C'est sur cette technologie que s'est focalisé le projet Therm'Stock, porté par le groupe CNIM et soutenu par les Investissements d'Avenir de l'ADEME. Ce projet, débuté en 2015, associe cette entreprise à trois laboratoires, dont le Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. La contribution du LaTEP dans le projet a été centrée sur l'étude des matériaux de stockage à utiliser pour le système thermocline envisagé, avec un focus sur les huiles thermiques comme fluide caloporteur.

Dans un premier temps, un recensement des huiles disponibles commercialement a été réalisé, afin de sélectionner les fluides répondant aux contraintes du projet Therm'Stock, et notamment à la gamme de température de fonctionnement visée. Les huiles sélectionnées ont ensuite été caractérisées à l'aide du matériel disponible au laboratoire, afin de définir un ordre de priorité pour leur étude. L'huile Jarytherm® DBT s'étant démarquée, c'est ce fluide qui a été choisi pour la suite des analyses.

Ces analyses ont porté sur deux aspects d'intérêt pour le stockage thermocline dual-media : le vieillissement du fluide caloporteur, et sa compatibilité avec le matériau de stockage solide. Les études réalisées ont permis d'évaluer l'influence de différents paramètres sur le vieillissement de l'huile (température, durée), ainsi que sa compatibilité avec plusieurs familles de matériaux. Au total, ce sont 15 combinaisons huiles/solides qui ont été testées, sur 18 campagnes d'essai.

Deux matériaux solides ont montré une compatibilité intéressante avec l'huile Jarytherm® DBT : l'acier et le verre soda-lime. Afin de compléter l'étude réalisée au laboratoire, ces deux combinaisons ont été introduites et testées dans un pilote de stockage thermocline dual-media, développé et exploité par Bertin Technologies, filiale du groupe CNIM. Certains des résultats obtenus ont été communiqués au LaTEP, et ont permis une étude à échelle pilote des performances du stockage avec les matériaux sélectionnés. Cette analyse a par la suite été complétée par une étude numérique, au travers du développement d'un modèle spécifique de stockage thermique. L'utilisation de ce modèle a permis de confirmer et d'étendre les résultats expérimentaux obtenus sur le pilote de Bertin Technologies, mais également d'intégrer les données de vieillissement générées sur le banc d'essai du laboratoire.

Mots-clés : stockage thermique, thermocline dual-media, simulation numérique, huiles thermiques, vieillissement thermique, compatibilité, caractérisation

Table des matières

Nomenclature	11
Introduction	15
Chapitre I : Le stockage thermique – Technologies et applications.....	19
I.A. Technologies de stockage thermique.....	19
I.A.1. Le stockage thermique sensible.....	20
I.A.2. Le stockage par chaleur latente	23
I.A.3. Le stockage par voie thermochimique	24
I.B. Stockage thermique et applications	24
I.B.1. Le stockage pour l'intégration des énergies renouvelables.....	24
I.B.2. Stockage thermique et récupération de chaleur fatale.....	26
I.B.3. Le stockage thermique dans les bâtiments	27
I.C. Le projet Therm'Stock.....	29
I.C.1. Objectifs du projet.....	30
I.C.2. Partenaires	30
I.C.3. Choix technique réalisé dans le cadre du projet.....	31
I.D. Le stockage thermocline dual-media en huile thermique – Retours d'expérience, matériaux utilisés et modélisation	31
I.D.1. Principe du stockage thermocline dual-media	31
I.D.2. Inconvénients et verrous technologiques	34
I.D.3. Etat de l'art : prototypes de stockage thermocline dual-media en huile thermique 35	
I.D.4. Matériaux pour le stockage thermocline dual-media	43
I.D.5. Modélisation du stockage thermocline dual-media.....	49
I.E. Apports de la thèse	57
Chapitre II - Sélection des huiles thermiques et caractérisations	59
II.A. Paramètres d'intérêt pour la sélection	59
II.B. Appareils et méthodes utilisés	64
II.B.1. Composition.....	65
II.B.2. Chaleur spécifique	67
II.B.3. Masse volumique	71
II.B.4. Capacité de stockage	75
II.B.5. Viscosité	75
II.B.6. Récapitulatif des moyens de caractérisation.....	78

II.C.	Huiles sélectionnées pour les tests de vieillissement	79
II.C.1.	Composition des huiles sélectionnées	81
II.C.2.	Capacité de stockage des sept huiles choisies	82
II.C.3.	Viscosité à 40 et 100°C	84
II.C.4.	Autres critères	84
II.C.5.	Huile sélectionnée pour les tests de vieillissement.....	85
II.D.	Banc de vieillissement	86
II.D.1.	Caractéristiques des cellules de test.....	86
II.D.2.	Gestion de la température	87
II.D.3.	Logiciel de pilotage	88
II.D.4.	Protocole de test.....	88
II.D.5.	Validation du protocole de test par comparaison avec les données de la littérature	89
II.E.	Sélection des huiles thermiques et caractérisations - Bilan	91
Chapitre III - Études de vieillissement et compatibilité		92
III.A.	Influence du matériau solide	92
III.A.1.	Présentation des solides sélectionnés pour les tests de compatibilité.....	92
III.A.2.	Protocole de test et campagnes d'essai.....	94
III.A.3.	Résultats qualitatifs.....	96
III.A.4.	Résultats quantitatifs – Evolution de la composition de l'huile	98
III.A.5.	Résultats quantitatifs – Evolution des propriétés de l'huile	101
III.A.6.	Résultats quantitatifs – Suivi des masses de solide	106
III.A.7.	Conclusions sur la compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec les différents solides	107
III.B.	Etude de la catalyse.....	108
III.B.1.	Identification du catalyseur	108
III.B.2.	Étude du phénomène de catalyse par les oxydes de fer III.....	112
III.B.3.	Tests complémentaires avec les matériaux solides : sable et quartzite	116
III.B.4.	Etude de la catalyse – Bilan.....	117
III.C.	Influence de l'huile thermique	117
III.C.1.	Rappel sur les fluides sélectionnés et leurs propriétés à l'état neuf	117
III.C.2.	Protocole de test.....	118
III.C.3.	Résultats qualitatifs.....	119
III.C.4.	Résultats quantitatifs – Composition par chromatographie phase gaz	120
III.C.5.	Résultats quantitatifs – Évolution des propriétés avec le vieillissement	122
III.C.6.	Influence de la structure moléculaire sur la dégradation	126

III.D.	Influence de la température de vieillissement.....	128
III.D.1.	Protocole de test.....	128
III.D.2.	Résultats qualitatifs.....	129
III.D.3.	Résultats quantitatifs – Caractérisation de l’huile	130
III.D.4.	Résultats quantitatifs – Caractérisation du solide.....	137
III.D.5.	Produits de dégradation de l’huile Jarytherm® DBT et réactions associées	137
III.D.6.	Vieillissement accéléré et seuil de stabilité des propriétés de l’huile Jarytherm® DBT.....	139
III.D.7.	Vieillissement de l’huile Jarytherm® DBT – Données générées et extrapolation des propriétés	146
III.E.	Tests de vieillissement et compatibilité longue durée	148
III.E.1.	Protocole de test.....	149
III.E.2.	Résultats qualitatifs.....	150
III.E.3.	Résultats quantitatifs.....	150
III.F.	Étude du banc de vieillissement.....	159
III.F.1.	Reproductibilité des tests.....	160
III.F.2.	Comparaison du cyclage au mode isotherme	162
III.F.3.	Autres facteurs d’éloignement au fonctionnement dans un système de stockage	169
III.G.	Etudes de vieillissement et de compatibilité – Bilan	172
Chapitre IV	- Développement d’un modèle de stockage thermocline dual-media	176
IV.A.	Présentation du modèle	176
IV.A.1.	Choix des hypothèses	176
IV.A.2.	Equations obtenues	177
IV.A.3.	Résolution.....	179
IV.A.4.	Architecture du programme sous l’environnement C++	180
IV.B.	Validation du modèle sur les données de la littérature	181
IV.B.1.	Validation sur les données de Pacheco et al. [19]	181
IV.B.2.	Subsystem Research Experiments (SRE – projet Solar One).....	184
IV.B.3.	STONE (installation CEA Grenoble).....	190
IV.B.4.	Validation du modèle LaTEP sur les données de la littérature - Bilan.....	194
IV.C.	Pilote de stockage thermocline dual-media développé par Bertin Technologies	194
IV.C.1.	Design de l’installation.....	194
IV.C.2.	Comportement du pilote de stockage thermocline	197
IV.C.3.	Comportement du pilote de stockage thermocline - Bilan	204

IV.D. Exploitation des données expérimentales issues du pilote et application du modèle de stockage thermocline	204
IV.D.1. Paramètres du modèle propres à la validation sur le pilote de Bertin Technologies	204
IV.D.2. Indicateurs de performance pour la comparaison du modèle aux données expérimentales.....	209
IV.D.3. Influence du matériau de remplissage	211
IV.D.4. Influence du débit de fluide caloporteur.....	214
IV.D.5. Influence des niveaux de température	222
IV.D.6. Bilan sur le comportement du pilote de stockage thermocline et du modèle LaTEP	229
IV.E. Tests de vieillissement et modélisation du stockage thermocline.....	229
IV.F. Modèle de stockage thermocline dual-media – Bilan.....	238
Conclusions et perspectives	241
Annexes.....	247
Annexe A : Évolution de la conductivité thermique des huiles au cours de leur vieillissement – Données issues de la littérature.....	247
Annexe B : Limites de l’installation expérimentale.....	248
Annexe C : Validation en temps du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies	250
Annexe D : Validation en temps du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies avec l’intégration des zones de remélange	251
Annexe E : Corrélations pour les propriétés de l’huile Jarytherm® DBT à différents pourcentages de dibenzyltoluène.....	255

Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unités</i>
A	Facteur pré-exponentiel (Loi d'Arrhenius)	-
A_{ech}	Aire d'échange	m^2
Bi	Nombre de Biot	-
C_p	Chaleur spécifique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D_{ext}	Diamètre externe de la cuve de stockage	m
D_{int}	Diamètre interne de la cuve de stockage	m
D_p	Diamètre de particule	m
E	Énergie	J
E_a	Énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
ep	Épaisseur	m
H	Hauteur de la cuve de stockage	m
H_{lit}	Hauteur du lit huile/solide	m
H_{TC}	Épaisseur de thermocline	m
h	Coefficient d'échange surfacique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{ext}	Coefficient d'échange avec l'extérieur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_v	Coefficient d'échange volumique	$W.m^{-3}.K^{-1}$
L_c	Longueur caractéristique	m
$L_{S \rightarrow l}$	Chaleur latente de fusion	$J.kg^{-1}$
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	Masse	kg
\dot{m}	Débit massique	$kg.s^{-1}$
N	Nombre de mailles	-
P	Pression	Pa
$P_{échantillon}$	Puissance fournie à l'échantillon (calorimétrie)	W
$P_{référence}$	Puissance fournie à la référence (calorimétrie)	W
P_{vap}	Pression de vapeur saturante	bar
Pr	Nombre de Prandtl	-
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_p	Rayon de particule	m
r	Position radiale	m
r_s	Position radiale dans la particule	m
R_{th}	Résistance thermique	$K.W^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Section de la cuve de stockage	m^2
T	Température	$^{\circ}C$

T_0	Température de référence (masse volumique)	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{échantillon}}$	Température de l'échantillon (calorimétrie)	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{référence}}$	Température de référence (calorimétrie)	$^{\circ}\text{C}$
T^*	Température adimensionnée	-
t	Temps	s
t_r	Temps de rétention	min
U	Vitesse réelle du fluide	m.s^{-1}
U_{global}	Coefficient d'échange global avec l'extérieur	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
U_{int}	Énergie interne	J
U_{sup}	Vitesse superficielle du fluide	m.s^{-1}
V	Volume	m^3
V_{pl}	Volume du plongeur (masse volumique)	m^3
x	Fraction	-
z	Position axiale	m

Symboles grecs

β	Coefficient d'expansion thermique	K^{-1}
β_{Gonzo}	Paramètre de la corrélation de Gonzo	-
ε	Porosité	-
η	Rendement énergétique	-
λ	Conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ρ	Masse volumique	kg.m^{-3}
φ	Paramètre de la corrélation de Gonzo	-

Indices

blanc	Référence (masse volumique)
charge	Relatif aux conditions de charge
chaud	Relatif à la température haute de stockage
cond	Relatif à la conduction thermique
cycle	Relatif au cyclage
décharge	Relatif aux conditions de décharge
éclair	Relatif au point éclair
eff	Effective
entrée	Entrée
ext	Conditions extérieures au stockage
f	Fluide
fb	Relatif au fond bombé

fin de charge	État en fin de charge
fin de décharge	État en fin de décharge
froid	Relatif à la température basse de stockage
initiale	Conditions initiales
is	Relatif à l'isolant
lim	Limite
liq	Relatif à la hauteur de liquide
max	Maximal
min	Minimal
moy	Moyenne
r	Indice de position radiale
ref	Référence
s	Solide
sortie	Sortie
stabilité thermique	Relatif à la stabilité thermique du fluide
z	Indice de position axiale

Introduction

La consommation énergétique mondiale n'a cessé de croître depuis les années 70, et devrait poursuivre son évolution dans les années futures, selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Énergie (Figure 1). Cette croissance s'accompagne de nombreux enjeux énergétiques, tels que la réduction de l'utilisation des sources fossiles, au profit des énergies plus propres, la sécurité de l'approvisionnement en énergie, et la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

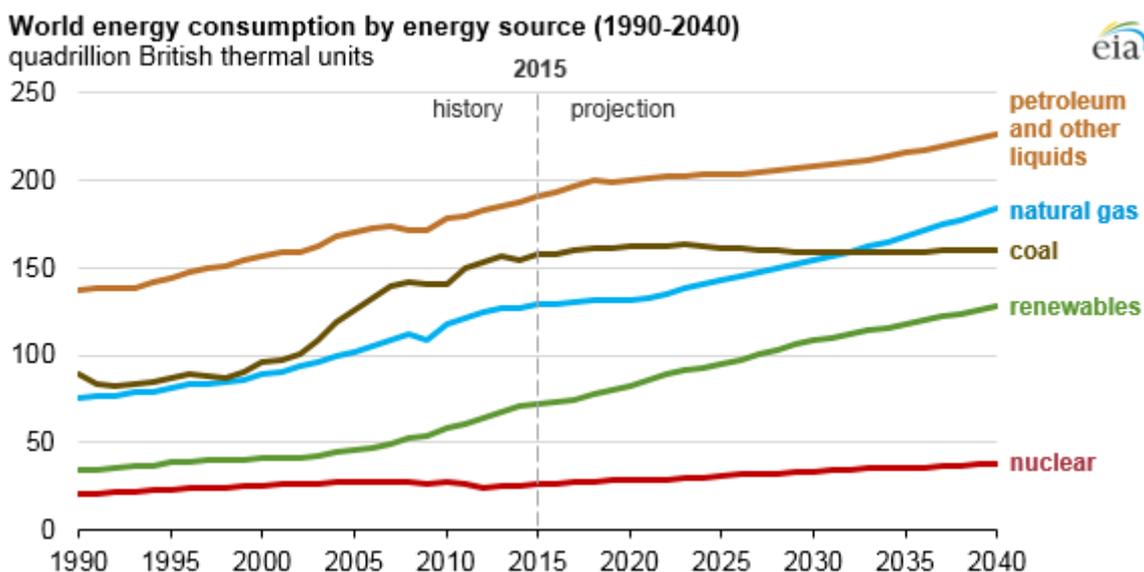


Figure 1 : Evolution de la consommation énergétique mondiale – Projections de l'Agence Internationale de l'Énergie [1]

Pour limiter l'augmentation de la température moyenne de la planète à 2°C, seuil fixé lors de l'Accord de Paris en 2015, des efforts doivent donc être mis en œuvre aux niveaux politiques, sociaux et techniques, afin de faire évoluer les mentalités et de fournir les technologies de demain [2]. Plusieurs axes de développement ont été identifiés, dont une intégration plus importante des énergies renouvelables dans le mix énergétique et la mise en place de mesures d'efficacité énergétique dans les secteurs industriels et tertiaires, notamment par le développement des réseaux urbains [3], [4]. De nombreux freins à ces développements subsistent encore aujourd'hui, mais des solutions existent, et sont implémentées au fil des avancées scientifiques.

Parmi ces solutions, le stockage d'énergie, et plus particulièrement le stockage thermique, constitue un atout majeur pour l'intégration des énergies renouvelables et l'efficacité énergétique. Ces systèmes de stockage ont en effet la capacité de découpler production et demande, et de gérer l'intermittence des sources renouvelables, afin de garantir robustesse et flexibilité au réseau. Plusieurs applications à ces technologies sont actuellement investiguées. Tout d'abord pour la récupération et la valorisation de chaleur fatale, l'énergie thermique représentant la majeure part des consommations pour plusieurs secteurs industriels et tertiaires. Ensuite sur les réseaux de chaleur, le système de stockage permettant de limiter les pics de demande, et donc d'assurer les besoins des consommateurs même en période de forte demande

énergétique. Et enfin en lien avec les énergies renouvelables, en particulier les centrales solaires à concentration, pour pallier l'intermittence de la production et ainsi améliorer la compétitivité économique de ces technologies.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet industriel Therm'Stock, porté par le groupe CNIM, et visant au développement et à la démocratisation de l'une de ces technologies de stockage : le stockage thermocline dual-media. Le principe de ces systèmes est de stocker l'énergie thermique sous forme sensible, dans une seule cuve contenant le mélange d'un fluide caloporteur et d'une matrice solide. Le choix des matériaux est donc crucial afin de développer un système performant, adapté à l'application visée, et robuste dans le temps. La gamme de température envisagée dans le projet, 100-350°C, a conduit au choix de l'huile thermique comme fluide caloporteur, afin de travailler sans mise en pression du système, et sans nécessité de tracer les installations (température de fusion du fluide inférieure à 0°C). L'étude de la combinaison de ce fluide avec plusieurs matériaux solides a été réalisée dans le cadre du projet par le Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (LaTEP) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) et fait l'objet du présent manuscrit.

Le chapitre I a pour objectif de donner un aperçu des technologies de stockage thermique et de leurs applications, une attention particulière étant accordée aux systèmes thermocline dual-media en huile thermique. Pour ces derniers, une revue bibliographique est présentée, intégrant à la fois les études expérimentales disponibles dans la littérature, avec la description des pilotes et prototypes documentés, et les études numériques, différents modèles ayant été proposés pour prédire le comportement de tels systèmes. Une partie du chapitre est également dédiée aux études de compatibilité et de vieillissement réalisées sur des combinaisons d'huile et de solide.

Le chapitre II présente dans un premier temps les huiles thermiques sélectionnées pour l'étude, et dans un second temps les moyens mis en place pour caractériser ces fluides. Plusieurs dispositifs expérimentaux sont disponibles au LaTEP, et ont permis des mesures de chaleur spécifique, de masse volumique, et de composition. Au travers d'un partenariat avec l'IPREM (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux), laboratoire de l'UPPA, des mesures de viscosité dynamique ont également pu être réalisées. Ces appareils ont d'abord été utilisés pour une caractérisation et une comparaison des huiles à l'état neuf, et ensuite pour une évaluation de leur vieillissement. Ce dernier a été opéré dans un banc expérimental dédié, composé de huit cellules indépendantes, également présenté dans le chapitre II.

Les études réalisées sur ce banc d'essai sont détaillées et analysées dans le chapitre III. Plusieurs paramètres d'influence sur le vieillissement des huiles thermiques ont pu être évalués, notamment la nature du solide au contact du fluide, la température de test, et sa durée. Ces essais ont permis de sélectionner plusieurs combinaisons huile/solide intéressantes, et également d'écarter certaines familles de matériaux, incompatibles avec le fonctionnement au contact de l'huile aux températures visées. Les deux couples de matériaux les plus prometteurs ont été intégrés et testés dans un pilote de stockage thermocline développé par Bertin Technologies, filiale du groupe CNIM. La dernière partie de ce chapitre porte sur la caractérisation du banc d'essai en lui-même, afin notamment d'établir un parallèle entre les études conduites en laboratoire et le fonctionnement des matériaux dans un stockage réel.

Le dernier chapitre de ce manuscrit vise également à une extrapolation des études réalisées au laboratoire, par le développement d'un modèle de stockage thermocline dual-media. Ce modèle a d'abord été validé sur plusieurs jeux de données expérimentales issues de la littérature, avant d'être comparé aux données issues du pilote construit par Bertin Technologies. Les campagnes d'essai réalisées sur ce pilote et la validation du modèle sont détaillées dans le chapitre IV, et organisées selon les paramètres testés : l'influence du matériau de remplissage, du débit de fluide caloporteur, ou des niveaux de température. Le modèle prédisant correctement le comportement d'un stockage thermocline dual-media, un lien est établi avec les études de vieillissement réalisées au laboratoire, en intégrant au modèle des propriétés de l'huile dégradées, mesurées à différents vieillissements du fluide lors des tests. Cette modification permet ainsi d'évaluer l'influence des propriétés de l'huile, et de son vieillissement, sur le comportement et les performances du système de stockage.

Chapitre I : Le stockage thermique – Technologies et applications

De nombreuses technologies de stockage thermique existent, à des stades de développement plus ou moins avancés, et chacune peut s'interfacer sur une ou plusieurs applications réparties sur différents secteurs d'activité.

Ainsi, de nombreux systèmes de stockage sensible ont été développés en combinaison avec des centrales solaires à concentration, et permettent un découplage entre la production de ces centrales, maximale en milieu de journée, et la consommation intervenant dans la soirée. Les industries lourdes, telles que la cimenterie ou la métallurgie, sont à l'origine d'une quantité non négligeable de chaleur fatale, énergie perdue qui pourrait pourtant être stockée pour une utilisation ultérieure. Enfin, l'intégration de systèmes de stockage thermique dans les bâtiments, notamment en relation avec les réseaux de chaleur, a fait l'objet de plusieurs travaux.

Pour chacune de ces applications, le système de stockage est défini sur mesure, afin de répondre à un besoin précis et chiffré. Cette absence de standardisation constitue un frein au développement du stockage thermique à l'échelle commerciale, frein que le projet Therm'Stock souhaite contribuer à lever.

Ce premier chapitre a donc pour but de présenter les technologies de stockage thermique et leurs applications, ainsi que le projet Therm'Stock, pour conclure par une revue détaillée des travaux effectués sur le stockage thermocline dual-media en huile thermique, sélectionné dans le cadre du projet.

I.A. Technologies de stockage thermique

Les systèmes de stockage thermique peuvent être classifiés selon les modes de stockage de l'énergie employés ou selon la méthode de stockage sélectionnée. Du point de vue des modes de stockage, trois grands groupes existent, sensible, latent et thermochimique, et seront détaillés dans les paragraphes suivants. D'après Gil et al. [5], une autre classification est possible, chaque technologie se déclinant en stockage passif ou actif, et direct ou indirect. Les systèmes actifs et passifs se différencient par la circulation ou non du matériau de stockage : pour le mode actif, le matériau est en mouvement dans l'installation. La dénomination directe/indirecte est ensuite attribuée en fonction du design du système : pour un stockage direct, le matériau de stockage joue également le rôle de fluide caloporteur, alors que les constituants sont bien différenciés pour un stockage indirect. Au vu de ces définitions, le stockage passif ne peut être qu'indirect. Dans ce cas, le fluide caloporteur joue uniquement un rôle de distributeur de l'énergie collectée, le stockage étant réalisé dans un matériau bien séparé. La Figure 2 résume les différentes options de stockage disponibles.

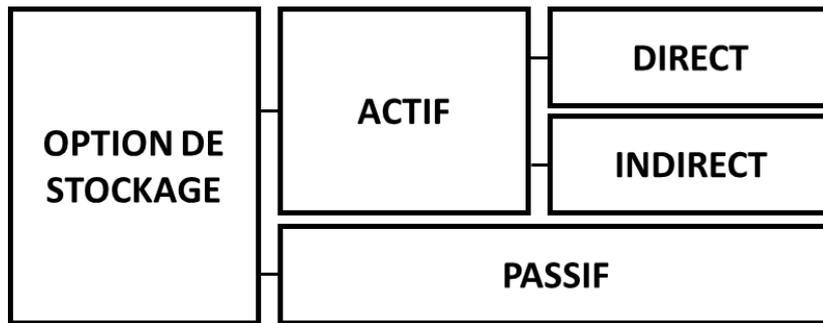


Figure 2 : Classification des technologies de stockage, adaptée de [5]

I.A.1. Le stockage thermique sensible

Les trois grandes classes de stockage dépendent du phénomène employé (sensible, latent ou thermochimique), et correspondent donc à différentes densités de stockage et efficacités. Le stockage sensible, le plus mature à ce jour, se base sur le changement de température d'un ou plusieurs matériaux de stockage. Le changement de phase n'est pas utilisé, et seule la chaleur sensible conditionne la quantité d'énergie stockée. Elle s'exprime selon la relation suivante :

$$E_{stockée} = m \cdot \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} C_p dT \quad (I.1)$$

Avec m la masse de matériau, C_p sa chaleur spécifique, et T_{froid} et T_{chaud} les températures basse et haute de stockage.

Le stockage sensible est la forme la plus simple du stockage thermique, avec des applications courantes telles que le ballon d'eau chaude sanitaire. En termes de matériau de stockage, plusieurs fluides et solides ont été évalués au fil des années, l'eau conservant les propriétés les plus intéressantes pour des mises en œuvre à des températures inférieures à 100°C. Au-delà, des fluides tels que les huiles thermiques, minérales ou synthétiques, et les sels fondus ont été testés avec succès. Certains inconvénients sont cependant à prendre en compte lors de la conception d'un stockage avec ces matériaux :

- l'huile thermique, à ce jour, peut être utilisée jusqu'à 350°C à pression atmosphérique, et 400°C sous pression, ce qui limite les températures de fonctionnement et donc les efficacités des procédés placés en amont et aval du stockage ;
- les sels fondus, bien qu'opérationnels à des températures plus élevées (de l'ordre de 560°C) et donc plus intéressants du point de vue efficacité, sont limités par leur température de solidification, qui nécessite un traçage de toutes les installations, et donc un surcoût non négligeable comparé à d'autres matériaux. De plus, des phénomènes de corrosion des installations ont été mis en évidence pour certains sels [6], [7].

Des gaz sont également utilisés, notamment l'air, qui ne pose aucun problème du point de vue sécurité ou compatibilité des matériaux [8]–[10]. Cependant, la capacité de stockage des gaz est bien inférieure à celle des liquides. Pour cette raison, ils sont associés à des solides dans les systèmes, le gaz se limitant au rôle de fluide caloporteur, et non de matériau de stockage. Pour ces installations, les vitesses de circulation mises en jeu sont également plus élevées qu'avec des liquides, pour compenser le faible coefficient d'échange fluide/solide [11].

À ce jour, la majorité des systèmes de stockage sensible à l'échelle commerciale sont développés en lien avec des centrales solaires à concentration ou des réseaux de chaleur urbains. En réseau de chaleur, les faibles températures (inférieures à 100°C) permettent d'utiliser l'eau comme matériau de stockage, différents concepts étant étudiés depuis les années 80 [12]. À l'inverse, dans le secteur solaire, les températures plus élevées ont orienté la plupart des constructeurs vers la technologie à deux réservoirs de sels fondus [13]. Cependant, cette solution reste coûteuse du fait de son design imposant, et de nouveaux concepts à un réservoir, dits « thermocline », se développent. Le stockage thermocline peut être réalisé dans un ou plusieurs matériaux de stockage, l'utilisation de solides bon marché permettant de réduire davantage l'investissement initial. Deux grandes technologies sont donc actuellement en cours d'étude pour le stockage sensible :

- Le stockage à deux réservoirs ;
- Le stockage thermocline (qui peut être “single” ou “dual” media).

Le stockage à deux réservoirs

Ce système à deux cuves est considéré aujourd'hui comme le plus mature, car il bénéficie de nombreux retours d'expérience, notamment en association avec des centrales solaires à concentration, parmi lesquelles Solar Tres et Andasol. La technologie utilisée par Solar Tres est un stockage actif direct : le fluide caloporteur, des sels fondus, est également le matériau de stockage. Sur la centrale Andasol, il s'agit d'un système indirect, le fluide circulant dans le champ solaire étant une huile thermique, la Dowtherm® A, alors que le stockage est effectué dans un système à deux cuves de sels fondus. Le rendement de cette centrale, pour la production d'électricité, atteint une moyenne annuelle de 14,7% [14]. Le principe du stockage est présenté dans la Figure 3.

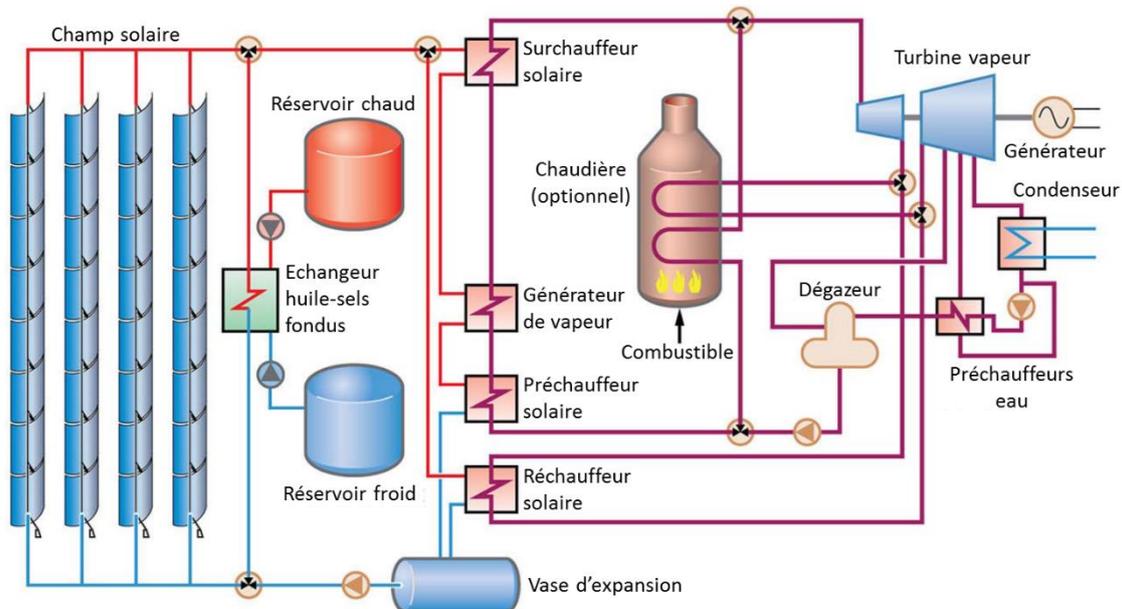


Figure 3 : Stockage indirect à deux réservoirs associé à une centrale solaire cylindro-parabolique, adapté de [15]

Chaque cuve est capable de recevoir la totalité du fluide de stockage, l'une accueillant le fluide chaud, issu par exemple de la centrale solaire, et l'autre le fluide froid, en sortie du procédé de

récupération d'énergie. Ainsi, aucun mélange entre les fluides chaud et froid n'est possible, et l'énergie récupérée correspond exactement à l'énergie stockée, aux pertes thermiques près. Le second avantage de ces systèmes est la garantie d'une température de sortie du stockage constante, puisque tout le réservoir est à une température uniforme : cette température uniforme permet un fonctionnement optimal du procédé placé en sortie.

L'un des freins principaux au développement de ces systèmes à deux réservoirs est justement l'utilisation de deux cuves devant chacune être capable de contenir le volume total de fluide présent dans le circuit : l'installation de cette technologie pose à la fois la question de l'espace occupé par le système et de l'investissement associé. Le coût d'un système de stockage à deux réservoirs représente entre 10 et 20% de l'investissement total d'une centrale à concentration, et dépend de la capacité de stockage visée et de la technologie solaire associée [16], [17]. Une option plus économique, le stockage thermocline, consiste à rassembler en une seule cuve les fluides chaud et froid, séparés par un gradient thermique. Cette technologie a notamment été intégrée à la centrale Solar One, réduisant les coûts liés au stockage à 8% de l'investissement total, d'après Bartel et al. [18].

Le stockage thermocline

Le principe du stockage thermocline est donc de rassembler dans un seul réservoir les fluides chaud et froid, comme illustré dans la Figure 4.

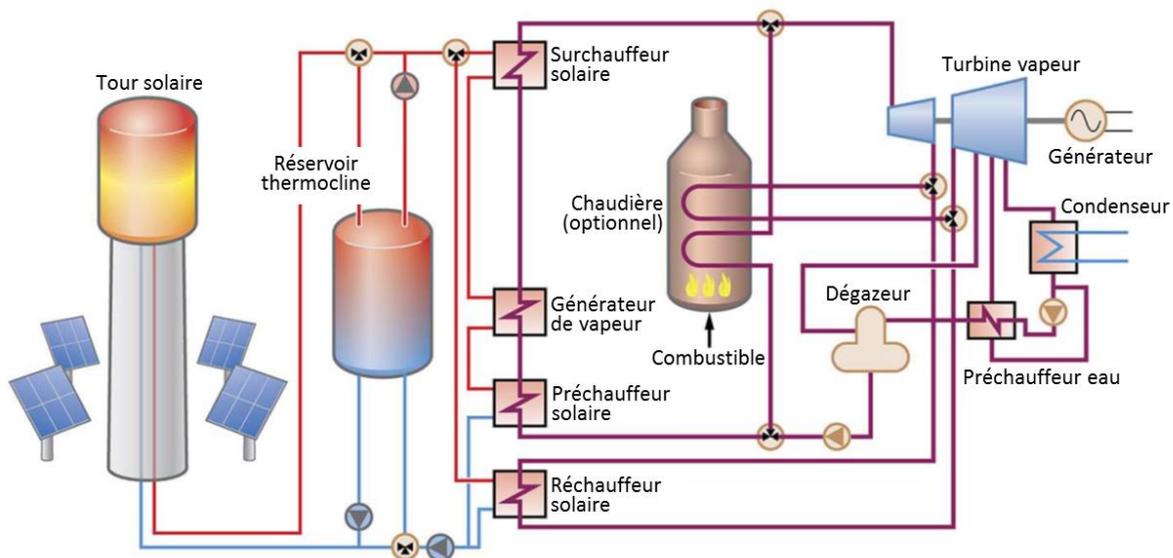


Figure 4 : Stockage thermocline associé à une centrale solaire à tour, adapté de [15]

Le gradient thermique séparant les deux zones est appelé thermocline, d'où le nom de cette technologie de stockage. En comparaison d'un système à deux cuves, le stockage thermocline permet d'économiser jusqu'à 33% de l'investissement initial, notamment car les volumes de réservoir mis en jeu sont réduits [19]. La performance de ce système de stockage est étroitement liée au maintien de la stratification thermique, qui s'établit naturellement dans le réservoir du fait de la variation de la masse volumique avec la température. Toute perturbation est donc à limiter, ce qui peut contraindre le débit et donc les puissances stockées et déstockées. Dans le cas du stockage single-media, plusieurs brevets proposant des méthodes physiques de

séparation des zones chaude et froide ont été déposés ces dernières années [20], [21], mais à ce jour aucune application n'a été trouvée dans la littérature. Pour le stockage « dual-media », l'ajout d'un solide permet un meilleur maintien de la stratification, en limitant les mouvements de convection au sein du fluide.

I.A.2. Le stockage par chaleur latente

Contrairement au stockage sensible, le stockage latent fait appel au changement d'état d'un corps, appelé Matériau à Changement de Phase (ou MCP), et met donc en jeu des quantités d'énergie plus élevées. La quantité d'énergie stockée lors du changement de phase s'exprime par la formule suivante :

$$E_{stockée} = m.L_{s \rightarrow l} \quad (I.2)$$

Avec $L_{s \rightarrow l}$ l'enthalpie de fusion.

Ici, l'équation est présentée pour le changement d'état solide-liquide, mais toutes les transformations sont envisageables pour le stockage latent. Cependant, le changement solide-liquide est le plus développé, car il est plus simple à gérer que des transformations impliquant des gaz, pour des raisons notamment de gestion de l'expansion des matériaux. Les transformations solide-solide sont cependant de plus en plus étudiées, des densités de stockage similaires à celles obtenues en solide/liquide étant observées dans certaines gammes de température. Ces transformations solide/solide présentent de plus l'avantage d'une absence de risque de fuite du matériau de stockage. Par contre, des limitations sont rencontrées au niveau du transfert thermique, les conductivités de ces matériaux étant souvent faibles [22], [23].

En supplément d'une densité de stockage plus élevée, le stockage latent présente l'avantage de se réaliser à température quasi-constante, ce qui améliore l'efficacité des procédés en aval du stockage. Plusieurs groupes de matériaux sont actuellement évalués, et se caractérisent principalement par leur température de changement d'état, qui doit être adaptée à l'application visée. Moins mature que le stockage sensible, la technologie latente a bénéficié de nombreux programmes de recherche dans les dernières années [5], [24]. Les principaux axes de travail identifiés par les auteurs sont :

- l'amélioration des transferts thermiques, à travers une augmentation de la conductivité thermique effective du MCP. Cette variation peut s'obtenir via l'utilisation de géométries d'échangeurs à ailettes ou de mousses métalliques, qui décuplent la surface d'échange HTF-MCP, ou par l'ajout dans le MCP de matériaux conducteurs, tels que des nanoparticules métalliques ;
- l'étude du cyclage et de la stabilité thermique des matériaux ;
- l'identification de nouveaux composés peu corrosifs et à forte chaleur latente ;
- le développement de méthodes de blocage ou de ralentissement de la corrosion des contenants par le MCP.

Plusieurs démonstrateurs à différentes échelles ont également été construits [25]–[28], afin d'évaluer le comportement du stockage latent, par exemple en combinaison avec une génération directe de vapeur (Plateforme solaire d'Almeria). D'autres applications que le stockage de l'énergie solaire sont également envisagées pour les technologies latentes, comme une

intégration dans les bâtiments ou une utilisation pour les besoins de refroidissement [29]. Mais ces systèmes restent à ce jour trop coûteux par rapport au stockage sensible pour justifier un déploiement à échelle commerciale.

I.A.3. Le stockage par voie thermochimique

Le troisième type de stockage, le stockage thermochimique, est à ce jour majoritairement étudié à l'échelle laboratoire, mais concentre plusieurs perspectives intéressantes à long terme. Les principaux avantages de cette technologie sont une densité de stockage très élevée, et la possibilité d'un stockage quasi-infini en temps. En effet, l'énergie est stockée/déstockée via les chaleurs de réaction dégagées ou absorbées lors de transformations chimiques réversibles. Une fois l'énergie absorbée lors de la réaction endothermique, les produits peuvent être stockés dans des contenants séparés, sur des durées importantes, sans risque de détérioration de l'énergie stockée. Les applications identifiées pour cette technologie sont nombreuses : stockage saisonnier, contrôle de température dans les secteurs alimentaires et médicaux, ... [30], [31].

Un certain nombre de projets se sont focalisés sur l'étude du stockage thermochimique ces dernières années. Certains sont recensés dans la publication de Heier et al. [31], et portent majoritairement sur l'utilisation de cette technologie pour le stockage saisonnier, en particulier dans le secteur résidentiel. La compacité du stockage thermochimique est donc intéressante, mais davantage d'études, notamment sur les matériaux, sont nécessaires pour garantir la fiabilité et la durabilité des systèmes, et les rendre économiquement compétitifs.

I.B. Stockage thermique et applications

I.B.1. Le stockage pour l'intégration des énergies renouvelables

Les technologies de stockage d'énergie, et notamment de stockage thermique, prennent tout leur sens lorsqu'elles sont couplées à des énergies renouvelables intermittentes par nature, comme le solaire ou l'éolien. L'intégration de ces formes de production d'énergie sur les réseaux électriques et thermiques s'accompagne d'une gestion plus complexe, qui doit s'accommoder de productions variables, et souvent en décalage avec les pics de consommation. La présence grandissante des parcs éoliens sur les réseaux posent également la question du raccordement de ces nouvelles sources, leur fonctionnement étant souvent restreint par les limitations de distribution de l'énergie produite [32], [33]. Le stockage d'énergie peut alors jouer le rôle d'interface entre la production et la demande, facilitant ainsi la gestion du réseau et l'intégration des énergies intermittentes. Plusieurs applications du stockage d'énergie ont été identifiées par Akinyele et Rayudu [34] :

- arbitrage de l'énergie : la présence d'un stockage permet à une installation de stocker l'électricité produite pendant les périodes où son tarif est bas, et de la déstocker lorsque le tarif est plus intéressant ;
- lissage de la production : le stockage est utilisé pour couvrir les pics de consommation, permettant de limiter l'appel aux centrales de pointe, utilisant souvent des ressources fossiles ;
- déplacement des réserves : la présence d'un système de stockage permet de réduire le besoin en générateurs de secours en cas de panne d'une installation ;

- fourniture constante d'électricité : le stockage permet de gérer une interruption de la production sans impacter le consommateur ;
- régulation de fréquence/de voltage du réseau.

Si les auteurs de cette étude se sont principalement penchés sur l'apport du stockage d'énergie pour les réseaux électriques, les mêmes services peuvent être rendus pour les réseaux de chaleur ou de froid. Ainsi, le stockage thermique figure parmi les « cross-cutting technologies » identifiées dans un rapport de la plateforme européenne Renewable Heating & Cooling (RHC) en 2014. D'après leur définition, ces « cross-cutting technologies » correspondent à des systèmes capables d'améliorer les performances d'une source renouvelable et/ou d'augmenter la part d'énergie renouvelable utilisée sur le réseau [35]. Plusieurs voies de recherche sur le stockage thermique sont proposées par les auteurs du rapport, parmi lesquelles des travaux sur l'intégration de systèmes de stockage sur les réseaux de chaleur urbains, afin de gagner en flexibilité et en autonomie.

Quel que soit le réseau considéré, les technologies de stockage sont majoritairement utilisées pour de la gestion d'énergie, notamment pour le découplage entre production et demande. Ce décalage est particulièrement visible pour l'énergie solaire, qui atteint son pic de production en milieu de journée alors que la demande se concentre en soirée. Ce déphasage entre production et demande a conduit au développement de nombreux systèmes de stockage thermique, aussi bien à basse température, pour des réseaux urbains [36], [37], qu'à haute température, pour les centrales solaires à concentration [13], [38]. L'intégration du stockage thermique sur les réseaux thermiques, notamment sous la forme de stockage saisonnier, est investiguée depuis les années 80 par certains pays tels que la Suède ou l'Allemagne [12]. Plus récemment, un stockage en eau de 1000 m³ a été construit dans la ville de Brest, afin d'accompagner l'élargissement du réseau de chaleur urbain [39].

En ce qui concerne le solaire à concentration, Pelay et al. ont remarqué que les technologies de stockage sont de plus en plus intégrées dans les projets de centrales, en remplacement des générateurs de secours utilisant des énergies fossiles [13]. Ainsi, 72% des centrales en construction recensées par les auteurs incluent une solution de stockage. Ce pourcentage atteint 77% pour les centrales à concentration en prévision. En termes de technologie, c'est le stockage sensible, le plus mature, qui est choisi pour la majorité des centrales, même celles en prévision, sous la forme d'un stockage à deux réservoirs de sels fondus, direct ou indirect. En ajoutant ces systèmes, les centrales solaires deviennent plus compétitives d'un point de vue économique, le coût supplémentaire induit par le stockage étant compensé par des performances améliorées, et un gain de flexibilité qui permet d'adapter la production au tarif de l'électricité [40].

D'autres applications du stockage d'énergie thermique ont également été envisagées pour l'intégration des énergies renouvelables dans les secteurs du dessalement et de la cogénération. Pour le dessalement, il s'agit de remplacer une part de l'énergie fossile utilisée par des énergies renouvelables, stockées à l'aide de batteries ou de stockage thermique pour compenser leur intermittence. Plusieurs niveaux de température, correspondant à différentes technologies de dessalement, sont identifiés par l'auteur [41]. En ce qui concerne le stockage thermique, l'utilisation de cuves en eau peut s'avérer intéressante pour les procédés basse température,

comme l'évaporation multiple effet, alors que les sels fondus sont envisagés pour la haute température (200-500°C).

Les centrales de cogénération sont également de plus en plus étudiées, notamment pour une intégration sur les réseaux urbains, car elles permettent de produire simultanément de la chaleur et de l'électricité, avec une consommation énergétique réduite. Un de leurs inconvénients provient cependant de leur obligation d'une production simultanée d'électricité et de chaleur. L'introduction d'un système de stockage thermique permet d'améliorer la flexibilité de ces centrales, en découplant les deux productions de leur utilisation. Sur des marchés où le prix de l'électricité varie au cours de la journée, l'utilisation d'un stockage permet d'augmenter les bénéfices de l'installation, et donc de rendre ces systèmes de cogénération plus attractifs [42], [43]. L'utilisation du stockage permet également de réduire les consommations de la centrale, par un fonctionnement à capacité constante (le stockage compensant les périodes où la demande est supérieure à la production), et donc de limiter les émissions de gaz à effet de serre [44], [45].

I.B.2. Stockage thermique et récupération de chaleur fatale

De nombreux secteurs industriels ont été identifiés comme producteurs de larges quantités de chaleur fatale, c'est-à-dire d'une énergie « parasite », qui est souvent évacuée dans l'environnement faute de moyens de récupération. Le stockage d'énergie thermique constitue justement l'un de ces moyens de récupération. De nombreuses barrières, aussi bien économiques que techniques, subsistent pourtant et freinent le développement de ces solutions. Parmi ces limitations, il est possible de citer le long retour sur investissement et la difficulté d'évaluer le potentiel de chaleur fatale récupérable, malgré le développement de plusieurs outils [46], [47]. Miró et al. listent néanmoins les technologies de stockage pouvant s'adapter aux différentes sources de chaleur fatale [48]. Leur étude s'organise par secteurs d'applications du stockage thermique, du plus énergétique (la fabrication de métaux, avec des températures pouvant atteindre 1600°C) au moins énergétique (secteur alimentaire, températures aux environs de 120°C). La majorité des études recensées se focalisent sur les secteurs à fort potentiel de récupération, donc la production de métaux. Cependant, le développement de démonstrateurs est pour l'instant limité sur ces applications, avec seulement trois expériences en laboratoire et la construction d'un pilote.

Ce pilote est issu de l'étude par Steinparzer et al. d'un four à arc électrique, utilisé pour la production d'acier [49], [50]. Dans un premier temps, les auteurs ont sélectionné, à l'aide d'une comparaison numérique, la technologie de stockage la mieux adaptée à la configuration étudiée [49]. Leur choix s'est arrêté sur un stockage sensible en sels fondus, et a conduit à la réalisation d'un pilote sur une installation existante en Allemagne [50]. Ce pilote incorpore une cuve de stockage de sels fondus, et un échangeur permettant la récupération de l'énergie des gaz de combustion. L'objectif premier des auteurs est de sélectionner les matériaux pouvant résister aux phénomènes de corrosion et d'érosion rencontrés au niveau de l'échangeur, avec le test de deux échangeurs différents.

D'autres secteurs peuvent également accueillir un stockage d'énergie thermique pour la récupération de chaleur fatale. Certains auteurs s'intéressent en effet à la récupération de l'énergie évacuée par les moteurs [51], ou à l'intégration de systèmes de stockage sur des

procédés batch [52]–[54]. Dans le premier cas, les auteurs constatent que les 2/3 de l'énergie apportée à un engin diesel sont perdus, alors qu'ils pourraient être récupérés et stockés, par exemple pour préchauffer le moteur au démarrage. Les systèmes envisagés sont des stockages latents, en raison de leur densité de stockage élevée, qui permet de limiter le volume et donc la masse ajoutée au moteur. Les auteurs de l'étude ont choisi un échangeur à ailettes, pour maximiser la surface d'échange, et un stockage utilisant des matériaux à changement de phase encapsulés et de l'huile thermique comme fluide de transfert. Les premiers résultats obtenus sur une installation pilote ont permis de montrer que 10 à 15% de l'énergie normalement perdue pouvait être stockée par le système [51].

En ce qui concerne l'utilisation de systèmes de stockage d'énergie thermique sur des procédés batch, plusieurs études ont permis d'une part d'évaluer l'intérêt économique de cette solution [52], et d'autre part de comparer les technologies de stockage disponibles [53]. Les solutions de stockage s'interfacent de manière intéressante dans ces procédés, notamment lorsque des réactions chimiques sont en jeu : le stockage est chargé lorsqu'il faut extraire l'énergie pour stopper la réaction, et décharger pour l'amorçage de la réaction. Lorsque plusieurs procédés fonctionnent en parallèle, il est également possible de récupérer l'énergie dégagée par l'un d'eux pour préchauffer le second, comme c'est le cas pour l'étude de [53].

I.B.3. Le stockage thermique dans les bâtiments

Au sein de leur publication [31], Heier et al. classifient les technologies de stockage selon le diagramme présenté dans la Figure 5.

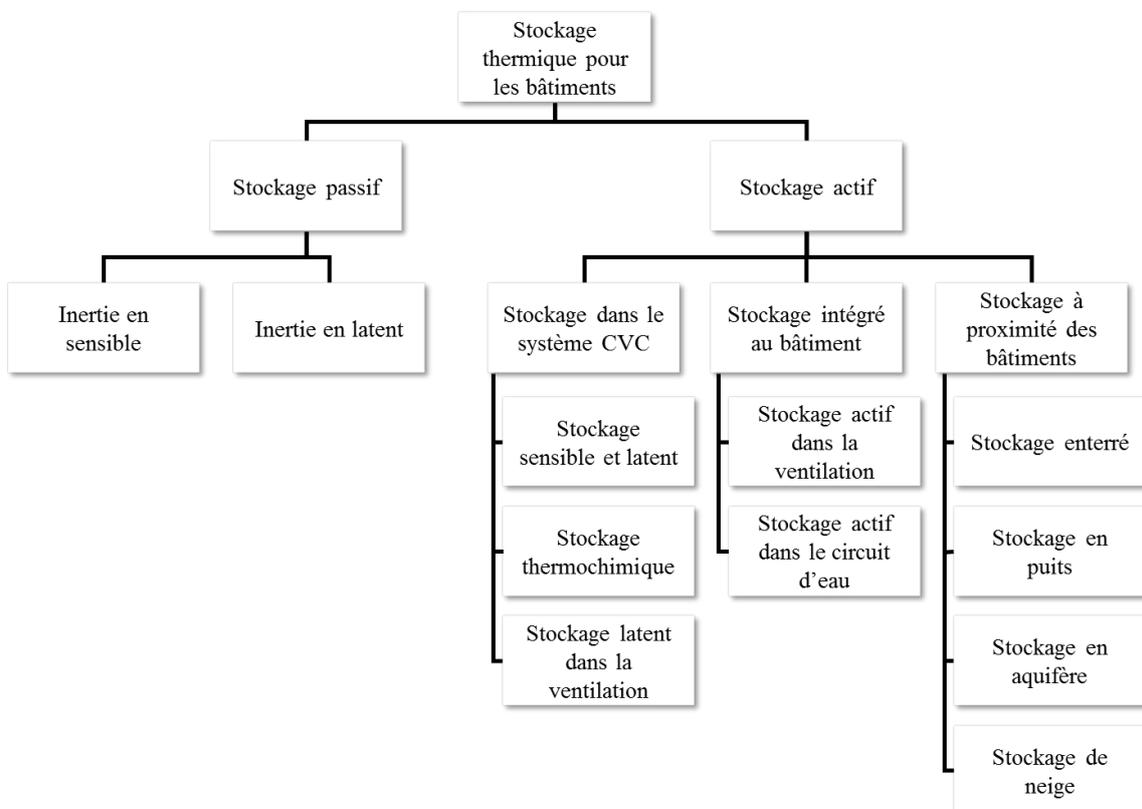


Figure 5 : Technologies de stockage thermique envisagées pour le bâtiment, adapté de [31]

Une large gamme de systèmes peut donc être envisagée pour le stockage dans les bâtiments, en fonction notamment du rôle à remplir, et du volume de la demande. En effet, une même solution ne peut s'adapter à la fois à une résidence isolée, prévue pour une famille, et un immeuble de bureau. Quatre grandes fonctions du stockage ont été identifiées par les auteurs :

- le basculement vers d'autres sources d'énergie (intégration des énergies renouvelables) ;
- la réalisation d'économies d'énergie ;
- la réduction des pics de consommation ;
- la réduction des variations de la température intérieure (amélioration du confort thermique).

Le potentiel de chaque technologie de stockage à remplir ces fonctions est ensuite évalué pour deux cas d'applications, les bâtiments résidentiels et les bâtiments commerciaux, qui correspondent à des temps d'occupation et des contraintes de confort différents. Cette étude étant basée sur un climat nordique, le principal besoin à couvrir est le chauffage. Dans le cas des bâtiments résidentiels, les technologies passives, consistant à augmenter l'inertie thermique, donnent des résultats limités, car elles introduisent un besoin de climatisation en été. Pour les systèmes actifs, un réservoir de stockage, les cuves en eau étant les plus répandues, permet d'améliorer les performances de l'organe de chauffe auquel il est associé. Cependant, peu de solutions commerciales existent à ce jour pour le secteur résidentiel, les demandes étant relativement faibles et ne permettant donc pas d'économie d'échelle à travers la construction d'un stockage de grand volume. Ces conclusions s'inversent pour les bâtiments commerciaux, pour lesquels la demande importante permet l'implémentation de stockages de grande taille, notamment des stockages enterrés saisonniers. Les variations de température intérieure jour/nuit étant davantage tolérées que dans le résidentiel, il devient également envisageable d'installer des solutions de stockage latent, pour améliorer le confort thermique.

De nombreuses études recensent les possibilités d'applications du stockage thermique dans le bâtiment, mais peu de tests sont reportés, la difficulté étant d'intégrer ces systèmes à des bâtiments occupés, et de tenir compte de tous les paramètres entrant en jeu dans la notion de confort thermique, et dans le comportement des utilisateurs [31], [55], [56]. Certains freins sont de plus identifiés pour les stockages latent et thermochimique, une meilleure compréhension des matériaux étant nécessaire avant leur développement.

Une autre voie d'utilisation du stockage thermique, en combinaison avec une production d'électricité renouvelable, est proposée par Arteconi et al. [57]. En effet, si le stockage thermique a été étudié pour l'intégration des énergies du côté production, son application pour la gestion de la demande est, d'après les auteurs, sous-évaluée. Ils estiment que le stockage thermique permettrait de déplacer les besoins d'électricité vers des besoins de chauffage ou de climatisation, dans les bâtiments où ces besoins sont couverts par des systèmes alimentés électriquement : en effet, à l'aide d'un stockage thermique, il devient possible de stocker du chaud/du froid produit pendant les périodes creuses, pour le restituer plus tard, et éviter ainsi une facture d'électricité plus élevée.

I.C. Le projet Therm'Stock

Le stockage thermique s'interface donc dans différents volets de la transition énergétique, ce qui rend d'autant plus pressant le besoin d'une technologie éprouvée, standardisée, et rapidement disponible.

Le projet industriel Therm'Stock, porté par le groupe CNIM (Constructions Industrielles de la Méditerranée) est soutenu par le programme « Investissements d'Avenir » de l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Il s'inscrit dans la continuité d'un projet de recherche, EMR'Stock, lancé en 2014. Ensemble, ces deux initiatives orientent la recherche vers un objectif ambitieux, le développement du premier système industriel de stockage d'énergie thermique en France. Les produits Therm'Stock envisagés, des stockages « sur étagère », pourront s'adapter à différentes applications (Figure 6), telles que la valorisation de chaleur fatale ou l'intégration des énergies renouvelables sur le réseau.

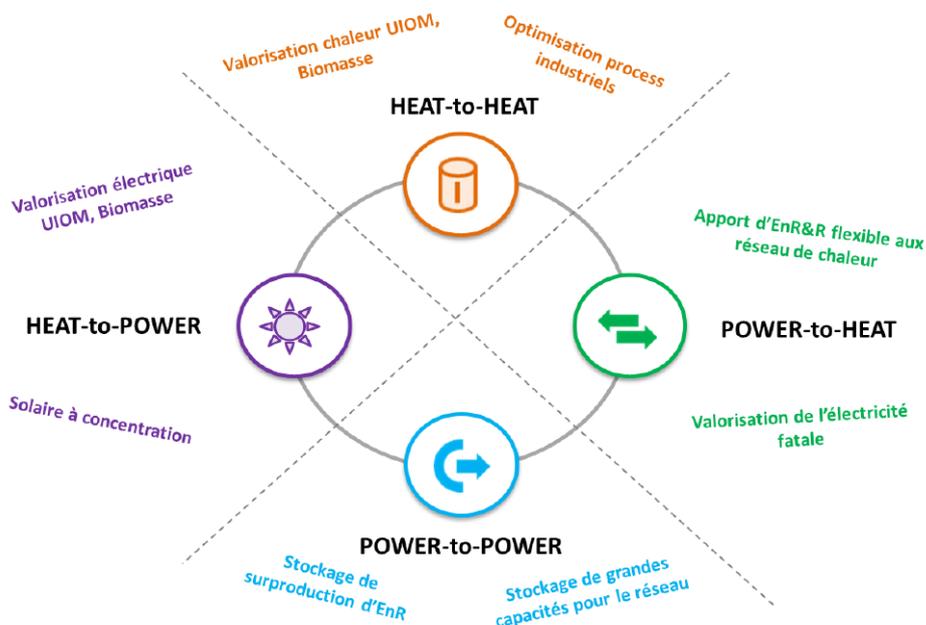


Figure 6 : Grands domaines d'applications de la solution de stockage Therm'Stock

Dans la dernière année du projet, en 2018, il était initialement prévu la construction d'un démonstrateur de la technologie de stockage sélectionnée chez un partenaire. Cependant, après une étude de marché réalisée par le groupe CNIM en 2017, il s'est avéré que la demande pour un tel démonstrateur, et plus généralement pour un système de stockage thermocline aux températures visées (300-350°C), était pour l'instant limitée, en France comme en Europe. Suite à cette évaluation, le porteur de projet a préféré interrompre Therm'Stock avant de passer à l'échelle démonstrateur. Cependant, dans le cadre du projet, un pilote de stockage thermocline à échelle laboratoire a été réalisé par Bertin Technologies, filiale du groupe CNIM. Les données recueillies sur ce pilote, ainsi que les tests réalisés au LaTEP, ont ainsi permis de compléter les connaissances déjà disponibles sur le stockage thermocline dual-media.

I.C.1. Objectifs du projet

Initialement, le projet Therm'Stock visait le développement de systèmes à échelle industrielle, et les objectifs du projet ont donc été définis dans ce but : il s'agit d'une part du choix d'un design de stockage et d'autre part de la levée de plusieurs verrous technologiques, et notamment de l'effet d'échelle. Le projet EMR'Stock a permis l'évaluation de plusieurs technologies de stockage, et a conclu sur la sélection d'un stockage thermocline dual-media. Cette technologie a déjà été étudiée, notamment par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), partenaire du projet, et plusieurs retours d'expérience positifs à échelle laboratoire existent. Le passage à l'échelle industrielle suppose cependant l'atteinte d'objectifs à la fois techniques et environnementaux :

- Objectifs techniques : valider les modèles à l'échelle industrielle et automatiser le fonctionnement du système ;
- Objectifs environnementaux : sélectionner les matériaux et composants afin de limiter les impacts liés à la réalisation du stockage, et valider l'intérêt environnemental de cette alternative par rapport aux systèmes concurrents.

Afin d'atteindre ces objectifs dans le temps imparti au projet, le groupe CNIM s'est entouré de plusieurs partenaires académiques et industriels, en charge des différentes thématiques. Une brève description des partenaires et de leurs tâches est réalisée dans les paragraphes suivants.

I.C.2. Partenaires

Le groupe CNIM

Le groupe CNIM est le coordinateur du projet, et met au service de Therm'Stock son expérience dans le développement de procédés industriels, ainsi que sa connaissance du marché afin d'identifier des clients potentiels et le partenaire industriel nécessaire au déploiement du démonstrateur. CNIM implique également l'une de ses filiales, Bertin Technologies, en charge des aspects simulation et R&D.

Laboratoire COSMER (COncEption des Systèmes Mécaniques et Robotiques)

Le laboratoire COSMER fait partie de l'Université de Toulon, et se concentre sur deux grands axes de recherche, l'écoconception et la robotique. Son implication dans le projet Therm'Stock porte sur l'analyse de cycle de vie du stockage envisagé, à travers le développement d'un simulateur d'impacts environnementaux. Ce simulateur permettra notamment une comparaison avec les concurrents commerciaux actuels du stockage Therm'Stock, comme par exemple le stockage thermique à deux cuves en sels fondus, déjà déployé sur plusieurs centrales solaires à concentration.

CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives) Grenoble

Au travers de son activité de recherche, le CEA Grenoble a acquis une grande expertise des stockages thermocline dual-media en huile thermique, avec un pilote et un démonstrateur construits et testés, respectivement à Grenoble et Cadarache. Le savoir-faire obtenu par l'exploitation de ces systèmes permettra un accompagnement des équipes du projet

Therm'Stock, notamment lors de la conception et du changement d'échelle pour le démonstrateur.

Laboratoire LaTEP (Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés)

Le LaTEP est rattaché à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Ses thématiques de recherche sont orientées vers l'accompagnement de la transition énergétique et les procédés pour l'environnement. Dans le cadre du projet Therm'Stock, le laboratoire est en charge de la sélection et la caractérisation des matériaux de stockage.

I.C.3. Choix technique réalisé dans le cadre du projet

Dans le cadre du projet Therm'Stock, et de son précurseur EMR'Stock, les trois grands modes de stockage, sensible, latent et thermochimique, ont été évalués. De par sa maturité, et l'existence d'applications à échelle industrielle et démonstrateur, le stockage thermique sensible a semblé le plus cohérent dans l'optique d'un développement commercial à court terme. Parmi les technologies de stockage sensible développées à ce jour, c'est la solution thermocline dual-media fonctionnant avec un caloporteur liquide qui a été sélectionnée. Deux fluides principaux sont utilisés pour cette technologie, les huiles thermiques et les sels fondus. Les sels fondus permettent de fonctionner à des températures élevées, de l'ordre de 560°C contre 350°C pour les huiles thermiques. Cependant, ils s'accompagnent de contraintes liées aux phénomènes de corrosion, et à la nécessité de maintenir en température l'installation pour éviter une solidification du sel. Ainsi, un stockage en huile thermique et solide a semblé plus adapté au projet Therm'Stock, et c'est donc cette forme de stockage qui sera présentée dans la partie suivante, tant du point de vue expérimental que numérique.

I.D. Le stockage thermocline dual-media en huile thermique – Retours d'expérience, matériaux utilisés et modélisation

I.D.1. Principe du stockage thermocline dual-media

Comme indiqué en partie I.A.1, le stockage thermocline constitue une alternative au stockage à deux cuves, cette technologie étant basée sur l'utilisation d'un réservoir unique. Les zones chaude et froide sont rassemblées dans un même espace, et séparées par un gradient thermique. Ce gradient est appelé « thermocline » en référence à son équivalent océanographique, la zone de séparation entre les eaux de surface et les eaux de profondeur. L'efficacité d'un tel système de stockage est donc directement liée à la présence de zones chaude et froide bien distinctes, l'objectif étant d'avoir une thermocline la plus fine possible. Tout doit donc être fait pour maintenir la stratification thermique dans le réservoir, garante d'une température haute constante en sortie du stockage, et donc de meilleures performances pour les procédés situés en aval.

Le maintien de cette stratification passe notamment par le sens de circulation du fluide, choisi afin de respecter la stratification naturelle due à la variation de masse volumique avec la température. Deux phases distinctes de fonctionnement existent pour le stockage, la charge et la décharge, et sont illustrées dans la Figure 7.

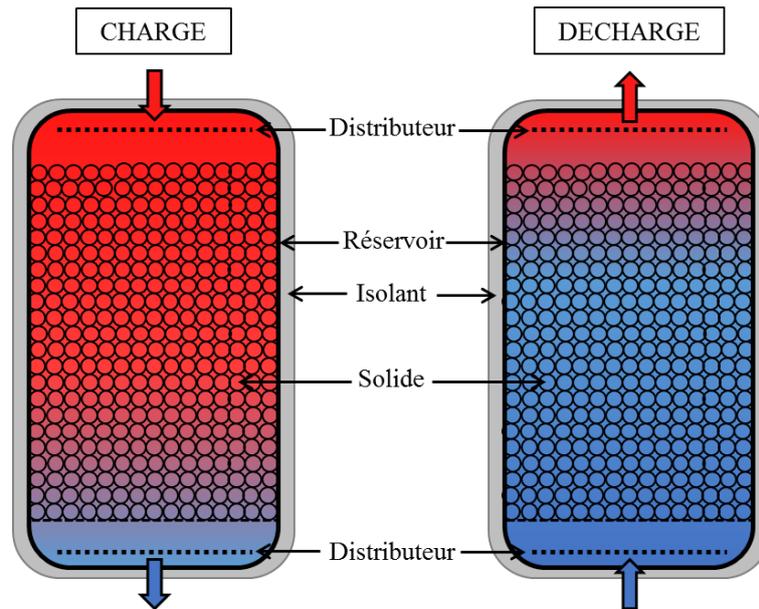


Figure 7 : Principe du stockage thermocline dual-media

En charge, l'énergie est apportée à la cuve de stockage, et c'est donc un fluide caloporteur chaud qui arrive à l'entrée du réservoir. Sa masse volumique est inférieure à celle du liquide présent dans le stockage : la circulation du fluide se fait de haut en bas, afin de respecter le gradient de température, et donc de densité. Lors de la décharge, le phénomène inverse se produit : l'énergie stockée est récupérée et c'est donc un fluide caloporteur froid qui arrive en entrée du réservoir. Sa masse volumique est supérieure à celle du liquide dans le stockage, et le fluide est donc injecté par le bas. Lors de cette phase de décharge, la zone chaude, maintenue en haut du réservoir, est la première à être extraite. Lorsque cette zone est épuisée, c'est le gradient thermique qui sort du réservoir, et la température de sortie commence à décroître.

La Figure 8 compare quatre cuves de stockage thermocline avec différentes stratifications. La cuve (1) correspond au cas idéal, mais irréalisable en pratique, où le gradient thermique est infime entre les zones chaude et froide. Les cuves (2) et (3) correspondent à deux niveaux différents de stratification, et la cuve (4) à un réservoir à température homogène. Lorsque les températures de sortie de ces quatre cuves sont comparées, il apparaît clairement que la performance du procédé en sortie est directement liée à la stratification : plus la stratification est importante, c'est-à-dire plus le gradient thermique est fin, et plus la température de sortie du stockage se maintient à la valeur maximale pour une longue durée.

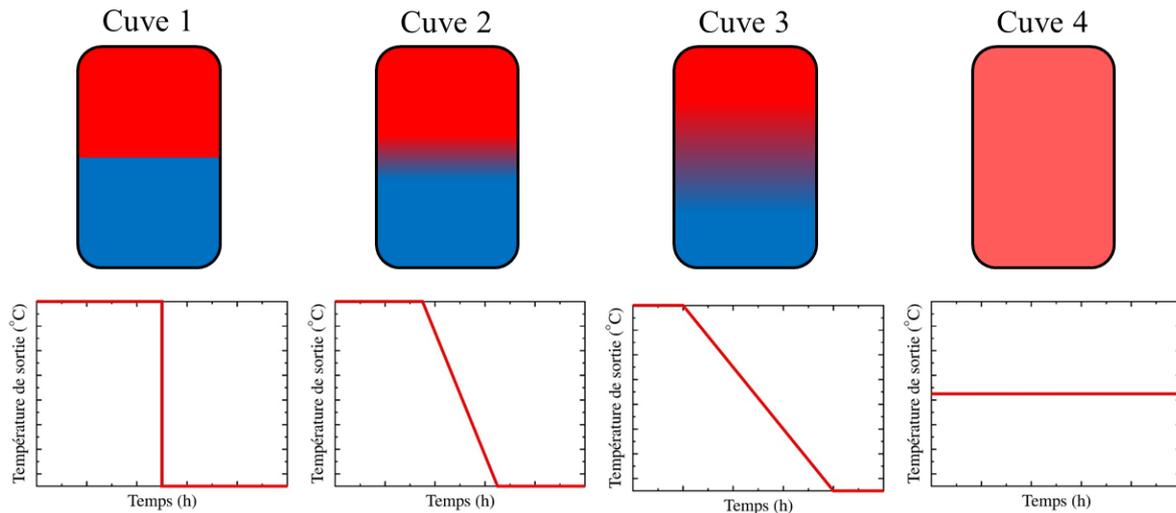


Figure 8 : Illustration de l'influence de la stratification thermique sur la température de sortie du stockage

Quelle que soit la stratification de la cuve, la diminution de la température de sortie constitue le principal inconvénient du stockage thermocline. En effet, un système de stockage n'est jamais isolé, étant connecté à une ou plusieurs sources, et un ou plusieurs consommateurs. Le comportement et les performances du stockage, dont la température de sortie, impactent donc directement les procédés en amont et aval. En charge, la température de sortie du stockage correspond à l'entrée de la source : sur une centrale à concentration par exemple, ce sera donc l'entrée du champ solaire. Dans ces systèmes, la température de fonctionnement doit être maintenue en-dessous d'une certaine limite pour éviter la dégradation du fluide caloporteur. Lorsque le gradient thermique sort du stockage, la température d'entrée augmente : afin de maintenir la température de sortie du champ solaire, cette augmentation doit s'accompagner d'une augmentation du débit, et/ou d'une défocalisation d'une partie de la centrale. En décharge, la sortie du stockage alimente l'entrée du procédé suivant, et est donc contrainte par la plage de température acceptée par ce procédé.

Le fait que le stockage thermocline soit intégré dans un système plus large conditionne donc fortement les performances du stockage en lui-même, en définissant des températures de sortie « seuil », et donc la fraction de gradient thermique qui peut être extraite de la cuve. Le système de stockage à deux réservoirs n'est pas concerné par cette limitation, les fluides chaud et froid étant parfaitement séparés, assurant une température de sortie constante. Dans le cas de la thermocline, l'unique solution serait de stopper la décharge avant la sortie du gradient thermique, mais cela reviendrait à maintenir en permanence la zone thermocline dans le réservoir, en charge et en décharge. Des études ont permis de montrer qu'un tel fonctionnement était irréalisable en pratique, car conduisant à un épaississement de la zone thermocline, qui finit par occuper tout le stockage [58]. Ces études permettent également de mettre en évidence une composante essentielle de la gestion d'un stockage thermocline : le cyclage. Un cycle est défini comme une charge suivie d'une décharge, ces étapes pouvant être séparées ou non par une période de standby (absence de circulation du fluide dans la cuve de stockage). Un système de stockage, en fonction de l'installation dans laquelle il est intégré, pourra cycliser une ou plusieurs fois par jour.

I.D.2. Inconvénients et verrous technologiques

Comme précisé précédemment, la principale contrainte de la technologie thermocline, commune aux solutions single et dual-media, est l'existence d'un gradient thermique au sein du stockage, et la diminution de la température de sortie qui en résulte lors de la décharge du réservoir. Pour un fonctionnement en « heat-to-heat », l'énergie produite est thermique, et la diminution de température peut être gérée avec le dimensionnement de l'échangeur de chaleur en sortie du réservoir. Pour une production électrique, le stockage thermocline s'adaptera difficilement à des procédés pour lesquels la gamme de température d'utilisation est faible, tels que les turbines vapeur. A l'inverse, les solutions basées sur des cycles organiques de Rankine sont très prometteuses, car faciles d'utilisation et plus souples dans leur gamme de fonctionnement [59], [60].

L'existence d'une stratification thermique au sein du réservoir et la nécessité de la maintenir pour la performance du stockage contraignent également les conditions de fonctionnement de l'installation, ce qui peut aller à l'encontre du besoin industriel. Le maintien de la stratification passe notamment par l'utilisation de débits de charge et décharge relativement faibles, avec des vitesses de l'ordre de 0,5 à 3 mm/s dans le stockage [61]. Cette limitation affecte les puissances de charge et décharge de l'installation, ce qui peut devenir problématique si les procédés industriels visés ont des appels de puissance importants.

Un autre inconvénient, cette fois spécifique à la solution dual-media, concerne la gestion de la dilatation thermique des différents éléments du stockage. En effet, en fonction des matériaux de remplissage sélectionnés, un tassement du lit de solide pourrait être observé lors des cycles successifs, si leur dilatation est très inférieure à celle de la paroi du réservoir. Poussé à l'extrême, ce phénomène de rochet thermique (« thermal ratcheting ») peut conduire à la rupture du réservoir, comme en témoigne le cas de ce silo de cendres [62], présenté dans la Figure 9.

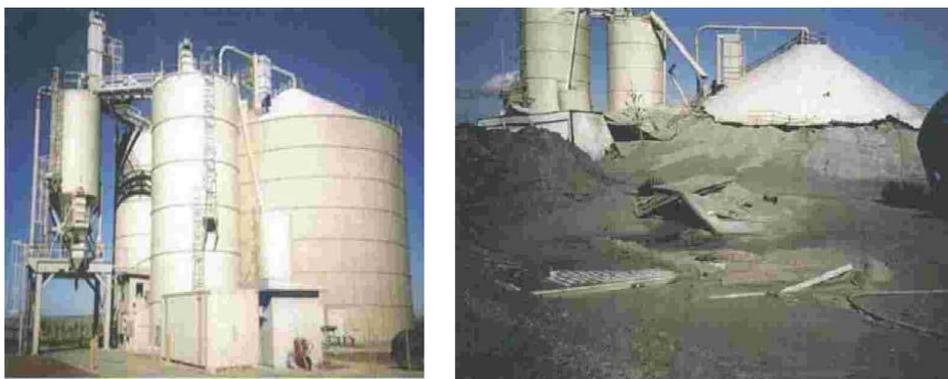


Figure 9 : Silo de stockage de cendres, avant et après rupture due au « thermal ratcheting »

En ce qui concerne les applications de stockage thermocline, un seul retour d'expérience est disponible dans la littérature, celui de l'installation Solar One. Des données issues de jauges de contrainte placées sur la paroi externe du réservoir sont présentées dans [63], et servent à la validation des différents modèles proposés. La modélisation de ce phénomène reste cependant très complexe, et difficile à évaluer sur la durée de vie du réservoir. Plusieurs solutions pour réduire ou éliminer ce problème mécanique ont été proposées dans la littérature. L'approche choisie pour le réservoir de Solar One a consisté en une évolution progressive de l'épaisseur de

paroi, le maximum étant atteint à la base du stockage [64]. Sur les quatre ans de fonctionnement de l'installation, aucun problème lié au rochet thermique n'a été détecté.

I.D.3. Etat de l'art : prototypes de stockage thermocline dual-media en huile thermique

Prototypes présentés dans la littérature

Le projet Solar One constitue le premier développement de la technologie thermocline dual-media. Dans la phase d'étude du projet, un prototype de 4 MWh_{th} a été construit et testé, pour notamment caractériser les performances d'un tel système, et valider la pertinence des choix effectués (matériaux de stockage, température, contrôle/commande). Suite aux résultats obtenus sur ce prototype, un démonstrateur d'une capacité de 182 MWh_{th} a été construit, en association avec une centrale solaire à concentration. Le développement d'un stockage commercial était également prévu dans le projet, mais n'a jamais vu le jour. Quelques caractéristiques du prototype et du démonstrateur sont rassemblées dans le Tableau 1. L'objectif était de conserver dans les deux cas les mêmes matériaux de stockage (huile Caloria® HT43 et mélange de roches et sable) et niveaux de température (218-302°C), pour se concentrer sur le facteur d'échelle. Les données de fonctionnement collectées ont permis de démontrer la formation d'un gradient thermique et donc la viabilité de la technologie.

Le stockage de 182 MWh_{th} a fonctionné de 1982 à 1986, année pendant laquelle un incendie, indépendant du système de stockage, a détruit le toit du réservoir. Sur ces quatre années d'opération, aucun frein technique au développement de ces systèmes n'est apparu.

Fort de ce retour d'expérience positif, de nombreuses installations utilisant des huiles thermiques ont vu le jour dans les dernières décennies. Il s'agit pour la plupart de pilotes à échelle laboratoire, l'objectif étant de mettre à l'épreuve le concept avec les matériaux et niveaux de température sélectionnés pour chaque projet. Les principales caractéristiques de chacun de ces systèmes sont rassemblées dans le Tableau 1.

L'analyse de ce tableau permet de mettre en évidence la grande diversité des matériaux étudiés, les roches naturelles étant néanmoins favorisées pour le solide : 8 systèmes sur 11 utilisent ce matériau de stockage. Côté fluide, plusieurs huiles thermiques ont été évaluées, végétales (huile de colza, de palme, ...), minérales (Caloria®, Xceltherm®, ...) ou synthétiques (Therminol®, Jarytherm®). Selon les retours d'expérience décrits dans la littérature, toutes ont fourni des résultats prometteurs, pour les gammes de température testées. En ce qui concerne ces gammes de température, de larges variations sont également visibles, dépendant majoritairement du fluide utilisé et de sa limite d'utilisation. Dans tous les cas, la température haute de stockage reste cependant inférieure à 300°C.

En supplément des roches naturelles, toutes les grandes familles de matériaux solides (métaux, verres, céramiques) ont été testées, avec également pour certains systèmes le choix d'une double granulométrie. Cette double granulométrie permet de réduire davantage la porosité du milieu solide, et donc le volume de fluide coûteux nécessaire. Cependant, cet avantage s'accompagne d'une augmentation des pertes de charge au sein du stockage.

Tableau 1 : Prototypes de stockage thermocline dual-media utilisant une huile thermique

Référence	Année	Pays	Fluide	Solide	D _p		Porosité	Températures de fonctionnement °C	H _{lit} m	D _{int} m	V m ³	Capacité de stockage MWh _{th}	Densité de stockage kWh _{th} /m ³
					mm								
[64]	1977	Etats-Unis	Caloria® HT43	Roches et sable	25 1,5	0,25	218 - 302 218 - 302	12,5 12,5	3,2 15,25	100,5 2283	4 182	40 80	
[65]	1987	Espagne	Therminol® 55	Fer	2500 (plaques)	0,34	110 - 180	13,46	2,69	76,5	5	65	
[66]	1990	Inde	Hytherm® 500	Roches	50	0,3	230 - 250	2	2,2	7,6	0,1	13	
[67]	2008	Afrique du Sud	Calflo® HTF	Roches	-	0,42	20 - 240	0,3	0,29	0,02	0,002*	101	
[68]	2010	Afrique du Sud	Shell® Thermia B	Verre	3	0,42	20 - 200	0,45	0,0348	0,0004	0,00004*	93	
[69]	2012	Etats-Unis	Xceltherm® 600	Roches	20 5	0,326	30 - 130	0,767	0,241	0,03	0,002*	57	
[70]	2014	France	Therminol® 66	Roches et sable	30 3	0,27	100 - 300 150 - 300	3 6	1 2,5	2,4 29,5	0,2* 2,1	85 71	
[71]	2015	France	Huile de colza	Quartzite	40 12	0,41 0,39	160 - 210	1,8	0,4	0,2	0,0083	35	
[72]	2015	France	Jarytherm® DBT	Alumine	20	0,485	220 - 300	2,64	1,28	3,4	0,22	65	
[73]	2016	France											

Les capacités de stockage marquées d'un * ont été calculées sur la base des données disponibles dans les publications correspondantes

Lorsque la valeur n'était pas directement disponible dans la publication, la capacité de stockage du système décrit, exprimée en MWh_{th} , a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E_{stockée} = \frac{V \left[\varepsilon \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} \rho_f C_{p,f} dT + (1 - \varepsilon) \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} \rho_s C_{p,s} dT \right]}{3600.10^6} \quad (I.3)$$

Avec V le volume de stockage, ε la porosité, ρ et C_p les masses volumiques et chaleurs spécifique du fluide (indice f) et du solide (indice s).

Il s'agit ici de la capacité de stockage maximale du système, basée sur l'hypothèse que le stockage part d'un état entièrement « froid », à T_{froid} , et est chargé complètement à la température T_{chaud} . Lors d'un fonctionnement réel, il sera très rare que l'énergie stockée corresponde à cette capacité maximale, du fait que les procédés en sortie du stockage ne pourront pas tolérer une si large variation de température.

Des écarts sont visibles sur les valeurs obtenues pour cette capacité de stockage, directement liés au volume du prototype et à la gamme de température de fonctionnement choisie. Suivant le calcul de cette capacité de stockage maximale, la densité de stockage, en $kWh_{th}.m^{-3}$, a également été calculée. Les valeurs sont en accord avec les densités de stockage généralement admises pour les systèmes sensibles, de l'ordre de 40 à 100 $kWh_{th}.m^{-3}$.

Afin de compléter les données présentées dans le Tableau 1, les retours d'expérience disponibles dans la littérature ont été rassemblés dans la Figure 10, en fonction du volume de stockage et de la température maximale de fonctionnement. Les années de publication des différents travaux ont également été indiquées, et mettent en évidence le récent regain d'intérêt pour les systèmes thermocline.

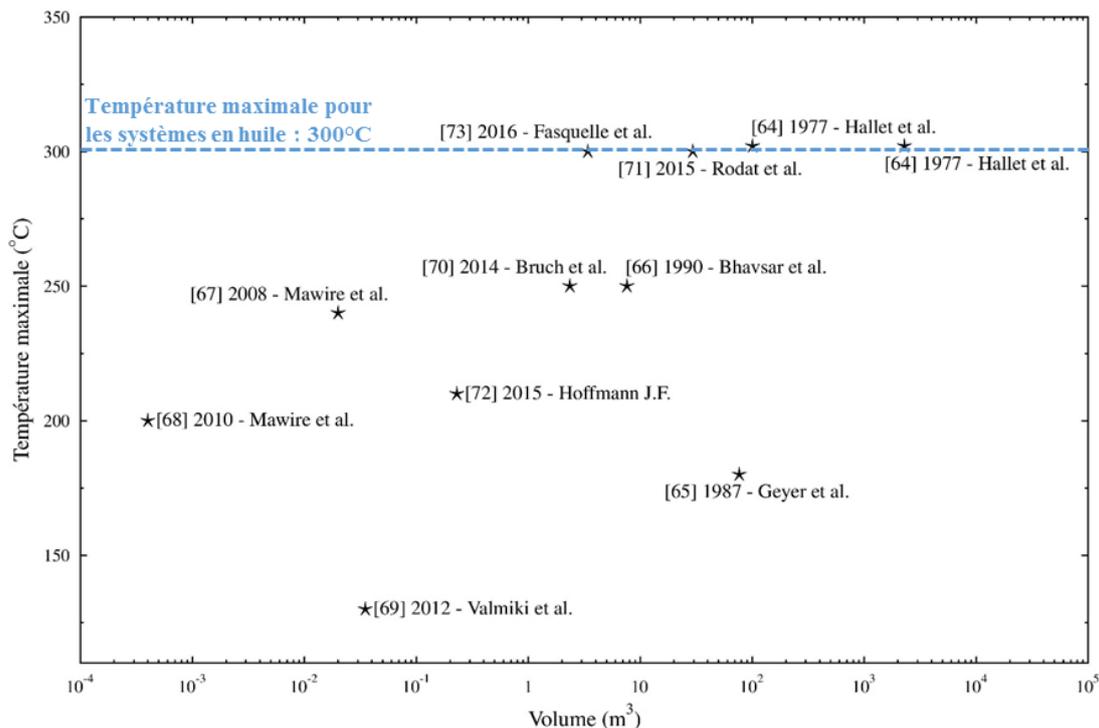


Figure 10 : Visualisation graphique des prototypes de stockage thermocline dual-media en huile thermique

Avec seulement 4 prototypes d'un volume supérieur à 10 m³, il peut être conclu de la Figure 10 que le stockage thermocline dual-media en huile est encore dans une phase d'étude et de développement, malgré le succès de Solar One. La recherche de nouveaux matériaux, aussi bien solides que liquides, nécessite pour l'instant des expériences de moindre échelle. En effet, la plupart des pilotes recensés correspondent à une première étude, une démonstration de la faisabilité du système envisagé, et une première vérification de l'adéquation entre les matériaux sélectionnés et les conditions de fonctionnement choisies. Pour réaliser ces études, la majorité des pilotes sont d'ailleurs intégrés dans des installations permettant un contrôle complet des entrées et sorties du stockage, fournissant des conditions de test idéales pour ces systèmes. En effet, la plupart des travaux recensés dans le Tableau 1 présente des charges ou des décharges réalisées à débit et température d'entrée constants, qui limitent les conclusions sur la robustesse et la flexibilité du stockage thermocline. Les conditions de test pour les prototypes recensés dans la littérature sont rassemblées dans le Tableau 2 pour comparaison.

Tableau 2 : Conditions de test pour les prototypes de stockage thermocline dual-media en huile thermique

Référence	Source (procédé en amont du stockage)	Consommateur (procédé en aval du stockage)	Fonctionnement	Vitesse de circulation (mm/s)	Rendement
[64]	Chaudière	Générateur de vapeur	Charges et décharges (débit et T_{in} constants) Cyclage	3,3* (max)	-
[64]	Centrale à tour	Générateur de vapeur et turbine	Charges et décharges	0,7*	-
[65]	Centrale cylindro-parabolique	Décharge via un réservoir thermocline liquide en huile	Cyclage	4,3*	$\eta_{charge} = 0,85$ $\eta_{cycle} = 0,81$
[66]	Réservoir d'huile avec résistances électriques	-	Charge (débit et T_{in} constants)	0,4*	-
[67]	Plaque électrique en contact avec un échangeur	Echangeur	Charges et décharges – T_{in} variable	0,2*	-
[68]	Plaque électrique en contact avec un échangeur	Echangeur	Charge uniquement – T_{in} constante	18,8*	-
[69]	Réservoir d'huile avec résistances électriques	Réservoir avec échangeur en eau	Cyclage	1,4*	$\eta_{décharge} = 0,6 - 0,65$
[70]	Résistances chauffantes	Aérotherme	Charges et décharges (débit et T_{in} constants) Cyclage	3,0 (max)	$\eta_{cycle} = 0,88 - 0,92$
[71]	Centrale Fresnel	Cycle organique de Rankine (ORC)	Charge - Décharge	1,8*	-
[74]	Réservoir d'huile avec résistances électriques	Aérotherme	Charges et décharges – débit et T_{in} constants	1,5	$\eta_{décharge} = 0,6 - 0,75$
[75]	Centrale cylindro-parabolique	Générateur de vapeur	Charges et décharges – débit et T_{in} constants ou variables	1,6*	$\eta_{charge} = 0,75 - 0,88$ $\eta_{décharge} = 0,73 - 0,88$
* Vitesse de circulation du fluide recalculée à partir du débit et de la géométrie du stockage					

La colonne « Rendement » fait référence à l'un des indicateurs pouvant être utilisés pour estimer la performance d'un système de stockage. Ce rendement peut concerner uniquement le processus de charge, de décharge, ou un cycle. En charge, il s'agit de comparer l'énergie effectivement stockée dans le système à l'énergie maximale qui aurait pu être emmagasinée, en faisant l'hypothèse que tout le système aurait atteint la température de charge. La température de sortie est alors égale à la température de charge, ce qui est rarement toléré sur des procédés réels. Le rendement de charge s'exprime donc selon :

$$\eta_{charge} = \frac{E_{charge}}{E_{max}} = \frac{\int_0^{t_{charge}} \dot{m} C_{p,f} (T_{entrée} - T_{sortie}) dt}{V \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} [\varepsilon \rho_f C_{p,f} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s}] dT} \quad (I.4)$$

Le rendement de décharge correspond au ratio de l'énergie extraite du stockage sur l'énergie présente initialement. Là encore, pour que toute l'énergie stockée soit extraite, il faut que le procédé en aval du stockage supporte une large variation de température, jusqu'à la température de décharge, ce qui n'est pas le cas en pratique. La formule pour le calcul du rendement de décharge est la suivante :

$$\eta_{décharge} = \frac{E_{décharge}}{E_{initiale}} = \frac{\int_0^{t_{décharge}} \dot{m} C_{p,f} (T_{sortie} - T_{entrée}) dt}{S \int_0^{H_{lit}} [\varepsilon \rho_f C_{p,f} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s}] (T_{initiale} - T_{froid}) dz} \quad (I.5)$$

Le rendement de cycle se déduit des deux rendements précédents. Il s'agit du ratio entre l'énergie extraite du stockage et l'énergie introduite :

$$\eta_{cycle} = \frac{E_{décharge}}{E_{charge}} \quad (I.6)$$

Ce rendement purement énergétique revient à estimer le pourcentage de pertes thermiques, phénomène qui crée l'écart entre l'énergie stockée et extraite du système.

D'autres indicateurs de performance existent, davantage focalisés sur les phénomènes internes au stockage, avec par exemple le taux d'utilisation ou l'épaisseur de thermocline. Le premier correspond au volume de stockage réellement utilisé, et est associé à un fonctionnement en cyclage, et à la caractérisation de l'état stabilisé, atteint après un certain nombre de cycles. En effet, ce volume réellement utile correspond graphiquement à la zone située entre les profils de température de fin de charge et de fin de décharge, tel qu'illustré dans la Figure 11.

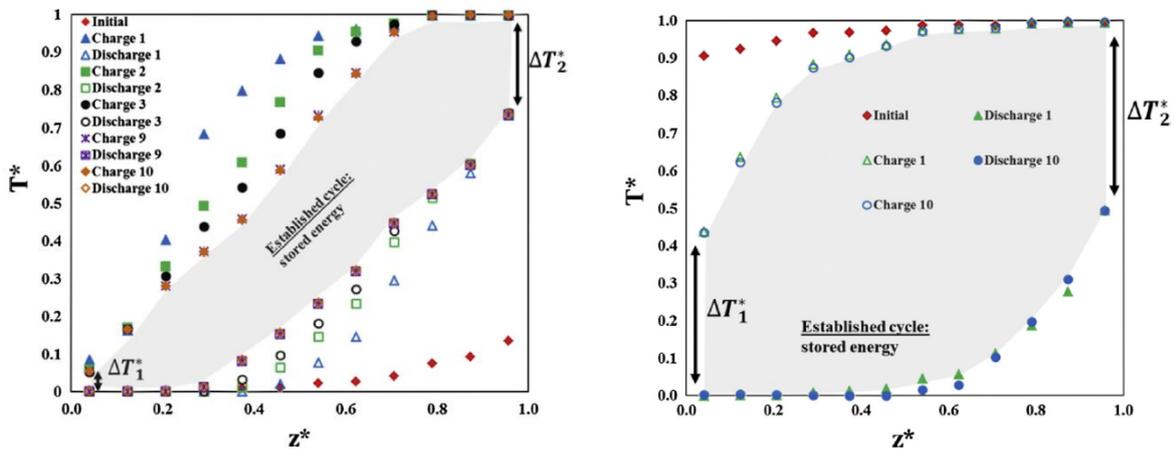


Figure 11 : Exemples de représentation graphique du taux d'utilisation (zone grisée) pour deux cycles différents [70]

Le calcul peut se faire selon la formule suivante :

$$\text{Taux d'utilisation (TU)} = \frac{\int_0^{H_{lit}} T_{fin\ de\ charge} dz - \int_0^{H_{lit}} T_{fin\ de\ décharge} dz}{(T_{chaud} - T_{froid}) H_{lit}} \quad (I.7)$$

L'épaisseur, ou la hauteur, de thermocline est généralement suivie sur une étape, charge ou décharge, en fonction du temps. Sa définition dépend des auteurs, en ce que les températures bornant cette zone thermocline sont choisies par ces derniers, généralement en fonction d'un pourcentage de la gamme de température de stockage.

$$T_{lim,chaud} = T_{chaud} - x(T_{chaud} - T_{froid}), \text{ avec } 0 < x < 1 \quad (\text{I.8})$$

$$T_{lim,froid} = T_{froid} + x(T_{chaud} - T_{froid}), \text{ avec } 0 < x < 1 \quad (\text{I.9})$$

La hauteur de zone thermocline, H_{TC} est ensuite exprimée comme suit :

- en charge :

$$H_{TC} = \begin{cases} z(T = T_{lim,chaud}) - z(T = T_{lim,froid}) & \text{si } T_{entrée} \geq T_{lim,chaud} \text{ et } T_{sortie} \leq T_{lim,froid} \\ z(T = T_{lim,chaud}) - 0 & \text{si } T_{sortie} \geq T_{lim,froid} \\ H - z(T = T_{lim,froid}) & \text{si } T_{entrée} \leq T_{lim,chaud} \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

- en décharge :

$$H_{TC} = \begin{cases} z(T = T_{lim,chaud}) - z(T = T_{lim,froid}) & \text{si } T_{entrée} \leq T_{lim,froid} \text{ et } T_{sortie} \geq T_{lim,chaud} \\ z(T = T_{lim,chaud}) - 0 & \text{si } T_{entrée} \geq T_{lim,froid} \\ H - z(T = T_{lim,froid}) & \text{si } T_{sortie} \leq T_{lim,chaud} \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

Stockage thermocline dual-media – Retours d'expérience sur les prototypes

Parmi la variété de démonstrateurs présentés dans le Tableau 2, seuls quatre systèmes sont intégrés à une centrale solaire, et sont donc dépendants des paramètres extérieurs (par exemple l'ensoleillement) pour leur fonctionnement. Dans ces cas, les retours d'expérience sur les stockages diffèrent des cas « idéaux », en ce que les conditions de cyclage du stockage sont contraintes par les procédés placés en amont et aval de la cuve de stockage, et les paramètres d'entrée (débit et température) sont variables. Cet écart aux conditions idéales est notamment mis en évidence dans la thèse de T. Fasquelle [73] : la température d'entrée du stockage varie au cours du temps, avec le démarrage de la centrale solaire, et ne permet pas l'établissement d'un palier chaud dans la cuve, qui est alors uniquement occupée par la zone thermocline.

Si elles sont moins réalistes, les installations permettant un fonctionnement idéal du système de stockage présentent par contre l'avantage de pouvoir réaliser une étude paramétrique du système, ainsi que du cyclage, difficilement réalisable sur une installation réelle du fait des périodes de transition et de standby. C'est notamment le cas pour les travaux de Bruch et al. [76] et J.F. Hoffmann [72], qui présentent des études exhaustives sur l'influence des conditions opératoires. Le premier paramètre étudié par ces auteurs est la vitesse de circulation du fluide. Tel qu'illustré dans le Tableau 2, cette vitesse est très variable selon les prototypes présentés. Les deux études conduites ont abouti aux mêmes conclusions, l'existence d'une plage de débit optimale, pour laquelle les performances du stockage sont maximisées. En fonction des auteurs, cette performance est évaluée au travers d'un rendement et d'un taux d'utilisation [76], ou d'une efficacité de décharge et d'une épaisseur de thermocline [72]. En dehors de cette plage optimale, les performances du stockage sont réduites :

- à faible débit, ce sont les phénomènes de conduction thermique et de pertes thermiques qui deviennent prépondérants, et épaississent la zone thermocline ;
- à débit élevé, le bénéfice obtenu sur l'échange fluide/solide du fait d'un meilleur coefficient d'échange est compensé par le raccourcissement du temps de séjour dans la cuve, et donc du temps d'échange.

J.F. Hoffmann ajoute à cette étude du débit l'influence de la granulométrie choisie : un diamètre faible de particules semble plus approprié du fait d'une surface d'échange augmentée, et donc d'une zone thermocline plus fine, synonyme de performances améliorées.

Bruch et al. développent davantage le fonctionnement cyclique du stockage, aspect peu investigué dans la littérature. Les auteurs démontrent que pour des conditions de cyclage stables, le système évolue vers un état stabilisé, pour lequel les profils de température en charge et décharge restent inchangés au cours des cycles. L'atteinte de cet état stabilisé dépend directement des conditions de cycle choisies. L'influence de différents paramètres sur cet état stabilisé est ensuite évaluée :

- l'état initial de la cuve et la gamme de température de fonctionnement n'ont pas d'impact sur les profils de température stabilisés ;
- la présence de perturbations, par exemple une interruption en cours de charge, n'a qu'un impact local sur le comportement du système, l'état stabilisé étant retrouvé sur le cycle suivant.

Ces études, même si elles sont réalisées dans des conditions optimales de fonctionnement, ont permis de démontrer la flexibilité du système thermocline dual-media, qui semble tolérer les perturbations ponctuelles.

Un autre aspect du stockage thermocline est abordé par plusieurs travaux : l'influence des pertes thermiques [64], [73]. Les pertes thermiques tendent à diminuer le rendement énergétique du système, et des mesures préventives, telles qu'une isolation du réservoir, sont mises en place pour limiter leur impact. Un effet d'échelle est néanmoins visible au travers des différents prototypes, l'influence de ces pertes thermiques étant d'autant plus importante que le volume de stockage est réduit. Le paramètre à considérer est le ratio entre la surface d'échange avec l'extérieur et le volume de stockage. Pour un stockage cylindrique, en négligeant les parties supérieures et inférieures, ce ratio donne :

$$\frac{A_{ech}}{V} = \frac{\pi D_{ext} H}{(\pi/4) D_{ext}^2 H} = \frac{4}{D_{ext}} \quad (I.12)$$

L'influence des pertes thermiques sur les performances du stockage thermocline sera donc d'autant plus importante que le diamètre de l'installation est faible. Cette constatation favorise des cuves de stockage de larges diamètres, pour lesquelles les effets de paroi liés aux pertes thermiques seront négligeables et n'affecteront pas le comportement au centre du stockage. Cependant, plusieurs auteurs, dans des études numériques, semblent indiquer qu'une forme « cigare » (faible diamètre et hauteur élevée) améliore les performances thermiques de stockage, du fait d'une réduction de la taille relative de la zone thermocline [77]–[79]. En termes de forme de stockage, un optimum doit ainsi être trouvé entre optimisation de la stratification thermique

et limitation des pertes vers l'extérieur. Pour des pilotes de petite échelle, il est donc difficile de gérer cet aspect, d'où les pertes thermiques très importantes souvent observées.

Le dernier point mentionné par certains auteurs concerne l'homogénéité en température radiale [66], [70], [71]. En effet, l'hypothèse est fréquemment faite d'un écoulement piston au sein du stockage thermocline : cela suppose l'absence de passages préférentiels, donc un remplissage homogène de la cuve de stockage. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de température radiales ont été effectuées sur plusieurs pilotes. Pour chacun, l'homogénéité en température sur la section a été validée, permettant de considérer un comportement monodimensionnel du stockage.

I.D.4. Matériaux pour le stockage thermocline dual-media

Considérations générales

Les huiles thermiques utilisées dans les technologies thermocline restent coûteuses, d'où l'intérêt de l'ajout d'un solide au sein du stockage. Ce solide, moins onéreux que le fluide, permet de réduire le volume de ce dernier et donc le coût global du système. De plus, ces solides permettent de limiter les mouvements de convection au sein du stockage, mouvements qui ont tendance à déstabiliser la stratification thermique. Le choix du solide utilisé doit répondre à plusieurs critères, listés ci-dessous :

- Capacité de stockage égale ou supérieure au fluide ;
- Compatibilité avec le fluide ;
- Stabilité à la température maximale envisagée pour le stockage ;
- Faible toxicité ;
- Conditionnement disponible (billes, plaques) ;
- Facilité d'approvisionnement et coût.

En terme de remplissage de la cuve, plusieurs options ont été testées dans la littérature : simple ou double granulométrie, remplissage en vrac ou stockage structuré [80]. L'utilisation de deux ou plus diamètres de particule solide permet de réduire davantage la porosité du système, et donc le volume de fluide nécessaire. En contrepartie, les pertes de charge dans le système sont augmentées. L'utilisation d'un remplissage structuré, par exemple des briques, permet de s'affranchir du risque de rochet thermique, découlant de différences de dilatation thermique entre la cuve et le matériau de stockage. Les surfaces d'échange huile/solide sont par contre réduites par rapport à un remplissage en vrac, et impactent donc négativement les performances du système [80], [81].

Dans le cas d'un remplissage vrac, avec des particules solides, une attention particulière doit être portée au diamètre des particules. En effet, ce paramètre impactera directement les pertes de charge dans le système, et la surface d'échange fluide/solide. Un ratio couramment admis est de prendre un diamètre D_p tel que D_{int}/D_p soit supérieur à 40, afin de pouvoir négliger les effets de bord [82].

Matériaux utilisés dans les prototypes de stockage thermocline dual-media en huile thermique

Le Tableau 1 met en évidence une grande diversité de matériaux pour le stockage thermocline dual-media, aussi bien du côté des fluides caloporteurs que des solides. En ce qui concerne les fluides caloporteurs, chacun correspond à la gamme de température envisagée pour le stockage correspondant. La température maximale observée pour les systèmes de stockage en huile est cependant toujours inférieure à 300°C. Pourtant, certaines des huiles thermiques utilisées, des huiles synthétiques telles que la Jarytherm® DBT ou la Therminol® 66, sont garanties par leurs fournisseurs respectifs jusqu'à 350°C [83], [84]. La Figure 10 met donc en évidence un manque de données expérimentales dans cette gamme de température, 300-350°C, alors qu'une augmentation de la température est synonyme d'amélioration des performances du système.

Pour les matériaux solides, toutes les grandes familles ont été utilisées (métaux, verre, céramique, roches naturelles), même si la majorité des études privilégient les roches naturelles en raison de leur faible coût et large disponibilité. Afin de ne pas dégrader les performances du stockage, le solide introduit devra avoir une capacité de stockage égale ou supérieure à celle du fluide caloporteur. Une comparaison de cette propriété pour les matériaux utilisés par les pilotes du Tableau 1 est présentée dans le Tableau 3, lorsque les données étaient disponibles dans la littérature, pour les huiles utilisées puis les différents solides.

Tableau 3 : Capacités de stockage des huiles et solides utilisés dans les prototypes de stockage thermocline dual-media

Matériau	Référence	T_{froid} (°C)	T_{chaud} (°C)	ρ (kg.m⁻³)	C_p (J.kg⁻¹.K⁻¹)	ρC_p (MJ.m⁻³.K⁻¹)
Caloria® HT43	[64]	219	302	696	2690	1,87
Therminol® 55	[65]	110	180	788	2340	1,84
Hytherm® 500	[66]	230	250	700	2788	1,95
Calflo® HTF	[67]	20	240	796	2272	1,81
Shell® Thermia B	[68]	20	200	809	2205	1,78
Xceltherm® 600	[69]	30	130	815	2200	1,79
Therminol® 66	[70]	100	300	884	2198	1,94
Huile de colza	[74]	160	210	804	2471	1,99
Jarytherm® DBT	[73]	220	300	866	2350	2,04
Roches	[64]	219	302	2656	995	2,64
Roches	[67]	20	240	2801	745	2,09
Roches	[69]	30	130	2630	790	2,08
Roches	[70]	100	300	2500	900	2,25
Quartzite	[74]	160	210	2500	830	2,08
Fer	[65]	110	180	7200	565	4,07
Verre	[68]	20	200	2466	789	1,95
Alumine	[73]	220	300	3670	750	2,75

Pour les fluides caloporteurs, l'impact de la plage de température est visible d'une huile à l'autre, leur capacité variant de 1,78 à 2,04 MJ.m⁻³.K⁻¹. Cette hétérogénéité se retrouve aussi pour les matériaux solides, notamment dans le cas des roches, avec des valeurs entre 2,08 et 2,64 MJ.m⁻³.K⁻¹ : les écarts observés peuvent provenir de différences de composition, le type

de roches n'étant généralement pas précisé par les auteurs. Les capacités obtenues pour les roches restent cependant supérieures à celles des huiles thermiques, confirmant l'intérêt de remplacer ces fluides par un solide moins coûteux et tout aussi performant du point de vue stockage. En ce qui concerne les autres matériaux, le fer correspond à une capacité de stockage bien supérieure à celle des fluides, du fait d'une masse volumique très élevée. Cette masse volumique devra d'ailleurs être prise en considération lors du dimensionnement du stockage, et notamment des fondations, qui devront supporter cette masse supplémentaire. L'alumine est également intéressante, avec une capacité de stockage élevée. Cependant, le coût de ce matériau reste proche de celui des fluides caloporteurs, et le bénéfice économique du remplacement d'un fluide par ce solide est donc limité. Pour finir, le verre présente une capacité de stockage similaire à celle des huiles, et pourra donc avantageusement remplacer ce type de fluide. Ce matériau présente également l'avantage d'être inerte chimiquement, limitant ainsi les risques d'incompatibilité entre fluide et solide.

En effet, le fluide et le solide sont en contact direct dans la cuve de stockage, afin de maximiser les échanges. Ce contact peut néanmoins être néfaste au système, si une incompatibilité apparaît entre les matériaux. Afin de limiter ce risque, des études de compatibilité sont généralement réalisées en amont du développement du prototype de stockage. Certaines de ces études sont disponibles dans la littérature, et présentées dans le paragraphe suivant.

Etudes de compatibilité huile thermique / solide – Revue bibliographique

La première étude de compatibilité identifiée dans la littérature correspond au premier prototype de stockage thermocline dual-media en huile thermique, Solar One. Dans le cadre du projet, une première phase a été dédiée à la sélection et la caractérisation des matériaux de stockage. L'objectif pour les chercheurs était d'une part de valider les choix de design effectués, et d'autre part de collecter de premières données sur le taux de dégradation de l'huile et l'encrassement, afin de mieux anticiper la maintenance de la centrale. D'autres études de compatibilité huile/solide sont disponibles dans la littérature, souvent réalisées en amont du développement d'un prototype de stockage.

Le Tableau 4 recense les études de compatibilité issues de la littérature, avec l'objectif de mettre en évidence les protocoles de test utilisés, et éventuellement d'identifier une procédure « standard ».

Tableau 4 : Etudes de compatibilité huile/solide recensées dans la littérature

Référence	Solide	Fluide	Volume de fluide (L)	Température (°C)	Durée (h)	Méthode de chauffe	Mode	Inertage	Circulation du fluide	Compatibilité des matériaux ?
[64]	Roches, sable, acier au carbone et acier inoxydable	Caloria® HT43	< 0,5	288 302 316	6136 4157 2027	Chauffe-ballon électrique ou bain de sels fondus	Isotherme	Azote	Non	Oui
		Therminol® 55	< 0,5	288 302 316	1983 2153 2083					Non
		Therminol® 66	< 0,5	288 302 316 329 343	4121 4164 3017 4935 1984					Non
[85]	Quartzite et sable	Therminol® 66	0,12	250 350	500	-	Isotherme	Argon	Non	Oui
[72]	Quartzite	Huile de colza	1,5	210	720 1440 2160	Collier chauffant	Isotherme	Azote	Non	Oui
		Huile de soja / palme / jatropha	1,5	210	720					Oui
		Huile de colza	1,5	210	720					Oui
[86]	Laitier de sidérurgie	Syltherm® 800	0,02	400	500	Four	Isotherme	Argon	Non	Oui
[87]	Alumine / Cofalit® / Cendres volantes	Jarytherm® DBT	2,3	300 330	500	Résistance chauffante	Isotherme	Azote	Non	Oui à 300°C Non à 330°C

En termes de matériaux utilisés, il ressort du Tableau 4 les mêmes tendances que pour les prototypes de stockage thermocline : une majorité de roches naturelles, avec quelques tests s'étendant sur d'autres familles de matériaux, comme les céramiques ou les déchets vitrifiés.

L'utilisation d'huiles thermiques s'accompagne d'un risque d'oxydation lors d'un vieillissement sous air, et nécessite un inertage des cellules de test, réalisé à l'aide d'azote ou d'argon selon les études.

La méthode de chauffe utilisée varie d'un test à l'autre, et peut impacter les résultats de compatibilité. En effet, Hallet et Gervais ont mis en évidence lors de leurs études l'influence de cette méthode de chauffe sur la dégradation du fluide [64]. Deux appareils différents ont été utilisés : un chauffe-ballon électrique, et un bain de sels fondus. Dans le premier cas, le chauffe-ballon enveloppe uniquement la base du ballon de test : l'espace au-dessus de l'huile n'est pas en contact direct avec une paroi chauffée, et peut donc servir de zone de condensation, limitant le dégagement de composés légers, et la dégradation de l'huile. Avec l'utilisation d'un bain, c'est la totalité du ballon qui est maintenue en température, la zone de condensation étant alors absente : avec cette méthode de chauffe, la dégradation de l'huile est plus importante.

En ce qui concerne les conditions de test, le mode isotherme est utilisé, avec un contact direct entre le solide et le fluide immobile. La durée minimum observée pour ces isothermes est de 500h, durée qui doit permettre une première évaluation de la compatibilité des matériaux. Si ce mode isotherme présente l'avantage d'une facilité de mise en œuvre, par rapport à des tests de cyclage avec un fluide en mouvement, il reste éloigné du fonctionnement réel d'une installation thermocline. En effet, le stockage opérera le plus souvent de manière cyclique, les matériaux alternant des phases de charge à haute température, et de décharge à température plus basse.

Partant de cette constatation, la question de l'extrapolation des résultats obtenus en mode isotherme à un nombre de cycles de stockage peut se poser. Plusieurs auteurs ont réfléchi à cette transposition, et arrivent à des approches différentes. En se basant sur un cycle « type » de stockage obtenu sur leur prototype, Hallet et Gervais ont calculé le nombre d'heures passées à haute température par cycle. Sur une journée de fonctionnement de 24h, cette durée à haute température atteint 7,5h [64]. En utilisant cette valeur, une équivalence directe peut être réalisée avec les tests isothermes. Une autre approche, proposée par Fasquelle et al., consiste à considérer la durée totale du cycle [87]. Ainsi, une équivalence directe avec leurs essais en isotherme est obtenue en fixant le fonctionnement du stockage à 8h par jour.

Certaines tendances générales peuvent être dégagées du Tableau 4, notamment le mode d'étude utilisé. En effet, les études en isotherme semblent les plus courantes, et plus adaptées pour une pré-évaluation de la compatibilité des matériaux. Pour l'intégration d'un couple fluide/solide dans un prototype de stockage, il paraîtra par contre judicieux d'utiliser des tests en cyclage, ou au minimum des tests isothermes de longue durée.

En ce qui concerne les résultats de compatibilité, peu des combinaisons testées ont donné des résultats négatifs. Pour les incompatibilités relevées par Hallet et Gervais, deux phénomènes distincts sont à considérer. Pour l'huile Therminol® 55, l'incompatibilité provient du fluide, les températures de test choisies n'étant pas adaptées : en effet, le fournisseur de l'huile, Eastman, préconise une utilisation jusqu'à 290°C, avec une éventuelle extension jusqu'à 315°C [88]. Les

tests réalisés par les auteurs correspondent donc à la limite de fonctionnement de l'huile, d'où « l'incompatibilité » observée. Pour la Therminol® 66, les auteurs ont conclu à une incompatibilité du fait d'une dégradation accélérée de l'huile mise en présence des solides. Cette accélération s'est notamment manifestée par une évolution plus marquée de la viscosité. Dans ce cas, c'est la combinaison huile/solide étudiée qui n'est pas adaptée aux conditions de test. La conclusion est la même pour l'étude de Fasquelle et al. : à 300°C, les trois couples huile/solide testés ont donné des résultats prometteurs, mais une incompatibilité a été détectée à 330°C [87]. L'augmentation de température contribue donc à l'accélération de la dégradation du fluide causée par la présence des solides. Ainsi, les résultats de compatibilité présentés doivent toujours être analysés avec les conditions de test utilisées, car une modification de ces conditions pourrait conduire à une évolution de la compatibilité.

Dans tous les cas, pour conclure sur la compatibilité des matériaux, des analyses du fluide et/ou du solide doivent être réalisées. Ces analyses sont recensées dans les Tableau 5 et Tableau 6, pour respectivement l'huile et le solide.

Tableau 5 : Etudes de compatibilité issues de la littérature – Analyses sur le fluide

Référence	[64]	[85]	[72]	[86]	[87]
Variation de masse					
Couleur					
Indice d'acidité					
Teneur en eau					
Composition					
T _{éclair} (Point éclair)					
T _{stabilité thermique}					
ρ (masse volumique)					
C _p (chaleur spécifique)					
λ (conductivité thermique)					
μ (viscosité dynamique)					
ν (viscosité cinématique)					

Parmi les paramètres les plus utilisés dans le suivi du fluide, la composition revient dans toutes les études. Ce terme de « composition » englobe plusieurs types d'analyse, spectroscopie et chromatographie, dont l'objectif est à chaque fois de détecter une évolution dans la structure ou les molécules constitutives du fluide. Viennent ensuite les propriétés de transfert, majoritairement masse volumique et viscosité, et l'indice d'acidité. Le suivi de l'acidité est intéressant pour le travail avec des huiles thermiques, car il permet de détecter une oxydation du fluide. Le point éclair est également fréquemment suivi, comme indicateur de sécurité de l'installation. En effet, la température de point éclair correspond à la température à partir de laquelle les vapeurs produites par le fluide sont suffisantes pour s'enflammer au contact d'une source de chaleur, sous la forme d'un « flash » (la flamme produite ne se maintient pas dans le temps). Une diminution de cette température de point éclair indique donc une diminution de la sécurité de l'installation, le risque d'un départ d'incendie suite à une fuite étant augmenté.

Tableau 6 : Etudes de compatibilité issues de la littérature – Analyses sur le solide

Référence	Variation de masse	Couleur	Porosité	Microscopie à balayage	Diffraction rayons X	Résistance à la compression
[72]						
[86]						
[87]						

Pour les matériaux solides, peu d'analyses sont reportées : il s'agit d'une part de comparer les états de surface avant et après mise en contact, ce suivi pouvant être réalisé par microscopie et/ou diffraction à rayons X, et d'autre part de suivre la masse de solide, afin d'évaluer l'imprégnation par le fluide.

Etudes de compatibilité – Bilan

Plusieurs études de compatibilité ont été recensées dans la littérature. Les matériaux utilisés sont en accord avec ceux sélectionnés pour les prototypes de stockage thermocline dual-media, avec une majorité de roches naturelles pour la matrice solide.

Les études en isotherme, c'est-à-dire à température constante, semblent être la norme pour une première évaluation de la compatibilité des matériaux. Elles présentent plusieurs avantages comparés aux tests en cyclage, dont une facilité de mise en place et un coût souvent réduit. En termes de durée sur ces tests isothermes, un minimum de 500h semble être communément accepté par les auteurs.

Afin de conclure sur la compatibilité des matériaux, des analyses sont réalisées sur le fluide et le solide. Pour le fluide, un suivi de la composition est favorisé. Pour le solide, ce sont davantage des techniques de suivi de surface (microscopie notamment) qui sont sélectionnées.

Seules quelques-unes des combinaisons testées n'ont pas été concluantes, l'incompatibilité se traduisant par une accélération de la dégradation de l'huile mise en présence des solides.

I.D.5. Modélisation du stockage thermocline dual-media

Dans cette partie, il s'agit de considérer la modélisation du stockage thermocline dual-media en général, en ne tenant pas compte des matériaux utilisés (huile ou sels fondus), afin d'avoir un aperçu global des hypothèses utilisées par les auteurs pour l'étude numérique de cette technologie. De plus, la majorité des modèles proposés dans la littérature sont validés sur un prototype expérimental en sels fondus, présenté par Pacheco et al. [19].

Modèles monodimensionnels à deux phases

Le premier des modèles développés, dont de nombreux auteurs se sont inspirés, est le modèle proposé par Schumann en 1929 [89]. Il s'agit d'un modèle monodimensionnel dit « à deux phases », car il comprend une équation pour le fluide et une pour le solide :

$$\text{- côté fluide :} \quad \varepsilon \rho_f C_{p,f} \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) = h_v (T_s - T_f) \quad (\text{I.13})$$

- côté solide :

$$(1 - \varepsilon)\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_v(T_f - T_s) \quad (I.14)$$

Afin d'obtenir ces équations, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été faites par l'auteur :

- les transferts par conduction dans le fluide, ou entre particules solides, sont négligeables devant les transferts par convection ;
- les propriétés du fluide et du solide sont indépendantes de la température ;
- les particules solides sont « thermiquement minces », c'est-à-dire suffisamment petites, ou possédant une conductivité thermique suffisamment élevée, pour être considérées uniformes en température à tout instant ;
- les pertes thermiques vers l'extérieur ne sont pas considérées.

En s'inspirant de ce premier modèle, et en prenant en compte ou non les hypothèses proposées, plusieurs travaux arrivent à des équations similaires à celles de Schumann. La forme la plus générale pour ce modèle monodimensionnel à deux phases, en conservant l'hypothèse que le solide est « thermiquement mince », est la suivante [90] :

- côté fluide :

$$\varepsilon\rho_f C_{p,f} \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) = h_v(T_s - T_f) + \lambda_{eff,f} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} + U_{global} \frac{A_{ech}}{V} (T_f - T_{ext}) \quad (I.15)$$

- côté solide :

$$(1 - \varepsilon)\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_v(T_f - T_s) + \lambda_{eff,s} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \quad (I.16)$$

Cette hypothèse de « thermiquement mince » peut être liée à un nombre adimensionnel, le nombre de Biot. Il correspond au ratio entre les transferts thermiques en surface d'une particule solide, un phénomène convectif représenté par le coefficient d'échange h , et les transferts à l'intérieur de cette particule, phénomène conductif lié à la conductivité thermique λ_s du solide. Le nombre de Biot s'exprime selon la formule :

$$Bi = \frac{hL_c}{\lambda_s} \quad (I.17)$$

L_c correspond à la longueur caractéristique du solide, soit le ratio entre son volume et sa surface extérieure. Un faible nombre de Biot sera obtenu dans des cas où les échanges par convection sont faibles devant les phénomènes de diffusion intra-particulaires : ainsi, une particule de faible diamètre, et/ou de conductivité thermique élevée, correspondra à un nombre de Biot très inférieur à 1. Le seuil généralement admis pour la validité de l'hypothèse « thermiquement mince » est $Bi < 0,1$. Il est néanmoins possible d'étendre cette hypothèse à des particules de plus grand diamètre, sous réserve d'introduire une correction dans le terme d'échange convectif, tel que proposé par Xu et al. [91].

Lorsque la condition sur le nombre de Biot ne peut être vérifiée, notamment dans le cas de particules de large diamètre ou de faible conductivité thermique, les auteurs doivent modéliser le gradient thermique existant dans chaque particule de solide. Plusieurs approches ont été

développées. La première, issue des travaux de Handley et al. [92], se base sur l'hypothèse que les particules sont sphériques, de diamètre R_p .

Les équations deviennent alors :

- côté fluide :

$$\begin{aligned} \varepsilon \rho_f C_{p,f} \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) \\ = h_v (T_s(r_s = R_p) - T_f) + \lambda_{eff,f} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} + U_{global} \frac{A_{ech}}{V} (T_f - T_{ext}) \end{aligned} \quad (I.18)$$

- côté solide :

$$\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial r_s^2} + \frac{2}{r_s} \frac{\partial T_s}{\partial r_s} \right) \quad (I.19)$$

Modèles à une ou trois phases

Tous les modèles présentés jusqu'ici comportaient deux phases, une pour le fluide et une pour le solide. Des auteurs ont cependant développé des modèles plus complets, à trois phases, afin de prendre en compte la contribution de la paroi dans le stockage [72]. L'importance de cette contribution est notamment visible sur la modélisation de cuves de taille réduite, pour lesquelles la masse de paroi n'est pas négligeable devant le lit de solide. La prise en compte de la paroi ajoute donc une troisième équation, dans laquelle l'échange convectif avec le fluide, l'échange avec l'extérieur et la conduction sont représentés [90]. Une approche simplifiée, également présentée dans la littérature, consiste à corriger les propriétés du solide afin d'y intégrer la capacité de stockage de la paroi [70].

Si des modèles plus complexes ont découlé des premières équations de Schumann, plusieurs simplifications ont également été proposées : les modèles à une phase [93], et les modèles à perturbation. Les modèles à une phase sont particulièrement adaptés à la modélisation d'un stockage thermocline utilisant un fluide caloporteur gazeux, pour lequel la capacité de stockage du fluide est négligeable devant celle du solide [90]. Cette différence permet de négliger l'énergie interne du fluide, et d'aboutir à l'équation unique suivante en combinant les équations de Schumann fluide et solide :

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \rho_f C_{p,f} U \frac{\partial T}{\partial z} = \left[\lambda + \frac{(\varepsilon \rho_f C_{p,f} U)^2}{h_v} \right] \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (I.20)$$

Les modèles à perturbation, initialement appliqués par Votyakov et al. au stockage dans un lit de particules [94], utilisent le faible écart de température existant entre le fluide et le solide. La température du solide devient alors une perturbation de celle du fluide, pouvant s'exprimer sous la forme $T_s = T_f + \delta T$. Le modèle à deux phases peut ainsi être ramené à une seule équation, côté fluide. Il s'agit d'une solution intermédiaire, à la résolution plus aisée qu'un modèle à deux phases, et plus complète que le modèle à une phase présenté précédemment.

Les modèles listés dans les paragraphes précédents utilisent tous l'hypothèse d'un comportement monodimensionnel du stockage. Ceci est cohérent avec les quelques retours

expérimentaux présentés dans la littérature, qui s'accordent sur une homogénéité radiale de température, donc un écoulement piston dans la cuve. Certains auteurs ont cependant développé des modèles à deux voire trois dimensions, dans le but d'étudier certains paramètres non accessibles dans les modèles monodimensionnels. Il s'agit par exemple de rendre compte d'une distribution radiale de porosité dans le stockage, des effets d'entrée au niveau des distributeurs, ou de la conduction entre particules solides. Ces modèles plus complexes sont généralement résolus au travers d'outils CFD, tels que ANSYS Fluent® ou ANSYS CFX®, et sont donc plus gourmands en temps et ressources de calcul. Ils permettent cependant aux auteurs d'approcher plus finement le comportement du stockage thermocline dual-media [79], [95], [96].

Modélisation du stockage thermocline dual-media – Quelques exemples

Afin de mieux englober la diversité de modèles présente dans la littérature, une compilation non exhaustive de publications est réalisée dans le Tableau 7. Il s'agit ici de se focaliser sur les travaux portant sur des stockages thermocline dual-media utilisant un liquide caloporteur, pour essayer ainsi de mettre en évidence un modèle « type », adapté à la modélisation de cette technologie, et les corrélations associées, notamment pour le coefficient d'échange convectif fluide/solide.

Tableau 7 : Modèles proposés dans la littérature pour l'étude du stockage thermocline dual-media basé sur un liquide

Référence	Phases	Dimensions	Conduction	Gradient thermique dans le solide	Propriétés du fluide	Propriétés du solide	Pertes thermiques	Coefficient d'échange convectif
[99]	2	2	Oui pour le fluide	Non	Fonctions de la température	Constantes	Non	Corrélation issue de [97]
[77]	2	1	Non	Non	Constantes	Constantes	Non	Corrélation issue de [98]
[95]	3	2	Oui	Non	Fonctions de la température	Constantes	Non	Corrélation issue de [97]
[93]	1	1	Oui	Non	Constantes	Constantes	Oui	-
[70]	2	1	Oui	Non	Fonctions de la température	Constantes	Oui	Corrélation issue de [97]
[100]	2	1	Oui pour le fluide	Non	Fonctions de la température	Constantes	Non	Corrélation issue de [97]
[101]	2	1	Non	Non	Fonctions de la température	Constantes	Oui	Corrélation issue de [97]
[74]	1 3	1	Oui	Non	Fonctions de la température	Constantes	Oui	Corrélation issue de [97]
[73]	3	1	Oui	Non	Fonctions de la température	Constantes	Oui	Corrélation issue de [97]
[96]	3	2	Oui pour le fluide	Non	Fonctions de la température	Constantes	Non	Corrélation issue de [97]
[79]	2	3	Oui	Non	Fonctions de la température	Constantes	Oui	Corrélation issue de [97]
[90]	1 2 3	1	Oui	Non	Fonctions de la température	Fonctions de la température	Oui	Corrélation issue de [97]

Certaines tendances peuvent être extraites du Tableau 7, notamment sur la forme que prennent la majorité des modèles de stockage thermocline dual-media : deux phases et une dimension. En effet, l'existence d'un écoulement piston, vérifiée par plusieurs auteurs sur leurs installations expérimentales, permet de simplifier le problème à une seule dimension représentative du stockage. La conservation de deux phases retranscrit les écarts de température qui peuvent exister entre le fluide et le solide, l'échange n'étant pas parfait.

En termes de phénomènes pris en compte, aucun des auteurs cités dans le Tableau 7 ne considère le gradient thermique à l'intérieur des particules solides : les diamètres utilisés sont généralement suffisamment faibles pour que les particules soient considérées thermiquement minces (nombre de Biot inférieur à 0,1). La conduction est par contre souvent intégrée, notamment dans l'équation côté fluide. Si ce phénomène est négligeable devant les échanges convectifs lorsque le fluide est en mouvement, il devient essentiel pour une modélisation correcte des périodes de standby, ou du comportement à faible débit [90]. De plus, l'utilisation d'une conductivité thermique effective, dépendant à la fois des propriétés du fluide et du solide, permet d'intégrer la contribution du solide dans l'équation fluide. Le dernier phénomène thermique, les pertes vers l'extérieur, n'est pas régulièrement intégré aux modèles. Hoffmann et al. [74] ont souligné l'importance de ce paramètre pour des stockages de taille réduite, pour lesquels le ratio aire d'échange/volume est élevé. À l'inverse, pour des cuves de taille industrielle, l'influence des pertes thermiques sur le comportement global du stockage devient négligeable : c'est notamment le cas pour le démonstrateur développé par Pacheco et al. [19], dont les données expérimentales servent à la validation de la plupart des modèles regroupés dans le Tableau 7. Ainsi, les travaux prenant en compte les pertes thermiques vers l'extérieur sont généralement accompagnés de validations sur des stockages de plus petite taille, comme les pilotes du CEA [70] ou du laboratoire PROMES [73], [74]. En ce qui concerne les propriétés des matériaux de stockage, la majorité des auteurs s'accordent sur des propriétés variables côté fluide, et constantes pour les solides.

Pour finir, la corrélation la plus fréquemment choisie pour le coefficient d'échange convectif est issue des travaux de Wakao et Kagei [97], et s'exprime selon l'équation suivante :

$$h_v = \frac{6(1 - \varepsilon)\lambda_f(2 + 1,1Re^{0,6}Pr^{1/3})}{D_p^2} \quad (I.21)$$

Pour obtenir cette expression, les auteurs ont corrélé onze jeux de données expérimentales, publiés dans des études précédentes, qui couvrent une gamme de nombres de Reynolds s'étendant de 15 à 8500. La majorité de ces études se focalisaient sur le transfert de chaleur au niveau d'une sphère, dans un flux d'air. Cette configuration est éloignée de celle rencontrée dans des stockages thermocline liquide, mais cette corrélation donne pourtant des résultats concluants dans les différents modèles publiés. Elle a notamment été sélectionnée par Xu et al. [95], suite à une étude de sensibilité comparant plusieurs expressions du coefficient d'échange convectif.

La majorité des auteurs ayant développé des modèles de stockage thermocline les ont utilisés, après validation sur des données de la littérature, pour conduire des études paramétriques et

ainsi identifier les paramètres influençant le comportement du système. Les études recensées dans le Tableau 7 sont en accord sur les influences suivantes :

- un diamètre de particule faible permet d'augmenter la surface d'échange fluide/solide, améliorant ainsi le transfert thermique et donc les performances du stockage. Ce résultat rejoint les observations expérimentales formulées par J.F. Hoffmann [72] ;

- pour un volume de stockage donné, et une isolation thermique adaptée afin de s'affranchir des pertes thermiques, il est plus favorable d'augmenter la hauteur et réduire le diamètre, ce qui réduit l'épaisseur relative de la zone de gradient. La maximisation de la hauteur est cependant limitée par des contraintes mécaniques, qui préconisent des ratios hauteur/diamètre proches de 1 [63], [102] ;

- un optimum est identifié pour la porosité du solide [77], [78]. L'existence de cet optimum s'explique par les matériaux de stockage utilisés dans les modèles : des sels fondus et des roches, dont la capacité de stockage est inférieure à celle des sels. Ainsi, une augmentation de la porosité entraîne une augmentation de la capacité de stockage, et donc une amélioration des performances. Cependant, un critère économique doit être pris en compte, les roches étant bien moins coûteuses que le fluide, d'où l'existence de cet optimum. Dans le cas d'un système huile/solide, cette évolution des performances avec la porosité sera différente, la capacité du fluide étant inférieure à celle du solide ;

- quelques études se penchent sur le comportement en cyclage, et concluent toutes qu'il est bénéfique pour les performances d'extraire la thermocline de la cuve [90], [101]. La stabilisation du cyclage est d'autant plus rapide qu'une large part du gradient est sortie du stockage. Cette constatation est notamment mise en évidence par les travaux de T. Esence, dans lesquels les profils de température stabilisés obtenus pour différentes conditions de pilotage sont comparés. La Figure 12 reprend ces profils de température, pour quatre conditions différentes de pilotage. Le pilotage du stockage est défini par les températures de fin de charge et fin de décharge, elles-mêmes calculées par rapport à un écart, un ΔT , aux températures haute et basse. Ici, quatre cycles sont représentés. Le premier, en bleu, correspond au cycle le plus « contraint », car les écarts de température tolérés en fin de charge et décharge sont faibles ($\Delta T^*=0,1$). Le gradient thermique est très peu extrait du stockage, et constitue l'essentiel des profils de température stabilisés : aucun palier, chaud ou froid, n'a le temps de se développer. Les performances avec ce type de pilotage seront donc faibles, la température de décharge diminuant très rapidement avec l'extraction du gradient thermique. À l'inverse, le cycle le moins contraint ($\Delta T^*=0,6$), en violet, permet l'établissement de paliers à haute et basse température, synonymes de performance du système de stockage. Pour ce pilotage, l'épaisseur relative du gradient thermique est faible, ce qui permet de maximiser le volume utile du stockage.

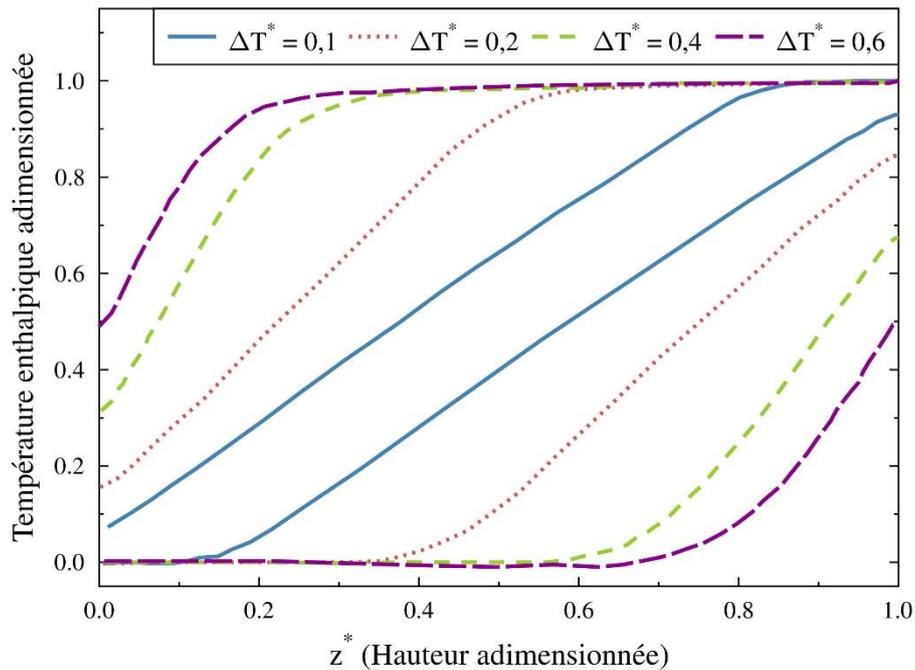


Figure 12 : Influence des conditions de pilotage sur les profils de température stabilisés, figure adaptée de [90]

L'influence de certains paramètres demeure cependant un point de désaccord entre les auteurs, comme l'avait déjà souligné J.F. Hoffmann dans son travail de thèse [72]. C'est notamment le cas pour l'impact de la vitesse de circulation du fluide dans le stockage. En effet, trois résultats différents sont obtenus par les études réalisées :

- l'augmentation de la vitesse correspond à une diminution des performances [96], [99], [103] ;
- la vitesse n'a pas d'impact sur le comportement du stockage [78] ;
- la vitesse présente un optimum pour lequel les performances sont maximisées [79], [90], [104].

La mise en évidence d'un optimum est réalisée en prenant en compte tous les phénomènes présents au niveau de la cuve de stockage, soient les transferts par convection, conduction, et les pertes vers l'extérieur. Une faible vitesse favorise les pertes thermiques et la conduction, et tend à réduire l'énergie utile présente dans le stockage. À l'inverse, lors d'une augmentation de vitesse, deux autres phénomènes sont mis en compétition : l'augmentation du coefficient d'échange d'une part, et la réduction du temps d'échange d'autre part. Le coefficient d'échange est lié à la vitesse au travers du nombre de Reynolds, élevé à une certaine puissance (0,6 par exemple pour la corrélation (I.21)), alors que le temps γ est directement proportionnel : le coefficient d'échange augmente moins rapidement que le temps de séjour ne décroît, et à un certain point ne parvient plus à contrebalancer la réduction du temps d'échange. Les performances de stockage sont alors dégradées.

En considérant ces phénomènes, il apparaît que les modèles concluant à une dégradation des performances avec l'augmentation de vitesse ne prennent pas en compte les pertes thermiques : ils ne voient donc que l'effet de la réduction du temps de séjour. Les mêmes auteurs, dans un

autre papier, considèrent d'ailleurs ces pertes thermiques, et aboutissent aux conclusions inverses, soit une augmentation des performances avec celle de la vitesse [105].

En ce qui concerne les auteurs aboutissant à la deuxième conclusion, l'absence d'influence de la vitesse, la gamme de valeurs modélisées est vraisemblablement trop limitée pour sortir de la zone d'optimum, notamment du fait que le stockage modélisé est de taille industrielle, avec une influence des pertes thermiques d'autant diminuée.

Les résultats les plus cohérents semblent donc être ceux identifiant un optimum de vitesse, car ils prennent en compte tous les phénomènes thermiques impliqués dans le stockage.

Modélisation du stockage thermocline dual-media – Bilan

Les études numériques du stockage thermocline dual-media sont plus nombreuses dans la littérature que les prototypes expérimentaux, et ont permis aux auteurs d'approfondir la compréhension des phénomènes de stockage, et de l'influence de certains paramètres sur les performances. La norme identifiée pour le modèle de stockage semble être monodimensionnel à deux phases. La présence de deux phases permet de conserver le terme d'échange convectif fluide/solide et donc de considérer que cet échange n'est pas idéal, et contribue à un épaississement de la zone de gradient thermique. La conduction dans le fluide est généralement incluse, et prend toute son importance pour la simulation des périodes de standby. C'est également le cas des pertes thermiques, qui doivent être prises en compte pour une modélisation représentative des stockages de taille réduite. En termes de validation de ces modèles, la majorité des auteurs se réfèrent aux données publiées par Pacheco et al. [19] ou éventuellement à celles collectées sur le démonstrateur du projet Solar One [106].

Dans tous les cas, une validation supplémentaire du modèle peut être effectuée au travers d'une étude paramétrique, qui permet de vérifier que les prédictions numériques sont cohérentes : les auteurs s'accordent sur l'amélioration des performances au travers d'un diamètre de particule faible et d'une hauteur élevée.

I.E. Apports de la thèse

Comme ont pu l'illustrer les retours d'expérience sur le stockage thermocline dual-media en huile thermique, de nombreuses configurations ont été testées, chacune étant spécifiquement définie pour une application, ou l'étude d'un ou plusieurs paramètres. Ainsi, la conception d'un stockage thermocline « standardisé », pouvant couvrir une large gamme d'utilisations et de températures, est complexe. Le projet Therm'Stock vise néanmoins l'atteinte de cet objectif, qui passe dans un premier temps par le choix des matériaux à utiliser.

La thèse présentée ici s'est focalisée sur cette problématique, avec la réalisation d'études de compatibilité et de vieillissement sur plusieurs combinaisons de solides et huiles thermiques. Il s'agit d'une part de sélectionner des matériaux pouvant fonctionner aux températures envisagées pour la cuve de stockage (température haute entre 300 et 350°C), et d'autre part de vérifier leur comportement sur la durée de vie du système, afin d'en garantir les performances. Le travail a donc porté dans un premier temps sur l'identification d'huiles thermiques commerciales et compatibles avec les gammes de température visées, et leur caractérisation.

Plusieurs méthodes ont été utilisées, parmi lesquelles la calorimétrie différentielle à balayage et la chromatographie phase gaz. Ces huiles ont ensuite été évaluées d'une part sur leur vieillissement thermique, et d'autre part sur leur compatibilité avec des matériaux solides, afin d'identifier la combinaison huile/solide la plus pertinente dans le cadre du projet. L'impact de la nature du solide sur le vieillissement de l'huile a ainsi pu être mis en évidence, à travers la sélection de matériaux issus de familles différentes (verres, métaux, roches). En complément, plusieurs paramètres d'influence sur le vieillissement, tels que la température, la durée de test ou le mode de test (isotherme ou cyclage), ont été considérés.

Suite à cette étude à l'échelle matériaux, et dans une optique d'élargissement du travail réalisé au laboratoire, un modèle de stockage thermocline monodimensionnel a été développé. Il a été validé sur des données issues de la littérature, mais également sur plusieurs essais conduits sur l'installation pilote développée par Bertin Technologies dans le cadre du projet Therm'Stock. Ces études ont permis de valider la capacité du modèle à simuler différents modes de fonctionnement d'un système thermocline, pour différents volumes de stockage, et d'évaluer l'influence du choix des matériaux sur les performances du système.

Chapitre II - Sélection des huiles thermiques et caractérisations

Ce chapitre permet une présentation des huiles thermiques qui ont été investiguées au cours de la thèse, et les moyens de caractérisation mis en place pour les comparer et suivre leur vieillissement au cours du temps. Dans une première partie, une sélection sur la base des données « fournisseur » disponibles est réalisée, puis validée par les caractérisations en laboratoire. Ces caractérisations portent sur la composition de l'huile, la chaleur spécifique, la masse volumique et la viscosité dynamique. Pour chacune, les protocoles de mesure utilisés sont détaillés et validés sur les données de la littérature. Une description du banc d'essai utilisé lors des tests de vieillissement est également fournie à la fin de ce chapitre.

II.A. Paramètres d'intérêt pour la sélection

Le système investigué dans le cadre du projet Therm'Stock est un stockage thermocline dual-media basé sur de l'huile thermique. Comme illustré au chapitre I, quelques pilotes et démonstrateurs utilisant cette technologie ont été construits et testés, chacun utilisant une combinaison de matériaux fluide/solide lui étant propre, et adaptée à la gamme de température visée. Le choix de l'huile est donc crucial, et doit être réalisé en prenant en compte des critères généraux propres aux systèmes de stockage, et ceux spécifiques au projet Therm'Stock. Ces critères de sélection sont listés ci-dessous :

- Les températures d'utilisation, l'objectif pour Therm'Stock étant d'atteindre 350°C ;
- Les performances de stockage, avec notamment la capacité de stockage, liée aux propriétés de l'huile (chaleur spécifique et masse volumique) et l'efficacité du transfert huile/solide, notamment dépendante de la conductivité thermique ;
- La viscosité, liée au dimensionnement de l'installation ;
- La sécurité lors du fonctionnement, évaluée au travers des températures de point éclair et d'auto-inflammation ;
- La pression de vapeur saturante, une limite étant fixée à 6 bars par le projet afin de se maintenir dans des épaisseurs de paroi acceptables pour la cuve.

Les facteurs de coût et de disponibilité en larges volumes n'ont pas été abordés à ce niveau de la sélection, l'objectif dans un premier temps étant d'identifier plusieurs fluides prometteurs pour la gamme de température visée.

La sélection des huiles se base ici uniquement sur les données « fournisseur » disponibles sur internet. Ainsi, seuls des fluides déjà distribués au niveau commercial ont été considérés pour le système de stockage, en accord avec l'objectif de développement à court terme. Une vingtaine d'huiles ont ainsi été évaluées, suite à une première sélection effectuée en amont pour se limiter aux fluides résistant à des températures de l'ordre de 340-350°C, conformément aux objectifs du projet Therm'Stock.

Certains critères de sélection pour la vingtaine d'huiles considérées sont rassemblés dans les Tableau 8 et Tableau 9. Pour faciliter la lecture, les huiles sont classées par ordre alphabétique.

Les données « fournisseur » n'étant pas toujours détaillées aux températures choisies dans le tableau, certaines propriétés ont été recalculées, par interpolation et/ou extrapolation : ces résultats sont encadrés en noir.

En ce qui concerne la mesure de point éclair, deux méthodes sont utilisées par les fournisseurs : le vase clos (Pensky-Martens) ou le vase ouvert (Cleveland). La mesure en vase clos donne en général des mesures plus fiables, du fait que les vapeurs formées ne s'évaporent pas pendant l'essai, contrairement au vase ouvert, d'où l'importance de préciser le protocole choisi pour la comparaison des différents fluides.

Tableau 8 : Comparaison des huiles disponibles commercialement, fonctionnant jusqu'à la température de 340-350°C

Huile	Diphyl® KT	Diphyl® THT	Dowtherm® G	Dowtherm® RP	Duratherm® HF	Dynalene® HT	Dynalene® MT	Helisol®	Jarytherm® BT06	Jarytherm® DBT
Références	[107]	[107]	[108]	[108]	[109]	[110]	[111]	[112], [113]	[114]	[114]
T_{min} (°C)	- 45	0	- 6	- 20	- 9	20	0	- 40	- 40	0
T_{max} cœur (°C)	350	345	360	350	338	350	350	430	350	350
T_{max} film (°C)	370	370	-	375	360	380	360	471	370	370
T_{Point éclair} (°C)	146 (-)	190 (-)	137 (ouvert)	194 (fermé)	276 (ouvert)	200 (fermé)	160 (-)	120 (fermé)	144 (ouvert)	212 (fermé)
T_{Auto-inflammation} (°C)	490	380	432	385	393	450	410	367	459	500
μ_{20°C} (mPa.s)	5,96	102	12,7	42,8	367	49,0	23,3	3,56	5,95	52,3
ρ_{200°C} (kg.m⁻³)	870	887	907	901	800	915	825	747	878	911
C_{p,200°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,12	2,15	2,18	2,16	2,16	2,22	2,16	2,05	2,14	2,16
ρC_{p,200°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,84	1,91	1,98	1,94	1,73	2,03	1,78	1,53	1,88	1,97
ρ_{300°C} (kg.m⁻³)	780	822	830	825	763	844	752	653	805	836
C_{p,300°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,42	2,51	2,52	2,45	2,34	2,59	2,23	2,22	2,43	2,48
ρC_{p,300°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,89	2,06	2,09	2,03	1,79	2,19	1,68	1,45	1,96	2,07
μ_{300°C} (mPa.s)	0,26	0,47	0,30	0,40	0,64	0,39	0,24	0,20	0,32	0,37
λ_{300°C} (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,091	0,102	0,094	0,095	0,144	0,094	0,107	-	0,095	0,105
ρ_{350°C} (kg.m⁻³)	732	790	791	785	-	808	-	606	769	799
C_{p,350°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,56	2,67	2,7	2,60	-	2,78	-	2,31	2,58	2,64
ρC_{p,350°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,87	2,11	2,14	2,04	-	2,25	-	1,40	1,98	2,11
μ_{350°C} (mPa.s)	0,21	0,41	0,21	0,31	-	0,29	-	0,14	0,25	0,30
P_{vap} 350°C (bar)	< 4	< 1	< 4	< 1	-	< 1	< 2	< 10	< 4	< 1
λ_{350°C} (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,083	0,101	0,088	0,089	-	0,087	-	-	0,089	0,101

(ouvert) : Température de point éclair mesurée avec la méthode du vase ouvert / (fermé) : température de point éclair mesurée avec la méthode du vase clos

Tableau 9 : Comparaison des huiles disponibles commercialement, fonctionnant jusqu'à la température de 340-350°C (suite)

Huile	Marlotherm® LH	Marlotherm® SH	Paratherm® HR	Paratherm® HT	Syltherm® 800	Therminol® 66	Therminol® 68	Therminol® 72	Therminol® VP1	Xceltherm® SST
Références	[115]	[115]	[116]	[117]	[118]	[119]	[120]	[121]	[122]	[123]
T_{min} (°C)	- 30	- 5	26	51	- 40	- 3	- 26	- 14	12	- 10
T_{max} cœur (°C)	360	350	357	357	400	345	360	380	400	370
T_{max} film (°C)	-	380	371	374	427	375	390	400	430	399
T_{Point éclair} (°C)	137 (fermé)	212 (fermé)	149 (fermé)	180 (fermé)	160 (fermé)	170 (fermé)	155 (fermé)	132 (ouvert)	110 (fermé)	164 (fermé)
T_{Auto-inflammation} (°C)	-	500	415	374	385	374	-	585	-	415
μ_{20°C} (mPa.s)	3,98	49,1	27,0	42,0	10,0	123	35,7	13,5	4,29	25,0
ρ_{200°C} (kg.m⁻³)	856	915	824	892	773	885	898	916	913	763
C_{p,200°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,22	2,22	2,34	2,22	1,92	2,20	2,20	2,04	2,05	2,34
ρC_{p,200°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,90	2,03	1,93	1,98	1,48	1,94	1,98	1,87	1,87	1,78
ρ_{300°C} (kg.m⁻³)	766	844	741	810	671	809	826	825	817	656
C_{p,300°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,55	2,59	2,57	2,49	2,09	2,57	2,53	2,31	2,31	2,56
ρC_{p,300°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,95	2,19	1,91	2,02	1,40	2,08	2,09	1,91	1,89	1,68
μ_{300°C} (mPa.s)	0,23	0,38	0,28	0,43	0,47	0,41	0,34	0,23	0,22	0,29
λ_{300°C} (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,099	0,094	0,095	0,091	0,082	0,095	0,101	0,106	0,096	0,088
ρ_{350°C} (kg.m⁻³)	715	808	701	764	612	766	790	780	761	603
C_{p,350°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,72	2,78	2,69	2,63	2,17	2,77	2,69	2,45	2,45	2,67
ρC_{p,350°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,94	2,25	1,88	2,01	1,33	2,12	2,12	1,91	1,87	1,61
μ_{350°C} (mPa.s)	0,19	0,27	0,19	0,34	0,33	0,32	0,25	0,17	0,18	0,21
P_{vap 350°C} (bar)	< 5	< 1	< 2	< 1	< 9	< 1	< 3	< 4	< 6	< 2
λ_{350°C} (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,094	0,087	0,091	0,086	0,073	0,088	0,097	0,100	0,086	0,083

(ouvert) : Température de point éclair mesurée avec la méthode du vase ouvert / (fermé) : température de point éclair mesurée avec la méthode du vase clos

Un premier tri dans les huiles sélectionnées est effectué en considérant les pressions de vapeur à 350°C : pour trois des fluides, signalés sur fond rouge, cette pression est supérieure à la limite de 6 bars fixée par le projet Therm'Stock.

Pour différencier les huiles restantes, les capacités de stockage (produit de la masse volumique et de la chaleur spécifique, exprimées en MJ.m⁻³.K⁻¹ et surlignées en bleu dans les Tableau 8 et Tableau 9 sont comparées à différentes températures (200, 300 et 350°C). La température d'auto-inflammation, indicateur de sécurité pour le fonctionnement du système, est également considérée : cette température correspond à la température à partir de laquelle le fluide peut s'enflammer spontanément, sans source d'ignition. Les comparaisons de ces quatre paramètres d'intérêt sont présentées dans le Tableau 10. Pour chacun, les valeurs sont classées de la plus faible à la plus élevée, et permettent ainsi de mettre en évidence les huiles les plus prometteuses, surlignées en vert.

Tableau 10 : Classement des 17 fluides sélectionnés selon leur capacité de stockage et leur température d'auto-inflammation

Capacité de stockage à 200°C (MJ.m ⁻³ .K ⁻¹)		Capacité de stockage à 300°C (MJ.m ⁻³ .K ⁻¹)		Capacité de stockage à 350°C (MJ.m ⁻³ .K ⁻¹)		Température d'auto-inflammation (°C)	
Duratherm® HF	1,73	Dynalene® MT	1,68	Xceltherm® SST	1,61	Paratherm® HT	374
Dynalene® MT	1,78	Xceltherm® SST	1,68	Diphyl® KT	1,87	Therminol® 66	374
Xceltherm® SST	1,78	Duratherm® HF	1,79	Paratherm® HR	1,88	Diphyl® THT	380
Diphyl® KT	1,84	Diphyl® KT	1,89	Therminol® 72	1,91	Dowtherm® RP	385
Therminol® 72	1,87	Therminol® 72	1,91	Marlotherm® LH	1,94	Duratherm® HF	393
Jarytherm® BT06	1,88	Paratherm® HR	1,91	Jarytherm® BT06	1,98	Dynalene® MT	410
Marlotherm® LH	1,90	Marlotherm® LH	1,95	Paratherm® HT	2,01	Paratherm® HR	415
Diphyl® THT	1,91	Jarytherm® BT06	1,96	Dowtherm® RP	2,04	Xceltherm® SST	415
Paratherm® HR	1,93	Paratherm® HT	2,02	Diphyl® THT	2,11	Dowtherm® G	432
Dowtherm® RP	1,94	Dowtherm® RP	2,03	Jarytherm® DBT	2,11	Dynalene® HT	450
Therminol® 66	1,94	Diphyl® THT	2,06	Therminol® 66	2,12	Jarytherm® BT06	459
Jarytherm® DBT	1,97	Jarytherm® DBT	2,07	Therminol® 68	2,12	Diphyl® KT	490
Paratherm® HT	1,98	Therminol® 66	2,08	Dowtherm® G	2,14	Jarytherm® DBT	500
Dowtherm® G	1,98	Therminol® 68	2,09	Dynalene® HT	2,25	Marlotherm® SH	500
Therminol® 68	1,98	Dowtherm® G	2,09	Marlotherm® SH	2,25	Therminol® 72	585
Dynalene® HT	2,03	Marlotherm® SH	2,19	Duratherm® HF	-	Marlotherm® LH	-
Marlotherm® SH	2,03	Dynalene® HT	2,19	Dynalene® MT	-	Therminol® 68	-

Il ressort de la comparaison sur les capacités de stockage sept huiles, proposées par différents fournisseurs : Diphyl® THT (LANXESS), Dowtherm® G (Dow Chemical), Dynalene® HT (Dynalene), Jarytherm® DBT (ARKEMA), Marlotherm® SH (Sasol) et Therminol® 66 et 68 (Eastman). Sur ces sept fluides identifiés, un avantage apparaît pour les huiles Jarytherm® et Marlotherm®, leur température d'auto-inflammation étant largement supérieure à la plage de fonctionnement envisagée pour le système de stockage. Les résultats très proches obtenus pour

ces deux huiles sont cohérents avec leurs compositions similaires. De même, les huiles Therminol® 66 et Diphyl® THT contiennent toutes deux un mélange de terphényles hydrogénés et de terphényles. L'huile Dynalene® HT, bien que sa composition ne soit pas précisée dans la fiche de sécurité, présente également des propriétés très similaires à celles des huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH : elle est donc retirée de la sélection, afin d'éviter une redondance dans les essais, du fait de l'utilisation de trois huiles aux compositions et propriétés proches.

Chacun des fournisseurs cités ci-dessus a été contacté pour l'obtention d'échantillons de fluide à tester, à l'exception de deux d'entre eux :

- LANXESS, initialement intégré au projet Therm'Stock, mais qui s'est finalement retiré du fait d'incertitudes sur la poursuite de leur production de la gamme Diphyl, les coûts liés à la mise en place de la réglementation REACH étant très élevés ;
- Dynalene, car l'huile proposée est trop proche des huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH déjà sélectionnées.

Cinq huiles ont donc été réceptionnées par le laboratoire : Dowtherm® G, Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH et Therminol® 66 et 68. Ces fluides ont été caractérisés sur les appareils disponibles au LaTEP et présentés dans la partie II.B suivante. L'objectif de cette étude est d'une part de valider les protocoles de mesure développés, par comparaison entre les résultats expérimentaux et les données « fournisseur » (partie II.B), et d'autre part de sélectionner l'huile à utiliser dans le système de stockage, et donc pour nos tests de vieillissement et de compatibilité (partie II.C).

II.B. Appareils et méthodes utilisés

La compétence du laboratoire LaTEP porte notamment sur la calorimétrie, et plusieurs appareils sont ainsi disponibles pour la mesure de la chaleur spécifique. À ceux-ci s'ajoutent un analyseur thermogravimétrique, qui a été modifié afin de permettre la mesure de la masse volumique, et un chromatographe en phase gazeuse, pour l'étude de la composition des huiles. Un partenariat avec l'équipe EPCP du laboratoire IPREM (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour a également permis l'utilisation d'un rhéomètre, pour la mesure de viscosité dynamique.

La conductivité thermique, également propriété d'intérêt pour une application en stockage thermique, n'a pas été évaluée du fait de l'absence de matériel disponible au laboratoire, en particulier pour des mesures à haute température. De plus, des études de vieillissement précédentes sur des huiles ont mis en évidence le peu de variations de cette propriété, malgré des dégradations marquées du fluide de travail (Annexe A).

En terme de propriétés thermo-physiques, l'étude présentée dans ce manuscrit s'est donc focalisée sur la chaleur spécifique et la masse volumique, qui combinées donnent accès à la capacité de stockage, et sur la viscosité dynamique, qui influe notamment le dimensionnement mécanique de l'installation de stockage (pompage).

II.B.1. Composition

Appareil et protocole utilisés

Plusieurs techniques de caractérisation permettent le suivi de la composition d'un fluide, par exemple la spectroscopie ou la chromatographie. Un chromatographe en phase gazeuse étant disponible au laboratoire, cette technique a été sélectionnée pour l'analyse des huiles. Le chromatographe se compose de trois éléments principaux : l'injecteur, où l'échantillon à analyser est introduit, la colonne, qui permet la séparation des molécules, et le détecteur, qui permet l'identification. Afin de garantir une bonne séparation des composés, il est important de connaître la nature de ces derniers, car elle détermine le type d'interactions possibles dans la colonne. Les huiles thermiques disponibles commercialement, et résistant à des températures de l'ordre de 350°C, sont majoritairement des huiles synthétiques, donc issues de la chimie fine. Afin de garantir une bonne stabilité thermique, les composés sélectionnés sont pour la plupart des cycles aromatiques et apolaires. Si la colonne est également apolaire, aucune interaction ne devrait avoir lieu, ce qui permettra de séparer les molécules en fonction de leurs masses molaires : les composés les plus légers sortiront plus rapidement de la colonne, et seront donc repérés en premier par le détecteur. Une colonne TG-1MS de Thermo Fisher (longueur 30 m, diamètre 0,53 mm) est utilisée pour les analyses. En ce qui concerne le détecteur, il s'agit d'un détecteur FID (Flame Ionization Detector) : les composés sont brûlés dans une flamme air/hydrogène, produisant des ions qui sont collectés et engendrent un signal électrique, analysé par la suite.

Pour les huiles neuves, l'analyse chromatographique permet d'identifier les pics correspondants aux produits en présence, et les temps de rétention associés (temps mis par un composé pour sortir de la colonne). Pour les huiles vieilles, l'analyse permettra d'estimer le pourcentage de produit « pur » restant, ainsi que les parts de composés légers et lourds formés (les composés légers et lourds ayant respectivement des temps de rétention inférieurs et supérieurs à ceux du produit initial). L'appareil utilisé est un chromatographe TRACE GC Ultra de Thermo Scientific, et les conditions opératoires ont été fournies par ARKEMA, le producteur de l'huile Jarytherm® DBT.

Validation du protocole de mesure sur les huiles neuves

Les chromatogrammes obtenus pour deux huiles aux compositions différentes, la Jarytherm® DBT et la Therminol® 66, sont présentés sur la Figure 13. Afin de valider la méthode de mesure utilisée, les pourcentages obtenus pour les différents composés sont comparés aux données des fiches de sécurité des deux huiles, disponibles sur les sites internet des fournisseurs [114], [119]. Ces pourcentages sont calculés par un ratio d'aire, entre d'une part l'aire ou les aires correspondant à un composé donné, et d'autre part l'aire totale sur le chromatogramme. Pour chaque échantillon, trois essais sont réalisés : à titre d'exemple, les chromatogrammes et les temps de rétention présentés sur la Figure 13 sont ceux d'un de ces trois essais. Par contre, les pourcentages associés correspondent aux moyennes sur les trois mesures.

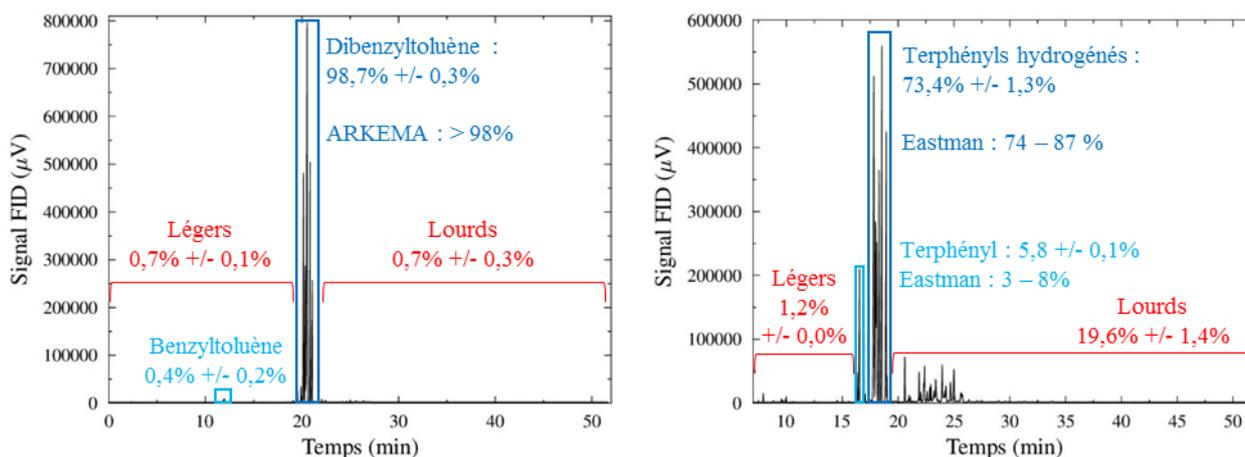


Figure 13 : Chromatogrammes obtenus pour les deux huiles neuves et comparaison avec les fiches de sécurité fournisseur. À gauche, Jarytherm® DBT ; à droite, Therminol® 66

Les pourcentages obtenus par ratio d'aires et les données fournisseur sont cohérents pour les deux huiles, ce qui permet de valider le protocole utilisé sur le chromatographe. Pour l'huile Jarytherm® DBT neuve, deux groupements de pics apparaissent : le benzyltoluène, avec des temps de rétention aux alentours de 11 min, et le dibenzyltoluène, sortant après environ 20 min. En ce qui concerne l'huile Therminol® 66, sa composition est plus complexe, et donne lieu à davantage de pics. Deux groupements ont été définis, et sont considérés comme les composants majoritaires de l'huile car à eux deux ils représentent environ 80% de sa composition : il s'agit du terphényl et des terphényles hydrogénés, ces derniers se décomposant en deux molécules, le cyclohexylbiphényl et le dicyclohexylbenzène. Les temps de rétention t_r associés à ces composés sont rassemblés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Temps de rétention expérimentaux obtenus pour les composants majoritaires des deux huiles neuves

Jarytherm® DBT neuve		Therminol® 66 neuve	
Composé	t_r LaTEP (min)	Composé	t_r LaTEP (min)
Benzyltoluène	11,7 – 12,0	Cyclohexylbiphényl	16,3
Dibenzyltoluène	19,5 – 21,1	Terphényl	16,5
		Cyclohexylbiphényl	16,9
		Dicyclohexylbenzène	17,8
		Dicyclohexylbenzène	18,0
		Cyclohexylbiphényl	18,1
		Dicyclohexylbenzène	18,3
		Cyclohexylbiphényl	18,5
		Cyclohexylbiphényl	18,9
		Terphényl	19,0

Ces temps de rétention, définis pour les huiles neuves, permettront par la suite d'identifier les pics sur les chromatogrammes obtenus après vieillissement.

II.B.2. Chaleur spécifique

Appareils disponibles

La chaleur spécifique des huiles thermiques est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC). Cette technique, contrairement aux calorimètres isothermes, permet une analyse dynamique des échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur. Elle est donc plus rapide, et nécessite des masses d'échantillons faibles (de l'ordre de la dizaine de mg), limitant ainsi les incertitudes de mesure liées à l'inertie thermique. Comme il s'agit d'une calorimétrie différentielle, l'utilisation d'une référence, une capsule vide, est nécessaire. Deux technologies existent et sont disponibles au LaTEP : les calorimètres à flux de chaleur, et ceux à compensation de puissance.

Dans le premier cas, les capsules de référence et contenant l'échantillon sont placées dans un même four, comme illustré en partie gauche de la Figure 14. Une évolution de la température du four définie par l'utilisateur est appliquée, et les deux capsules voient donc le même flux thermique : les températures évoluent en fonction des propriétés de leurs contenus respectifs. La comparaison des températures de l'échantillon et de la référence permet, à travers un étalonnage, de remonter à la chaleur spécifique ou latente de l'échantillon.

Pour la seconde technologie, la compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont placés dans des fours séparés, disposant chacun d'un élément chauffant en platine. Deux boucles de régulation sont utilisées en parallèle, l'une gérant la chauffe afin de suivre l'évolution de la température définie par l'utilisateur, et l'autre venant en complément, afin que les températures échantillon et référence soient maintenues identiques. En mesurant cet apport supplémentaire, via l'étalonnage, il sera possible de remonter aux propriétés de l'échantillon. Le principe du calorimètre à compensation de puissance est illustré en partie droite de la Figure 14

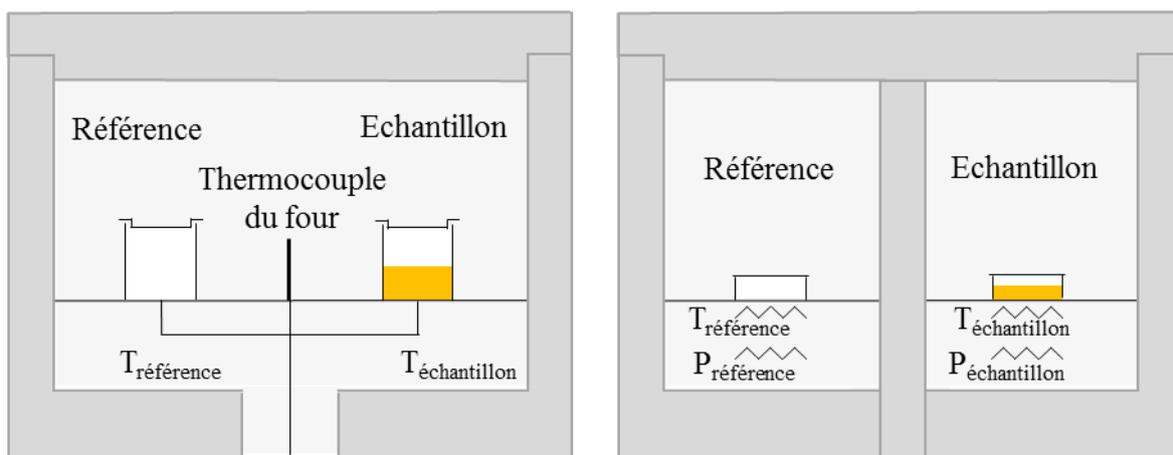


Figure 14 : Schémas de principe des deux technologies de calorimètre différentiel à balayage. A gauche, DSC à flux de chaleur ; à droite, DSC à compensation de puissance

Plusieurs types de capsules peuvent être utilisés, en fonction du matériau étudié et de la gamme de température visée. En raison des points éclair relativement bas des huiles testées (respectivement 170°C et 212°C pour les huiles Therminol® 66 et Jarytherm® DBT), des capsules hermétiques sont nécessaires. Ces capsules existent notamment chez Perkin-Elmer, le

fabricant du calorimètre Diamond (DSC à compensation de puissance) présent au LaTEP (Figure 15, partie gauche). En acier inoxydable, les capsules résistent à 24 bars de pression interne et 300°C (Figure 15, partie droite). Même si elles ne permettent pas d'atteindre la température haute visée dans le cadre du projet Therm'Stock, 350°C, l'utilisation de ces capsules, en combinaison avec le calorimètre Diamond, permettra de couvrir une large gamme de mesure de la chaleur spécifique des huiles.



Figure 15 : À gauche, calorimètre Diamond, Perkin-Elmer ; à droite, capsules haute-pression en acier inoxydable

Méthode de mesure de la chaleur spécifique

Contrairement aux phénomènes thermiques liés à des changements d'état qui provoquent des pics de flux thermique, la chaleur spécifique a une influence faible sur le signal calorimétrique, étant seulement responsable de la pente du signal en fonction de la température. Afin de maximiser cette pente, il est donc conseillé de travailler à des vitesses de chauffe ou de refroidissement élevées, pour limiter l'influence du bruit sur les résultats. De plus, il est important de soustraire au signal obtenu un « blanc », obtenu avec une capsule vide, afin de supprimer l'inertie du contenant. Pour davantage de précision, il est également possible d'ajouter aux deux signaux, blanc et échantillon, un troisième, réalisé avec une référence dont la chaleur spécifique est bien documentée. Cette méthode dite « des trois courbes » a été proposée par O'Neill en 1966 [124].

De même, il conseille de limiter la plage de température de mesure, afin de réduire l'impact de la déviation de l'appareil avec la température. Des rampes d'au maximum 100°C sont proposées.

Pour finir, la définition du protocole de mesure doit prendre en compte le temps d'équilibrage de l'appareil, réalisé sur la première minute de mesure : pendant cette première minute, les données de chaleur spécifique ne sont pas exploitables. À une vitesse de chauffe de 20°C/min, il s'agit donc des mesures sur les 20 premiers degrés de la rampe.

En prenant en compte les contraintes énumérées plus haut, la programmation de température présentée en Figure 16 a été définie. La montée de 0 à 280°C a été décomposée en trois rampes, avec à chaque fois une légère diminution de température pour compenser la perte de données sur les 20 premiers degrés. La température haute est ici limitée à 280°C du fait des capsules utilisées pour les tests, avec lesquelles les mesures ne peuvent être réalisées à plus de 300°C pour des raisons de solidité du joint d'étanchéité.

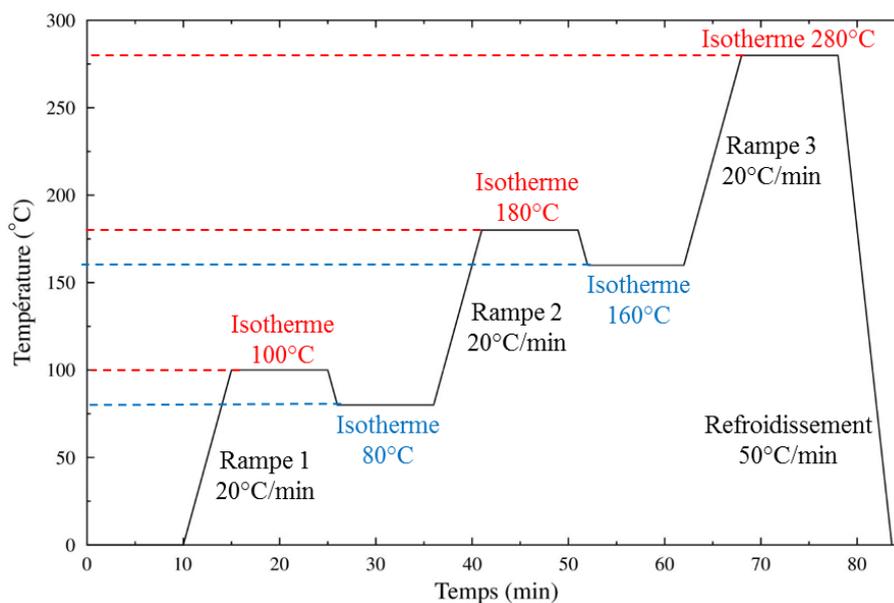


Figure 16 : Protocole de mesure développé pour le suivi de la chaleur spécifique des huiles

Validation du protocole de mesure

Pour valider le protocole défini, trois échantillons des huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 à l'état neuf ont été analysés. Les résultats expérimentaux présentés correspondent à la moyenne obtenue sur ces trois mesures, accompagnée de son écart-type. Pour comparaison avec les résultats expérimentaux, les données disponibles dans les fiches « fournisseurs », ainsi que des données issues de la littérature, sont présentées sur la Figure 17. Les données « fournisseur », respectivement ARKEMA et Eastman, ont été récupérées dans les fiches techniques disponibles sur leurs sites internet respectifs [114], [119].

Dans la littérature, une référence a été trouvée pour l'huile Jarytherm® DBT neuve, proposée par Müller et al. [125]. Il s'agit de l'étude de ce fluide pour le stockage de dihydrogène : l'huile utilisée n'est pas la Jarytherm® mais la Marlotherm® SH, cependant ces deux huiles ont des compositions, et donc des propriétés, très similaires. La mesure de la chaleur spécifique est réalisée par DSC, en appliquant un programme spécifique « step » qui correspond à une montée progressive de la température, en laissant un temps de stabilisation à chaque palier. L'incertitude de cette méthode est estimée à +/- 1%. Pour l'huile Therminol® 66, davantage de références sont disponibles dans la littérature car ce fluide a fait l'objet de plusieurs études pour une utilisation en refroidissement dans des réacteurs nucléaires (l'huile était alors commercialisée sous le nom HB-40). La première référence est l'une de ces études, publiée par Stewart et Smith [126]. Les mesures sont réalisées entre 100 et 300°C, à l'aide d'un calorimètre DSC de chez Perkin-Elmer, sur six échantillons distincts, avec un écart-type de l'ordre de 0,04 kJ.kg⁻¹.K⁻¹, soit +/-2% d'incertitudes sur la mesure. La deuxième référence correspond à une compilation des études réalisées sur 14 ans par Atomic Energy of Canada Ltd., proposant des corrélations pour les propriétés du HB-40 fonction de la température et du pourcentage de composés lourds [127]. Pour la chaleur spécifique, l'équation est valable pour des températures comprises entre 100 et 300°C, et pour des pourcentages de composés lourds entre 0 et 45%, l'incertitude étant évaluée à environ 2%. L'huile Therminol® 66 utilisée ici étant neuve, ce

pourcentage a été fixé à 0%. La dernière référence est issue des travaux de Mossaz et al., portant sur l'amplification des performances de transfert thermique par des nanoparticules [128]. Dans ce cas, la chaleur spécifique de l'huile Therminol® 66 neuve a été mesurée sur un calorimètre isotherme C80 de Setaram, entre 100 et 300°C. La corrélation proposée par Mossaz et al. est utilisée pour recalculer la chaleur spécifique, car les points expérimentaux ne sont pas représentés sur la figure concernée dans la publication. Une incertitude de mesure à +/- 0,1% est donnée par les auteurs.

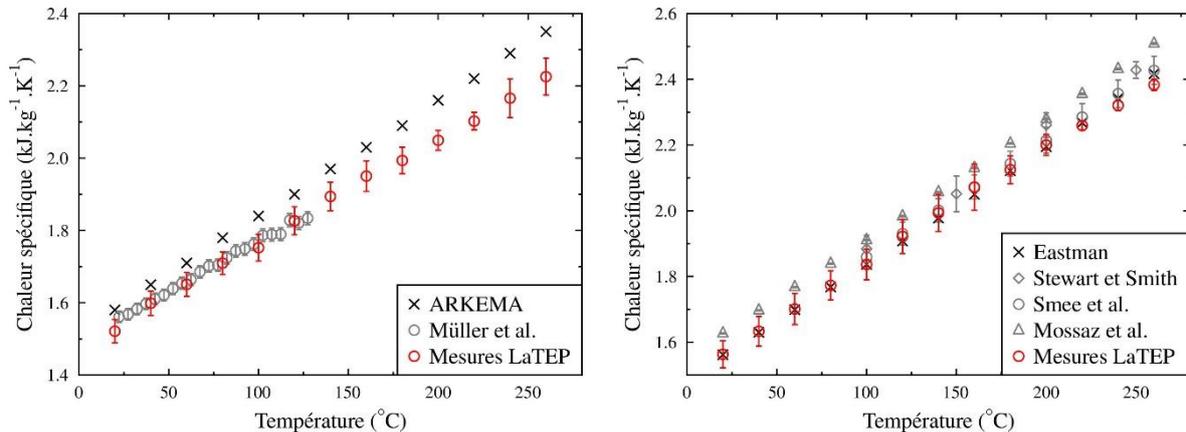


Figure 17 : Comparaison des chaleurs spécifiques mesurées au LaTEP avec les données fournisseur et des données issues de la littérature. À gauche, Jarytherm® DBT ; à droite, Therminol® 66

Pour l'huile Jarytherm® DBT, les résultats sont en bon accord avec les données d'ARKEMA sur toute la gamme de température étudiée, avec un écart inférieur à 6%. En ce qui concerne les données issues de la littérature, elles sont plus proches des points expérimentaux que des données fournisseur. La méthode de mesure utilisée par ARKEMA demeure inconnue, mais l'accord des deux jeux de données expérimentales, obtenus tous deux par DSC, est cohérent. Il est donc possible que le choix du type de calorimètre, à balayage ou isotherme, puisse conduire à un écart sur ces mesures. Les trois essais réalisés au laboratoire ont également permis de vérifier la faible dispersion des résultats, avec un écart-type inférieur à 0,05 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ sur la gamme de température considérée, soit au plus 3% d'incertitudes sur la mesure.

Dans le cas de l'huile Therminol® 66, les mesures réalisées au laboratoire sont en très bon accord avec les données fournisseur, avec un écart inférieur à 2%. Les données proposées par Stewart et Smith [126] et l'équation de Smee et al. [127] montrent également une bonne cohérence avec les mesures LaTEP. À l'opposé, les données issues de Mossaz et al. [128] semblent légèrement surestimer la chaleur spécifique. Pour réaliser cette étude, les auteurs ont utilisé un calorimètre isotherme : en considérant les résultats obtenus pour l'huile Jarytherm® DBT, cela semble confirmer l'influence du type de calorimètre choisi. En ce qui concerne la reproductibilité des résultats obtenus au LaTEP, l'écart-type reste inférieur à 0,07 kJ.kg⁻¹.K⁻¹, soit au plus 3% d'incertitudes sur la mesure.

Les bons accords obtenus sur les deux huiles testées, tant avec les données fournisseur qu'avec des mesures issues de la littérature, permettent de valider le protocole de mesure défini pour le suivi de la chaleur spécifique.

II.B.3. Masse volumique

Appareils de mesure

Aucun dispositif d'évaluation de la masse volumique à haute température n'était initialement disponible au LaTEP. Cependant, plusieurs travaux de la littérature présentent des mesures de masse volumique dans la gamme de température visée (0-350°C), avec autant d'appareils que de travaux : pycnomètres [129], densimètres [130]–[132], mesures basées sur le principe d'Archimède [133]–[135]. Ce dernier type d'appareil a semblé intéressant du fait de sa facilité de mise en œuvre et du peu de matériel nécessaire (balance et plongeurs de masses et volumes connus), comme le montre la Figure 18.

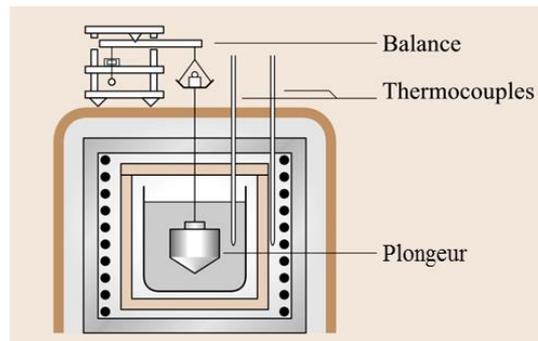


Figure 18 : Schéma d'un dispositif de mesure de masse volumique basé sur le principe d'Archimède [136]

Cependant, les mesures en température doivent se faire en l'absence d'oxygène, pour prévenir toute dégradation de l'huile thermique : la solution choisie a été d'adapter le dispositif au Setsys Cryostat (Figure 19) disponible au laboratoire, avec les avantages d'une balance de précision et de son système de suspension, d'un four réglé et surtout de la possibilité de travailler sous atmosphère contrôlée. Ce système avait été proposé par Noel en 1972 [134], pour l'analyse de lubrifiants.

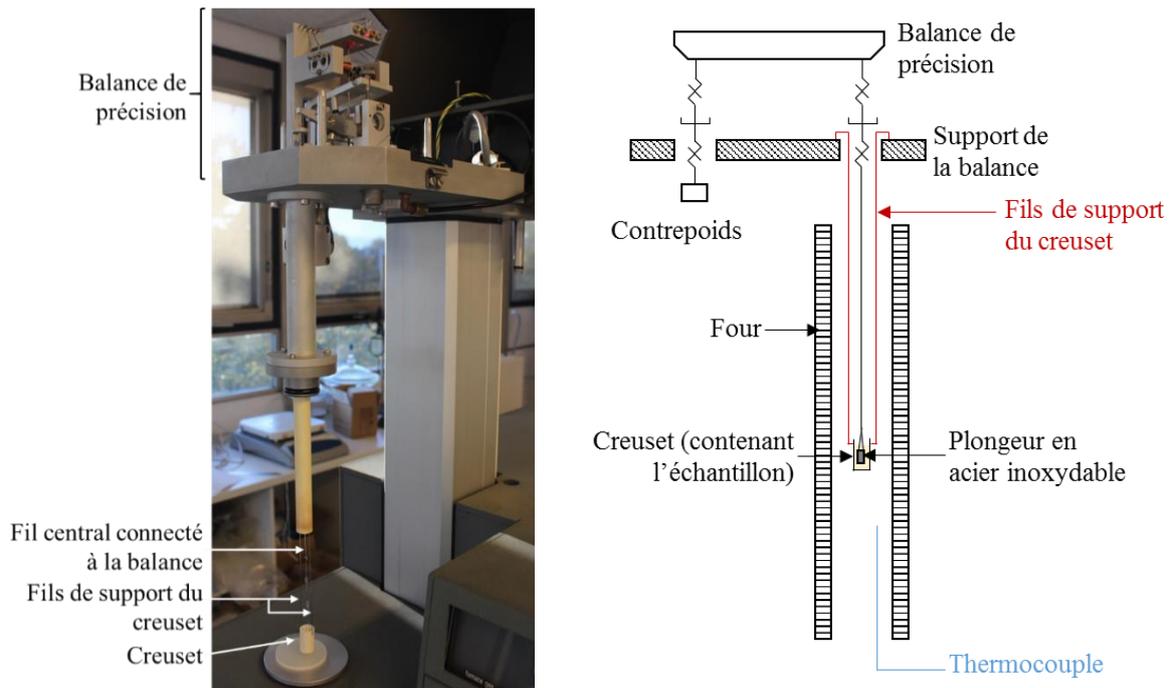


Figure 19 : À gauche, système en place dans le Setsys Cryostat disponible au laboratoire ; à droite, schéma du dispositif

Comme précisé précédemment, le principe de mesure est basé sur la poussée d'Archimède. Un corps en acier inoxydable de masse connue est plongé dans l'échantillon de fluide. Ce corps étant directement relié à la balance, il est possible de suivre la variation de son poids apparent avec la température. En comparant cette évolution avec celle du plongeur dans l'azote (gaz neutre utilisé dans l'analyseur pendant les tests), la masse volumique ρ à une température donnée peut être calculée au travers de l'équation (II.1).

$$\rho(T) = \frac{m_{blanc}(T) - m_f(T)}{V_{pl}(T)} \quad (\text{II.1})$$

Avec $V_{pl}(T) = V_{pl} * (1 + 3\beta * (T - T_0))$

Avec m_{blanc} : masse du plongeur en l'absence de fluide, en mg

V_{pl} : Volume du plongeur, en cm^3

β : Coefficient de dilatation thermique du plongeur, en K^{-1}

T_0 : Température ambiante lors de la pesée du plongeur dans le fluide, en K

Protocole de mesure

De la même manière que pour la chaleur spécifique, une programmation de la température a été définie pour la mesure (Figure 20). Pour garantir la fiabilité des résultats, il est important de s'assurer de la stabilisation en température, d'où l'utilisation de paliers de trente minutes. La cellule de mesure étant celle fournie avec l'appareil, soit un creuset en alumine de 1,3 mL ouvert, toute évaporation doit être évitée pendant les analyses, afin de ne pas perturber les mesures. La température haute est donc limitée par le point éclair des fluides. Pour chacune des huiles testées, cette limite est indiquée sur la Figure 20. Une distinction est réalisée entre les échantillons d'huiles neuves ou peu dégradées, et celles fortement impactées par le vieillissement, pour lesquelles le point éclair est supposé plus faible. Cette diminution a notamment été observée par Fasquelle et al. sur l'huile Jarytherm® DBT vieillie avec de la Cofalit®, pour laquelle le point éclair chute à 196°C après un vieillissement à 330°C sur 500h [137]. La limite de 140°C semble donc une marge suffisante pour éviter toute évaporation de l'échantillon pendant la mesure.

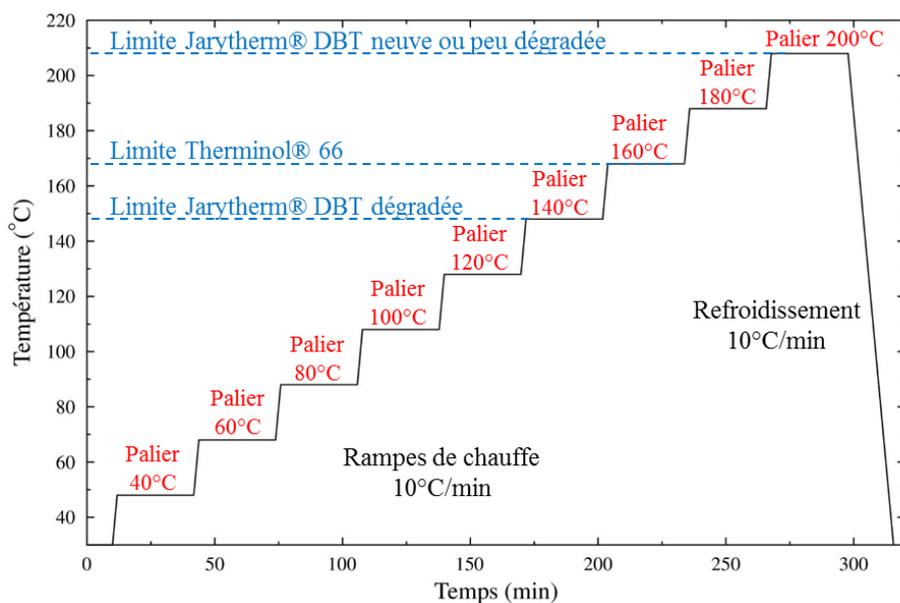


Figure 20 : Protocole de mesure développé pour le suivi de la masse volumique des huiles

Validation de la méthode sur les huiles neuves

Les résultats pour les huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 sont présentés dans la Figure 21, accompagnés des données fournisseur correspondantes, et de mesures issues de la littérature. Pour l'huile Therminol® 66, ces sources bibliographiques sont la compilation de données de Smee et al. [127] et les résultats de Mossaz et al. [128]. L'équation proposée par Smee et al. est valable entre 25 et 400°C, pour des pourcentages de composés lourds dans l'huile entre 0 et 43%, avec une incertitude de l'ordre de 1%. Ici, le pourcentage de lourds est fixé à 0% car l'huile utilisée est neuve. Pour les données issues de Mossaz et al., les points expérimentaux ont été directement récupérés à partir de la figure présentée dans la publication. Une incertitude de +/- 0,2% est donnée par les auteurs. Pour l'huile Jarytherm® DBT, aucun résultat n'a été trouvé dans la littérature, l'étude de Müller et al. [125] utilisant directement les données fournisseur.

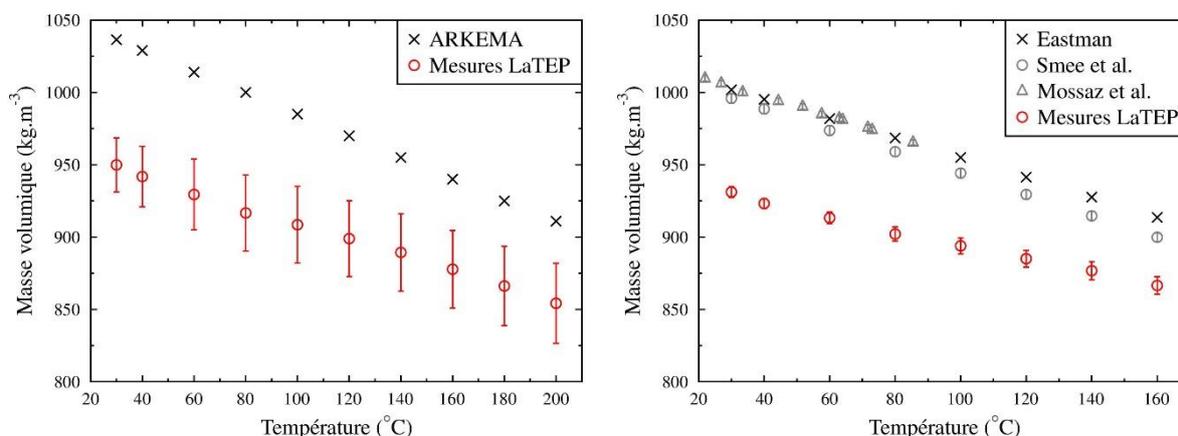


Figure 21 : Comparaison des masses volumiques mesurées au LaTEP avec les données fournisseur et des données issues de la littérature. À gauche, Jarytherm® DBT ; à droite, Therminol® 66

Quels que soient les résultats expérimentaux considérés, une diminution de la masse volumique avec la température est observée, ce qui est cohérent. Pour l'huile Jarytherm® DBT, cette

diminution des résultats expérimentaux est proche de celle des données fournisseur, avec une chute de 11% sur la plage de température étudiée, contre 14% sur les données d'ARKEMA. Si les évolutions sont similaires, il existe cependant un décalage, les mesures LaTEP semblent sous-estimer la masse volumique. L'écart avec les données « fournisseur » reste néanmoins inférieur à 10%, et est probablement dû à des différences dans les protocoles et appareils de mesure. Pour l'huile Therminol® 66, les évolutions de masse volumique entre données expérimentales et « fournisseur » sont similaires, avec des diminutions de respectivement 7 et 10% sur la gamme de température considérée. Avec un écart inférieur à 2%, l'accord entre les données « fournisseur » et la littérature est élevé, confirmant que la méthode utilisée au LaTEP sous-estime la masse volumique. L'écart entre les données de SOLUTIA et les mesures LaTEP reste cependant inférieur à 10%.

Une possibilité pour améliorer la justesse de nos mesures serait d'ajouter un essai avec un second plongeur, pour éliminer du calcul les incertitudes liées à plusieurs phénomènes parasites (tension de surface au niveau de la suspension du plongeur par exemple), tel que proposé par Kleinrahm et Wagner [138], et plus tard par Wang et al. [135]. Cette méthode a été testée avec l'huile Jarytherm® DBT neuve. Les résultats sont présentés dans la Figure 22, en comparaison avec les premières mesures et les données fournisseur.

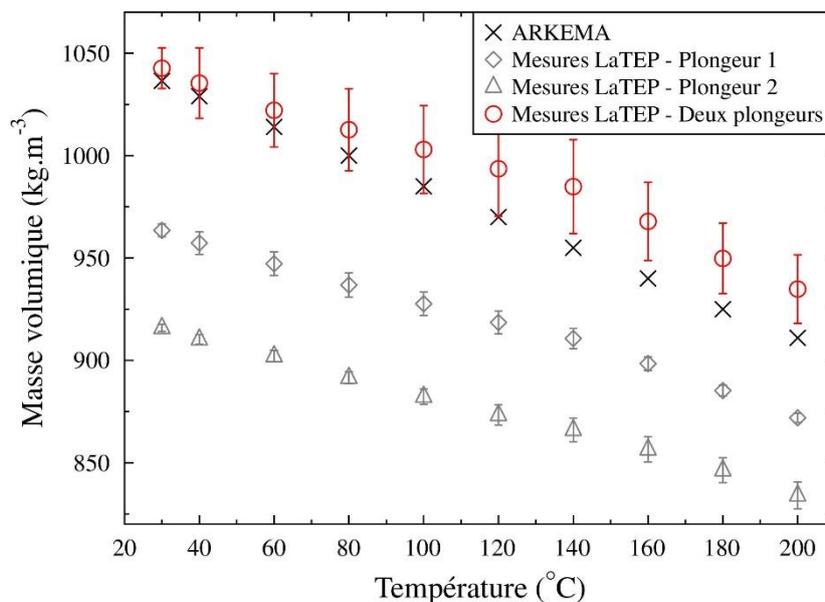


Figure 22 : Comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec un ou deux plongeurs aux données fournisseur – Masse volumique de l'huile Jarytherm® DBT à l'état neuf

L'utilisation de deux plongeurs permet effectivement de réduire l'écart avec les données fournisseur. Cependant, cette méthode double le temps de mesure, et n'est donc pas envisageable pour l'ensemble des échantillons récupérés. Le protocole à un plongeur sera utilisé pour les huiles vieilles, comme il s'agit uniquement d'évaluer de manière comparative l'évolution de la masse volumique, par rapport aux résultats obtenus sur l'huile neuve. De plus, pour certains échantillons peu dégradés (composition proche de celle de l'huile neuve), un protocole dit « court », avec uniquement quatre paliers à 30, 40, 100 et 140°C sera appliqué.

II.B.4. Capacité de stockage

La capacité de stockage associée à chaque huile peut être calculée comme le produit de leur masse volumique et chaleur spécifique, à une température donnée. Cette capacité s'exprime en $\text{MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, et reste donc liée à l'écart de température utilisé pour le stockage.

Les résultats obtenus pour les huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 neuves sont présentés sur la Figure 23, à partir des résultats expérimentaux obtenus au LaTEP. Pour les deux huiles, les données « fournisseur » sont également représentées. Aucune mesure de masse volumique de l'huile Jarytherm® DBT n'étant disponible dans la littérature, la comparaison LaTEP/littérature est uniquement réalisée pour l'huile Therminol® 66. Seuls les résultats issus de Smee et al. [127] sont présentés (incertitudes évaluées à +/- 2%), car pour les données de Mossaz et al. [128], les mesures de chaleur spécifique et masse volumique n'ont pas été réalisées dans les mêmes gammes de température.

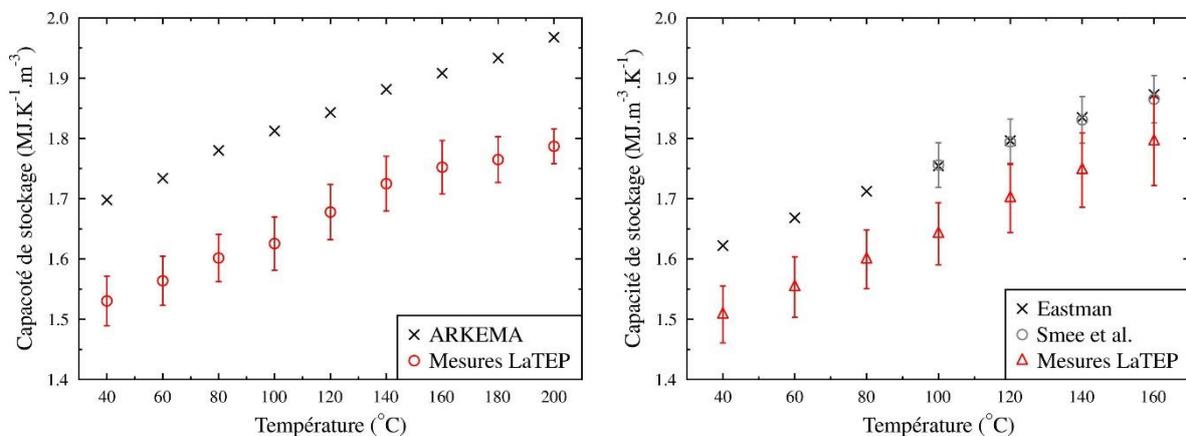


Figure 23 : Comparaison des capacités de stockage calculées au LaTEP avec les données fournisseur et des données issues de la littérature. A gauche, Jarytherm® DBT ; à droite, Therminol® 66

Pour l'huile Jarytherm® DBT, les écarts observés avec les données fournisseur sur la chaleur spécifique et la masse volumique se reportent sur la capacité de stockage. L'écart reste cependant inférieur à 12%, sur la plage de température considérée. Pour l'huile Therminol® 66, l'écart avec les données « fournisseur » reste inférieur à 8%. Cependant, la sous-estimation de la masse volumique correspond à une sous-estimation de la capacité de stockage du fluide, le décalage avec les données « fournisseur » se réduisant à haute température.

Les valeurs obtenues expérimentalement permettront donc de conserver une marge de sécurité dans le cas de leur utilisation pour le dimensionnement d'un stockage, la capacité réelle étant légèrement supérieure.

II.B.5. Viscosité

Appareils de mesure

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'IPREM, qui dispose de plusieurs rhéomètres adaptés aux différents types de matériaux à analyser (pâtes, polymères, liquides, ...). Compte tenu du risque d'oxydation de l'huile et de la gamme de température recherchée, l'IPREM a proposé l'utilisation du rhéomètre MCR302 de chez Anton Paar (Figure 24), équipé d'une cellule haute pression pouvant atteindre les 200°C (Figure 24.b), permettant ainsi un contrôle

de la composition du ciel gazeux. L'utilisation de la cellule haute pression impose également une contrainte sur la mesure de viscosité, qui est limitée au point éclair du composé étudié (respectivement 212°C et 170°C pour les huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 neuves). Les viscosités des huiles thermiques sélectionnées étant faibles, proches de celle de l'eau à haute température, une géométrie de mesure dite « double-gap » a été utilisée (Figure 24). Cette géométrie est adaptée à la mesure de viscosité d'échantillons liquides, puisque le composé, placé dans un cylindre, ne risque pas de déborder.



Figure 24 : De gauche à droite : Rhéomètre MCR302 ; Cellule haute-pression ; Géométrie Double-Gap

Méthode de mesure de la viscosité dynamique

Une première étude a porté sur le choix du taux de cisaillement à appliquer pour les mesures. Cette analyse a été réalisée avec de l'eau et de l'air à 20°C. Les valeurs de viscosité obtenues étaient stables sur la gamme 500 – 1000 s⁻¹. Le taux de cisaillement a été fixé à 1000 s⁻¹, afin de garantir l'indépendance des résultats à ce paramètre.

Une seconde série de tests a permis d'évaluer l'influence de la stabilisation en température. En effet, les seules données d'entrée fournies à l'appareil sont les bornes en température de la rampe, et le temps d'attente entre chaque mesure : afin que les mesures réalisées soient correctes, il faut donc que le temps d'attente soit suffisamment long pour atteindre une stabilisation de la température. Les résultats obtenus avec des intervalles de 72 et 600 secondes entre chaque mesure sur l'huile Jarytherm® DBT neuve sont présentés sur la Figure 25.

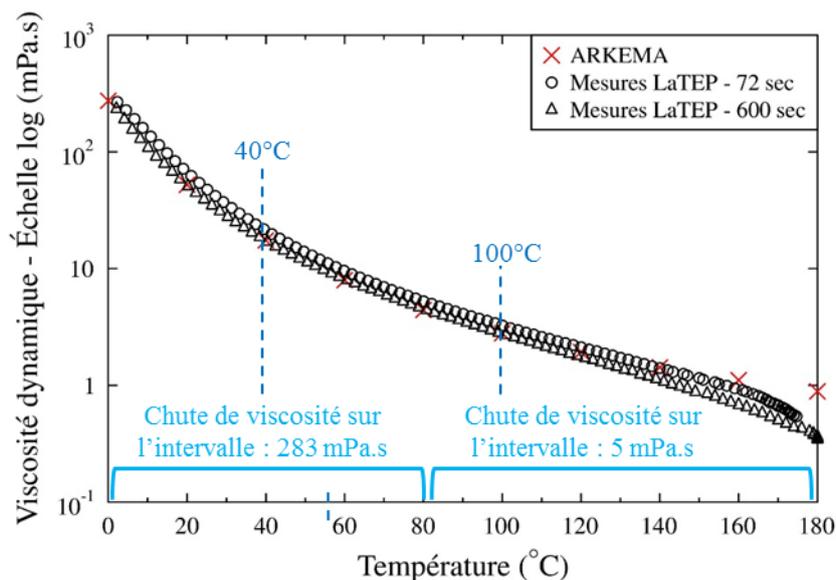


Figure 25 : Influence du temps de stabilisation – Évolution expérimentale de la viscosité dynamique (échelle logarithmique) en fonction de la température pour l'huile Jarytherm® DBT à l'état neuf

Le passage à un intervalle de 600 secondes au lieu de 72 a peu d'impact sur les mesures : pour les prochains essais, l'intervalle de 72 secondes sera conservé car il semble être un bon compromis entre précision et rapidité d'exécution. L'analyse sur la gamme de température complète reste cependant longue, et donc difficile à mettre en place pour tous les échantillons obtenus. Au vu de l'évolution de la viscosité de l'huile Jarytherm® DBT neuve (Figure 25), l'utilisation de deux points de mesure, à 40 et 100°C, a été choisie car elle permet de représenter de manière qualitative l'allure de la courbe : tout d'abord une forte diminution sur la gamme 0-80°C, puis une variation faible sur la gamme 80-180°C, assimilable à un palier.

Validation du protocole de mesure sur les huiles neuves

Afin de valider la réduction des mesures de viscosité à deux points, 40 et 100°C, deux séries d'analyse ont été réalisées sur les huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 neuves. Tout d'abord un balayage sur la gamme de température complète, puis une série avec uniquement des mesures à 40 et 100°C. Les résultats obtenus pour les huiles Jarytherm® DBT sur la gamme de température 0-200°C et Therminol® 66 entre 0 et 150°C sont présentés sur la Figure 26, et comparés avec les données « fournisseur » et issues de la littérature. Pour le cas de l'huile Therminol® 66, les mesures publiées par Mossaz et al. ont été réalisées sur un rhéomètre, alors que la corrélation proposée par Smee et al. est issue de mesures en viscosimétrie. Aucune incertitude de mesure n'est donnée par les auteurs de ces deux travaux.

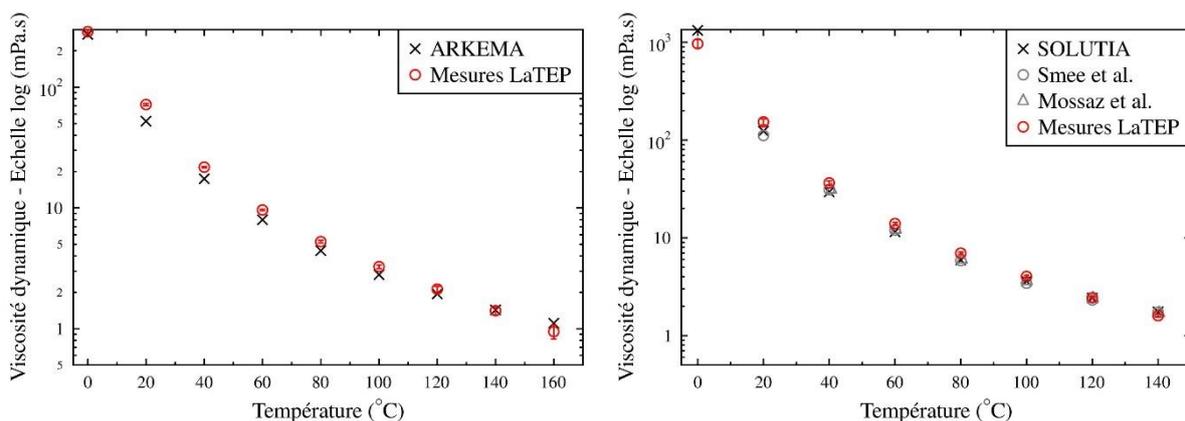


Figure 26 : Comparaison des viscosités mesurées à l'IPREM avec les données fournisseur et des données issues de la littérature. A gauche, Jarytherm® DBT ; à droite, Therminol® 66

Pour les deux huiles neuves, les mesures expérimentales sont en accord avec les données « fournisseur » et les résultats issus de la littérature. Pour valider le protocole de mesure en deux points, une comparaison entre ces résultats, obtenus par balayage sur la gamme complète de température, et les mesures réalisées à 40 et 100°C est présentée dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Comparaison des résultats obtenus avec les deux protocoles de mesure de la viscosité dynamique

	Viscosité à 40°C (mPa.s)	Ecart-type (mPa.s)	Viscosité à 100°C (mPa.s)	Ecart-type (mPa.s)
Jarytherm® ARKEMA	17,45	-	2,8	-
Jarytherm® balayage	21,8	0,3	3,3	0,1
Jarytherm® deux points	16,8	0,1	2,1	0,0
Therminol® Eastman	29,5	-	3,6	-
Therminol® Smee et al.	31,1	-	3,4	-
Therminol® Mossaz et al.	31,3	-	3,6	-
Therminol® balayage	36,5	1,8	4,0	0,1
Therminol® deux points	33,3	1,1	4,1	0,1

L'ensemble des résultats obtenus avec le protocole à deux points est cohérent avec les mesures réalisées précédemment. A 40°C, la mesure en deux points obtenue pour l'huile Therminol® 66 se situe entre les données fournisseur et les mesures en balayage de température, alors qu'à 100°C elle est du même ordre de grandeur que le résultat obtenu en balayage. Pour l'huile Jarytherm® DBT, le nouveau protocole semble sous-estimer la viscosité, à 40°C comme à 100°C. Les mesures de viscosité dynamique restent néanmoins cohérentes en termes d'ordre de grandeur, et nous permettent de valider le protocole en deux points, qui se traduira par un gain de temps non négligeable sur l'analyse des échantillons.

II.B.6. Récapitulatif des moyens de caractérisation

Les moyens de caractérisation utilisés pour l'étude des échantillons d'huiles sont récapitulés dans le Tableau 13, en association avec les écarts obtenus par comparaison avec les données « fournisseur ».

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des moyens de caractérisation utilisés

Propriété étudiée	Appareil	Gamme de température (°C)	Ciel gazeux	Accord avec les données « fournisseur »
Chaleur spécifique	Diamond DSC Perkin-Elmer	0 - 280	Azote	Jarytherm® DBT : écart < 6% Therminol® 66 : écart < 2%
Masse volumique	Setsys Cryostat SETARAM	30 - T _{point éclair}	Azote	Jarytherm® DBT : écart < 10% Therminol® 66 : écart < 10%
Viscosité	MCR302 Anton Paar	Mesures en deux points 40 et 100°C	Azote	Valeurs cohérentes avec les fournisseurs et la littérature
Composition	TRACE GC Ultra Thermo Scientific	Injecteur : 270°C Colonne : T _{finale} 300°C Détecteur FID : 300°C	Gaz porteur : Hélium	Chromatogrammes en accord avec les fiches de sécurité

II.C. Huiles sélectionnées pour les tests de vieillissement

Parmi les huiles étudiées en partie II.A, cinq fluides se sont démarqués sur la base des critères présentés précédemment, et ont pu être obtenus pour analyse au laboratoire. Il s'agit des huiles Dowtherm® G, Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH, Therminol® 66 et Therminol® 68. Ces huiles appartiennent à la famille des huiles synthétiques, ce qui signifie que leurs formulations ont été spécialement créées, afin d'assurer une composition et donc des propriétés stables d'un lot à l'autre. Ces fluides bénéficient en général d'une meilleure stabilité en température, en comparaison des huiles minérales, qui sont issues du raffinage du pétrole brut, et contiennent donc certains contaminants. Ainsi, les huiles minérales ont généralement des températures de fonctionnement inférieures à celles des huiles synthétiques. Cependant, IGOL, le fournisseur des huiles Sonitherm®, indique une gamme de fonctionnement entre 180 et 340°C pour l'huile Sonitherm® n°2. Ce fluide est donc ajouté à notre sélection, afin d'évaluer la performance d'une huile minérale, en comparaison des produits synthétiques. En effet, l'utilisation d'une huile minérale pour le système de stockage permettrait une réduction non négligeable du coût de l'installation : les huiles minérales sont effectivement moins coûteuses à produire, étant directement issues de coupes pétrolières et non de la chimie fine. Par exemple, l'huile Sonitherm® n°2 sélectionnée est vendue 2€ le litre, contre environ 5,5€ pour l'huile Jarytherm® DBT. Afin de compléter l'éventail de fluides testés en vieillissement, une huile silicone est également ajoutée : ces fluides sont intéressants d'un point de vue stabilité thermique et vis-à-vis de leur impact environnemental et de leur toxicité, plus faibles que pour des huiles synthétiques ou minérales. Par contre, ils sont généralement plus coûteux, et leur utilisation dans des systèmes thermocline, pour lesquels l'objectif est de diminuer les coûts, n'est donc pas envisagée à ce jour.

Les critères de sélection pour ces sept huiles sont repris des Tableau 8 et Tableau 9 et rassemblés dans le Tableau 14. Pour les deux nouveaux fluides, Sonitherm® n°2 et DPDM® 400, peu de données « fournisseur » sont disponibles, notamment sur les propriétés physico-chimiques.

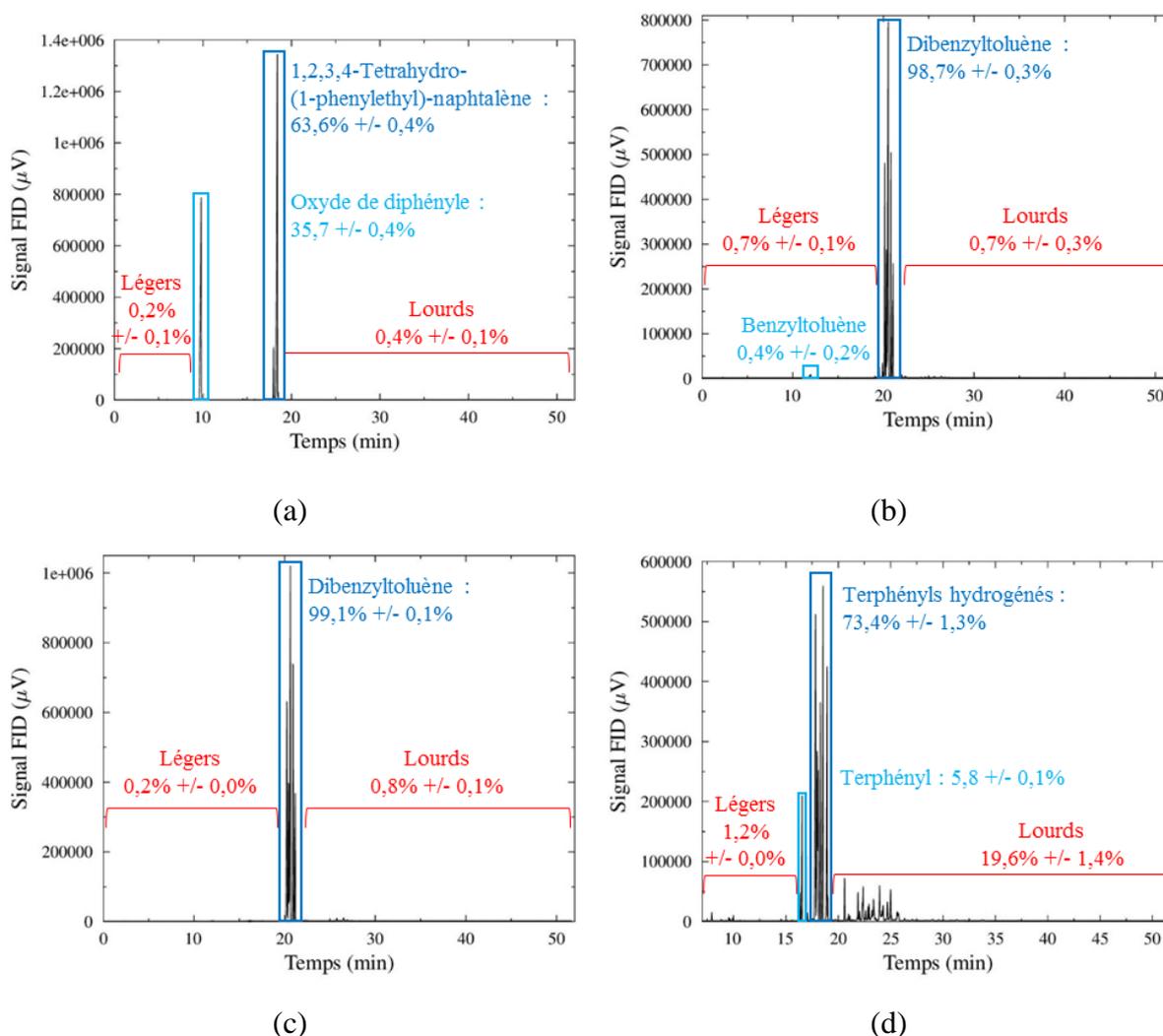
Tableau 14 : Propriétés des huiles sélectionnées d'après les données fournisseur

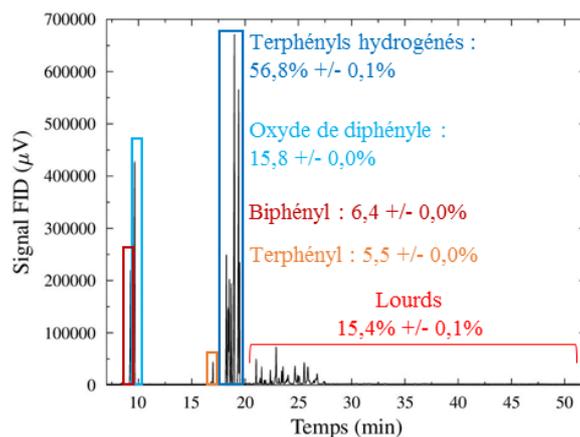
Huile	Dowtherm® G	DPDM® 400	Jarytherm® DBT	Marlotherm® SH	Sonitherm® n°2	Therminol® 66	Therminol® 68
Références	[108]	[139]	[114]	[115]	[140]	[119]	[120]
T_{min} (°C)	- 6	25	0	- 5	- 15	- 3	- 26
T_{max} cœur (°C)	360	300	350	350	340	345	360
T_{max} film (°C)	-	-	370	380	360	375	390
T_{Point éclair} (°C)	137 (ouvert)	300 (ouvert)	212 (fermé)	212 (fermé)	260 (ouvert)	170 (fermé)	155 (fermé)
T_{Auto-inflammation} (°C)	432	-	500	500	-	374	-
μ_{20°C} (mPa.s)	12,7	547	52,3	49,1	-	123	35,7
ρ_{200°C} (kg.m⁻³)	907	-	911	915	779	885	898
Cp_{200°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,18	-	2,16	2,22	2,40	2,20	2,20
ρCp_{200°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	1,98	-	1,97	2,03	1,87	1,94	1,98
ρ_{300°C} (kg.m⁻³)	830	-	836	844	718	809	826
Cp_{300°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,52	-	2,48	2,59	2,66	2,57	2,53
ρCp_{300°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	2,09	-	2,07	2,19	1,91	2,08	2,09
μ_{300°C} (mPa.s)	0,30	-	0,37	0,38	-	0,41	0,34
λ_{300°C} (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,094	-	0,105	0,094	-	0,095	0,101
ρ_{350°C} (kg.m⁻³)	791	-	799	808	687	766	790
Cp_{350°C} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	2,7	-	2,64	2,78	2,79	2,77	2,69
ρCp_{350°C} (MJ.m⁻³.K⁻¹)	2,14	-	2,11	2,25	1,91	2,12	2,12
μ_{350°C} (mPa.s)	0,21	-	0,30	0,27	-	0,32	0,25
P_{vap 350°C} (bar)	< 4	-	< 1	< 1	-	< 1	< 3
λ_{350°C} (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,088	-	0,101	0,087	-	0,088	0,097
(ouvert) : Température de point éclair mesurée avec la méthode du vase ouvert / (fermé) : température de point éclair mesurée avec la méthode du vase clos							

La composition des huiles sera évaluée par chromatographie phase gaz, tel que présenté dans le paragraphe II.B.1. Cette analyse ne pourra être utilisée que pour les huiles synthétiques, la colonne de chromatographie choisie n'étant pas compatible avec les huiles minérales et silicone. Au laboratoire LaTEP, comme présenté en partie II.B, des appareils pour la mesure de la viscosité, de la chaleur spécifique et de la masse volumique sont également disponibles. Ces moyens de caractérisation permettront une comparaison objective des fluides sélectionnés, affranchie des différents protocoles et appareils utilisés par les fournisseurs. Pour les huiles Sonitherm® et DPDM®, elle permettra également de situer ces deux fluides par rapport aux huiles synthétiques, en termes de performance de stockage.

II.C.1. Composition des huiles sélectionnées

Les chromatogrammes obtenus pour les cinq huiles synthétiques sont présentés sur la Figure 27. Pour chacun, une distinction est faite entre un ou des composés majoritaires, les légers, sortant de la colonne avant ce composé majoritaire, et les lourds, sortant après. Les pourcentages présentés correspondent aux moyennes obtenues sur trois essais.





(e)

Figure 27 : Chromatogrammes des cinq huiles synthétiques à l'état neuf. (a) Dowtherm® G ; (b) Jarytherm® DBT ; (c) Marlotherm® SH ; (d) Therminol® 66 ; (e) Therminol® 68

Ces chromatogrammes mettent en évidence la grande diversité des fluides sélectionnés, ainsi que la facilité ou non de leur analyse. En effet, l'analyse chromatographique sera plus facilement exploitable pour une huile contenant un ou deux composés (Jarytherm® DBT ou Marlotherm® SH) que pour un mélange de nombreux constituants (Therminol®). De plus, un nombre élevé de constituants augmente également le nombre de réactions de dégradation possibles, et donc de produits de décomposition. L'analyse chromatographique confirme également que les huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH ont des compositions similaires, avec comme composant majoritaire le dibenzyltoluène, à plus de 98%. Dans une optique de suivi de dégradation, ces deux huiles seront donc à privilégier pour la facilité d'analyse de leur vieillissement.

II.C.2. Capacité de stockage des sept huiles choisies

Pour chacun des fluides sélectionnés, des mesures de chaleur spécifique et masse volumique ont été réalisées, permettant de remonter à la capacité de stockage de l'huile, exprimée en $\text{MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Pour chaque caractérisation, trois échantillons ont été testés : les moyennes ainsi que leurs écarts-types sont présentées sur la Figure 28, pour respectivement la chaleur spécifique et la masse volumique. La combinaison de ces deux propriétés, la capacité de stockage, est tracée sur la Figure 29. Comme précisé au paragraphe II.B.2, la mesure de la chaleur spécifique est réalisée entre 20 et 280°C, du fait de limitations au niveau des capsules utilisées, et ne couvre donc pas la totalité de la gamme de fonctionnement envisagée pour le système de stockage (jusqu'à 350°C). De la même manière, la mesure de la masse volumique est limitée en température du fait du point éclair des huiles. Cette limitation se retranscrit sur les mesures de masse volumique, et également sur la capacité de stockage.

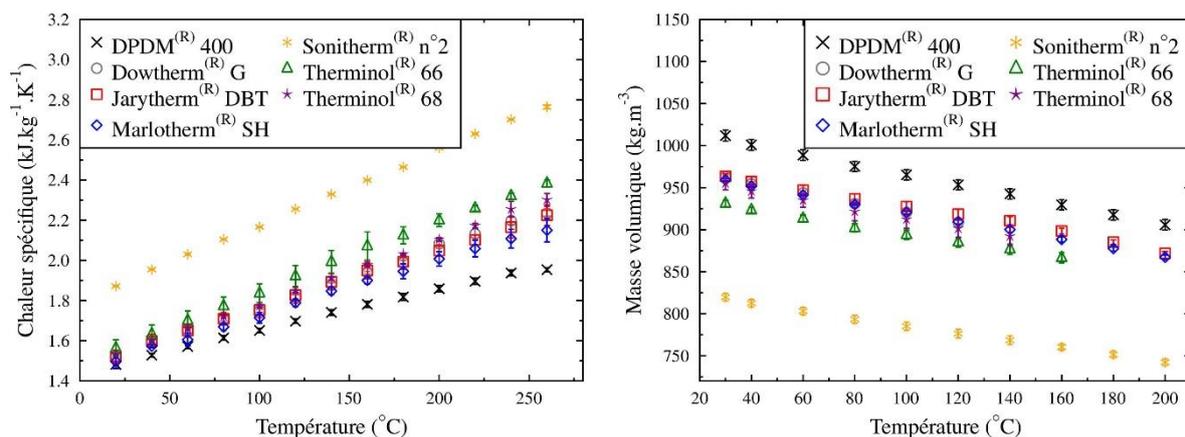


Figure 28 : Évolutions expérimentales de la chaleur spécifique et de la masse volumique des huiles à l'état neuf

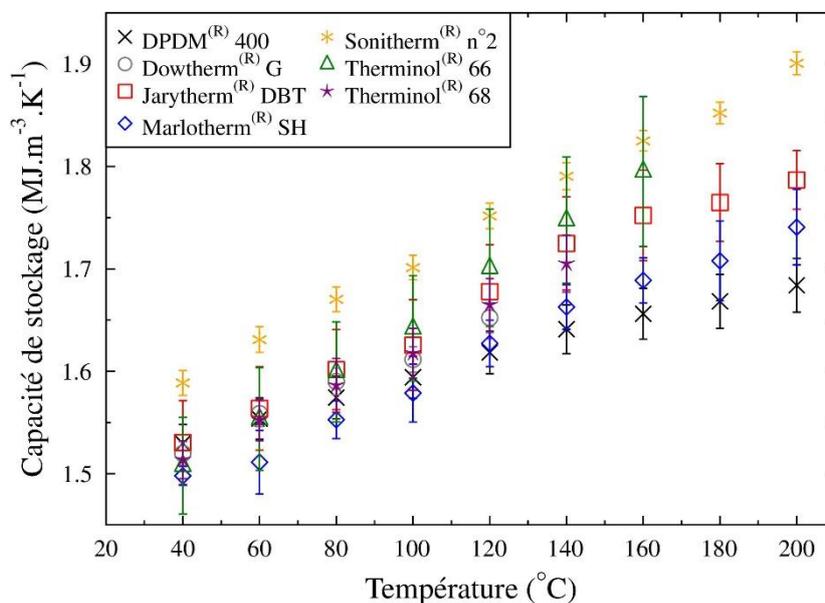


Figure 29 : Évolution expérimentale de la capacité de stockage des huiles à l'état neuf, calculée à partir des mesures de chaleur spécifique et masse volumique

Les résultats obtenus sur les Figure 28 et Figure 29 peuvent être comparés aux données « fournisseur » rassemblées dans le Tableau 14. Pour la chaleur spécifique et la masse volumique, les huiles se hiérarchisent selon l'ordre attendu d'après les informations « fournisseur », à une exception près : l'huile Marlotherm® SH, qui expérimentalement correspond étroitement à l'huile Jarytherm® DBT, alors que ses propriétés « fournisseur » devaient être supérieures. Ce résultat expérimental confirme cependant la similarité forte des deux huiles, déjà mise en évidence par les chromatogrammes de la Figure 27. Les écarts observés entre les huiles sur la chaleur spécifique et la masse volumique sont compensés dans le calcul de la capacité de stockage, qui est similaire pour tous les fluides. Ce résultat est en accord avec les données « fournisseur » présentées dans le Tableau 14. Ainsi, ce critère n'est pas suffisant pour départager les fluides sélectionnés, leur performance de stockage à une température donnée étant identique aux incertitudes près.

II.C.3. Viscosité à 40 et 100°C

Afin de compléter la caractérisation des huiles à l'état neuf, des mesures de viscosité ont été réalisées selon le protocole défini au paragraphe II.B.5. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Viscosité dynamique, exprimée en mPa.s, pour les sept huiles à l'état neuf

T (°C)	40	100
DPDM® 400	197 +/- 3	37,4 +/- 0,1
Dowtherm® G	5,87 +/- 0,04	1,45 +/- 0,00
Jarytherm® DBT	16,8 +/- 0,1	2,12 +/- 0,01
Marlotherm® SH	17,5 +/- 0,1	3,02 +/- 0,00
Sonitherm® n°2	102 +/- 0	10,6 +/- 0,1
Therminol® 66	33,3 +/- 1,1	4,12 +/- 0,06
Therminol® 68	13,6 +/- 0,1	2,62 +/- 0,02

Les résultats expérimentaux sont, comme pour les autres propriétés, cohérents avec les données « fournisseur », à l'exception de l'huile Marlotherm® SH, qui montre une viscosité légèrement accrue. Contrairement à la capacité de stockage, qui était équivalente pour les sept huiles, une différenciation est possible sur la viscosité. Les huiles minérales et silicone sont largement plus visqueuses que les huiles synthétiques, aux deux températures de mesure considérées. La viscosité étant liée au dimensionnement de l'installation, notamment pour le démarrage à froid, l'utilisation d'une huile synthétique semble donc préférable.

II.C.4. Autres critères

Au-delà de leurs propriétés thermo-physiques, les huiles sélectionnées peuvent être comparées sur d'autres critères, tels que leur impact environnemental ou leur prix. La partie environnementale du projet Therm'Stock a été prise en charge par le laboratoire COSMER, en particulier sur l'analyse globale du système de stockage développé, mais une comparaison sur la base des données de sécurité de chacun des fluides est possible, et présentée dans ce qui suit.

Parmi les sept fluides considérés, cinq sont des huiles synthétiques, donc issues de la chimie fine, la Sonitherm® est minérale, issue de coupes pétrolières, et la dernière, la DPDM® 400 est une huile silicone. Cette dernière famille de fluide est reconnue pour son faible impact sur l'environnement et la santé, qui permet une utilisation dans des circuits ouverts, et dans des bains thermostatés par exemple. L'huile minérale ne présente pas de danger particulier, d'après la fiche de sécurité, mais sa production liée au pétrole impacte négativement son empreinte environnementale. Pour les autres huiles, synthétiques, les mentions de danger listées dans les fiches de sécurité sont rassemblées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Mentions de danger relevées dans les fiches de sécurité des huiles synthétiques

Mention de danger	Dowtherm® G	Jarytherm® DBT	Marlotherm® SH	Therminol® 66	Therminol® 68
Danger pour l'environnement aquatique (H400-H413)	H400 / H410	H413	H413	H411	H411
Danger en cas d'ingestion (H304)					
Danger pour les yeux (H319)					

Les cinq huiles synthétiques sélectionnées présentent un danger pour l'environnement aquatique, les fluides ayant le moins d'impact étant la Jarytherm® DBT et la Marlotherm® SH. Ces deux huiles présentent cependant un danger supplémentaire en cas d'ingestion. Ainsi, l'huile la plus favorable du point de vue environnemental serait l'huile silicone, la DPDM® 400.

Cependant, les systèmes de stockage doivent également répondre à une contrainte économique, l'objectif étant d'aboutir au système le plus compétitif afin de favoriser le développement de ces technologies. Dans cette optique, la solution la plus intéressante est l'utilisation d'huile minérale. En effet, les ordres de prix suivants ont pu être obtenus par contact avec les fournisseurs :

- Sonitherm® n°2 : 2€/L
- Jarytherm® DBT : 5,5€/L
- DPDM® 400 : 43€/L

Un équilibre devra donc être trouvé entre coût du système et mise en place des mesures de protection liées au travail avec les huiles thermiques.

II.C.5. Huile sélectionnée pour les tests de vieillissement

Le choix du fluide résultera donc d'un compromis entre ses propriétés, son impact environnemental, et son coût. Les sept huiles sélectionnées ayant des capacités de stockage similaires, le choix du fluide à tester en vieillissement ne peut se baser sur cette propriété. En considérant les autres points de comparaison, soit la composition, la viscosité, et également la température d'auto-inflammation, évoquée en partie II.A, les huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH semblent les plus prometteuses. Ces deux huiles présentent des compositions similaires, avec une molécule majoritaire, le dibenzyltoluène, ce qui facilite le suivi de leur évolution par chromatographie. Etant des huiles synthétiques, elles sont moins chères que les huiles silicone, mais leur utilisation imposera des contraintes environnementales plus fortes, les rejets en environnement aquatique devant être évités.

Les compositions des deux fluides étant proches, nous avons choisi de nous focaliser sur une seule de ces deux huiles, la Jarytherm® DBT, produite par ARKEMA. Les autres huiles sélectionnées ne sont pas pour autant écartées du projet, et feront l'objet d'une série de tests permettant d'évaluer l'influence de la composition, et de la structure des molécules, sur le vieillissement du fluide.

II.D. Banc de vieillissement

Le banc d'essai utilisé, nommé « BECHT » pour « Banc d'Essai en Cyclage Haute Température », a été développé lors de travaux précédents, dont l'objectif était de caractériser le vieillissement en cyclage de matériaux à changement de phase [141]. Afin de travailler avec des huiles thermiques, plusieurs adaptations ont été réalisées dans le cadre de la thèse, et sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.D.1. Caractéristiques des cellules de test

Le banc d'essai est présenté sur la Figure 30. Il se compose de 8 blocs de test indépendants, séparés par des parois en béton cellulaire assurant l'isolation thermique. Des gaines rigides ventilées ont été insérées dans certaines parois, une pour chaque bloc. Elles permettent de renouveler l'air présent dans un bloc en cours d'essai, et ainsi de faciliter le refroidissement du système. Chaque bloc de test contient une cellule en acier inoxydable 316L, et ses différentes connectiques : un circuit d'azote, afin d'inertier le ciel gazeux des cellules, et un circuit de purge, afin d'éviter toute montée en pression pendant le vieillissement. La pression pour chaque cellule est suivie à l'aide d'un manomètre Swagelok. Ce suivi permet de vérifier qu'une légère surpression est maintenue dans les cellules pendant toute la durée du test, afin d'éviter une entrée d'air. Ce manomètre détectera également une accumulation de produits de dégradation dans le ciel gazeux, nécessitant une purge de la cellule. L'utilisation d'un gaz inerte tel que l'azote permet de s'affranchir de tout risque d'oxydation de l'huile, qui fausserait les résultats de vieillissement.



Figure 30 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental « BECHT »

La cellule se compose d'un corps en acier inoxydable et d'un couvercle du même matériau, les deux étant maintenus par un collier de serrage, également en acier inoxydable. Ces colliers, fournis par la société Fullvac, sont associés à des joints graphite découpés sur mesure pour assurer l'étanchéité des cellules. Un suivi de la masse d'huile avant et après les tests est réalisé

pour chacune, afin d'évaluer les possibles pertes par évaporation ou lors des purges. Les composants de la cellule, ainsi qu'une vue d'ensemble, sont présentés dans la Figure 31.



Figure 31 : Détail des composants du système d'étanchéité ; Vue d'une cellule de test montée

II.D.2. Gestion de la température

La chauffe de chaque cellule est gérée par un collier chauffant enserrant sa paroi extérieure sur 6 cm de hauteur. Ces colliers, d'une puissance de 620 W, ont été fournis par la société TC Direct, et permettent d'atteindre une température maximale de l'ordre de 400°C. Deux thermocouples type K sont associés à chaque cellule, le premier étant placé à l'intérieur, pour une mesure de la température de l'échantillon, et un second entre la paroi extérieure et le collier chauffant, pour la régulation. Cette régulation est effectuée à l'aide d'un contrôleur PID, qui module le signal envoyé au collier chauffant en fonction de l'écart entre la température de paroi et la consigne définie par l'utilisateur (Figure 32). Il est important de souligner ici que la consigne entrée correspond donc à la température visée en paroi de cellule, alors que la température d'intérêt est celle de l'échantillon à l'intérieur : pour chaque test, un delta de température paroi/cœur de cellule doit donc être défini, afin d'obtenir la température de vieillissement désirée. Le delta à appliquer dépend de plusieurs paramètres, comme l'inertie de la cellule utilisée, la température cible, le remplissage, ... et pourra donc varier d'un test à l'autre.

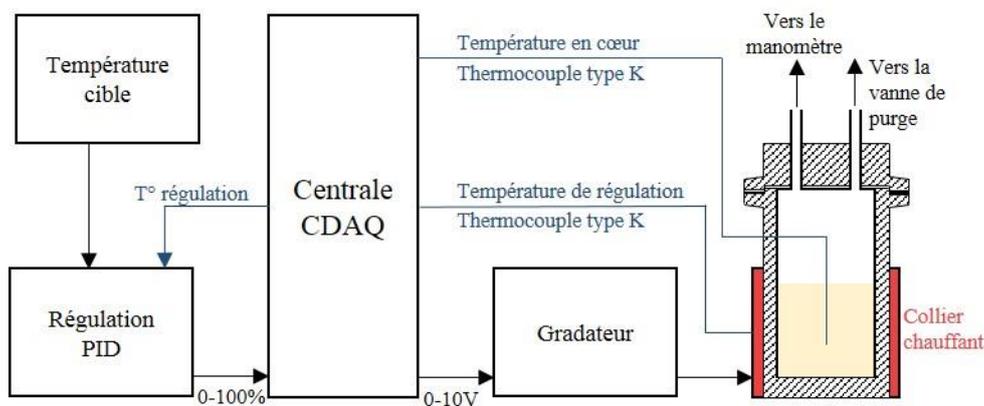


Figure 32 : Schéma du dispositif de régulation d'une cellule de test

Le refroidissement des cellules peut également être contrôlé pendant les tests, en utilisant les gaines ventilées insérées dans les parois. Ces ventilateurs fonctionnent uniquement en mode

on/off, et leur démarrage est conditionné par un écart donné entre la température de paroi mesurée et la consigne.

II.D.3. Logiciel de pilotage

Le logiciel de pilotage de l'installation a été développé par A. Lomonaco sous Labview [141], et modifié par la suite afin d'en simplifier l'utilisation. L'interface de la version simplifiée est présentée sur la Figure 33.

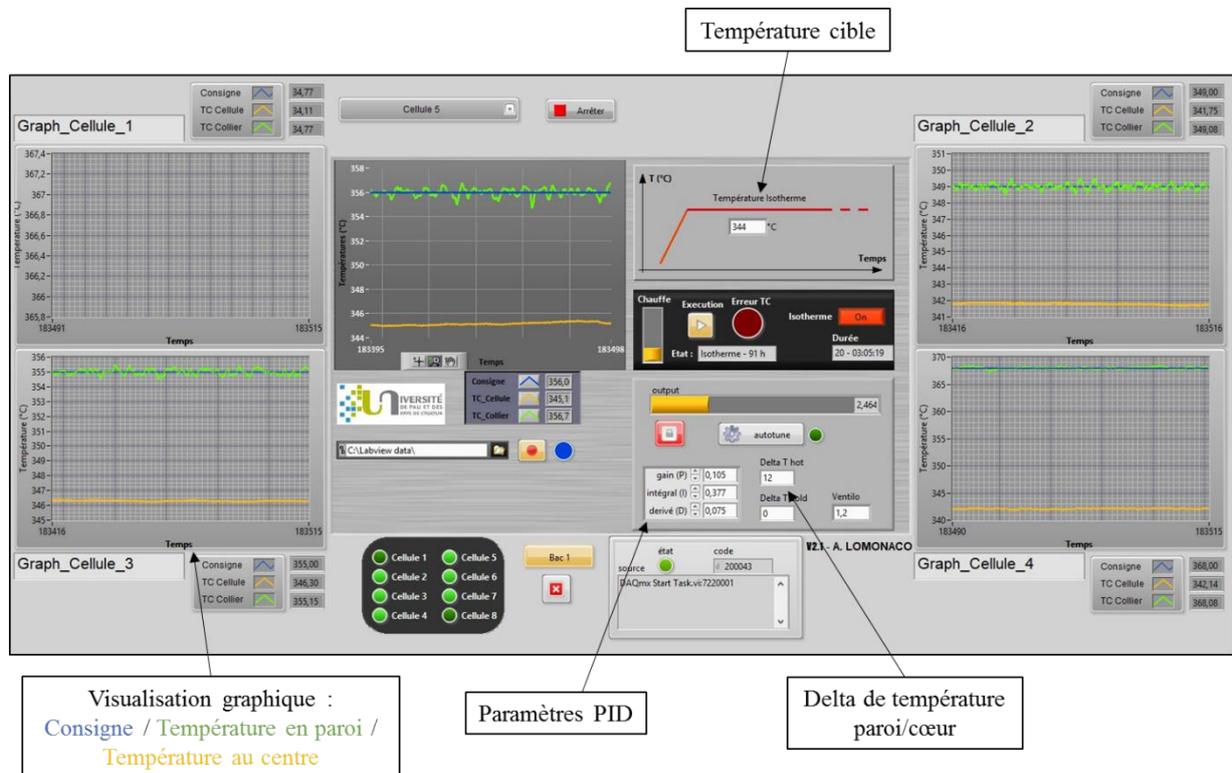


Figure 33 : Interface développée sous Labview pour le suivi des tests de vieillissement

Quatre cellules peuvent être affichées simultanément, afin de suivre en temps réel les évolutions des températures de cœur et paroi. Les premiers tests réalisés étant isothermes (maintien de la température cible pour une durée donnée), seules deux informations doivent être rentrées pour chaque cellule :

- la température cible ;
- le delta température cœur / paroi.

Les paramètres PID sont identiques pour chaque cellule, ainsi que les conditions de mise en marche des ventilateurs. Un enregistrement des données est réalisé toutes les 10 secondes.

II.D.4. Protocole de test

Le protocole de test utilisé pour le vieillissement a été défini à partir des données recueillies dans la littérature (paragraphe I.D.4). En effet, la majorité des études conduites sur des huiles opte pour un fonctionnement isotherme, sans circulation de fluide, et sous atmosphère inerte. C'est donc le mode isotherme qui a été sélectionné pour notre étude. En termes de durée, un

minimum de 500h a été fixé, ce qui doit permettre une première estimation du vieillissement et de la compatibilité des matériaux.

Deux grands types de tests sont effectivement réalisés : du vieillissement, avec une huile seule, qui permet d'évaluer sa stabilité thermique et l'influence de différents paramètres (température, composition de l'huile), et des études de compatibilité, qui se focalisent sur une combinaison huile/solide à une température et un temps donnés. Pour les études de compatibilité avec certains solides, susceptibles de contenir des polluants et/ou des traces d'eau, un prétraitement des matériaux est réalisé en l'absence d'huile. Ce prétraitement se déroule sur 4 jours, en maintenant le solide à des températures fixées : 50°C, 150°C, 300°C et finalement la température de vieillissement choisie. Dans tous les cas, après ajout de l'huile, la montée en température jusqu'à la consigne se fait par paliers de 100°C, afin d'éviter une chauffe brutale du fluide, et un possible dégazage. Le protocole utilisé est schématisé sur la Figure 34.

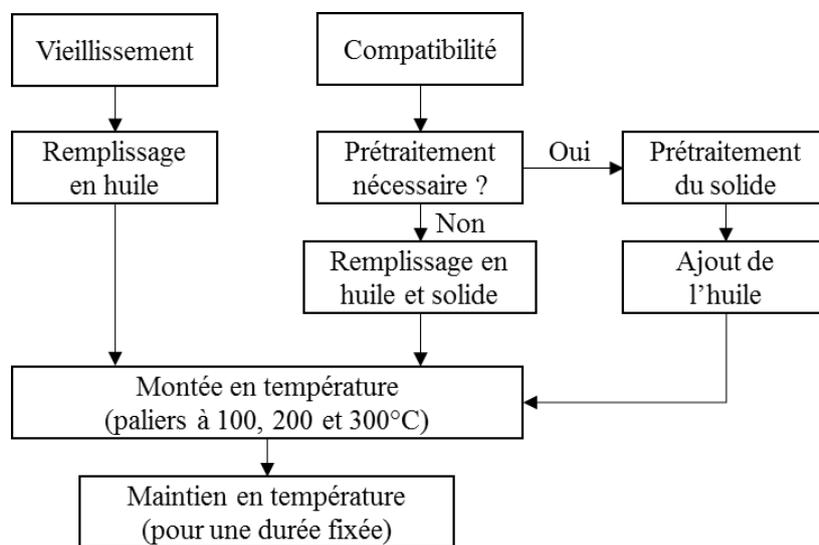


Figure 34 : Détail des protocoles de test utilisés pour l'évaluation du vieillissement de l'huile ou de la compatibilité d'une combinaison huile/solide

II.D.5. Validation du protocole de test par comparaison avec les données de la littérature

L'huile Jarytherm® DBT sélectionnée pour la première campagne de test a déjà été étudiée dans le cadre des travaux de Fasquelle et al. [137]. Il s'agissait pour les auteurs d'estimer la compatibilité de cette huile avec différents matériaux solides, de l'alumine et des déchets vitrifiés. Leurs tests ont été conduits à deux températures, 300 et 330°C, sur 500h, en isotherme et sans circulation de fluide. Le protocole défini pour notre étude est donc similaire à celui utilisé par Fasquelle et al., ce qui permet de le valider en utilisant les résultats publiés par ces auteurs.

En termes de dispositifs de vieillissement utilisés, l'installation de Fasquelle et al., présentée dans la Figure 35, permet d'accueillir des volumes plus importants de fluide, de l'ordre de 2 L contre quelques dizaines de mL pour les tests conduits au LaTEP. Les méthodes de chauffe utilisées sont similaires, un organe chauffant étant placé en paroi de la cellule de test. Ainsi, la

comparaison des résultats obtenus permettra d'une part de vérifier la cohérence du protocole de test défini au LaTEP, et d'autre part d'évaluer l'influence ou non du volume de fluide utilisé.

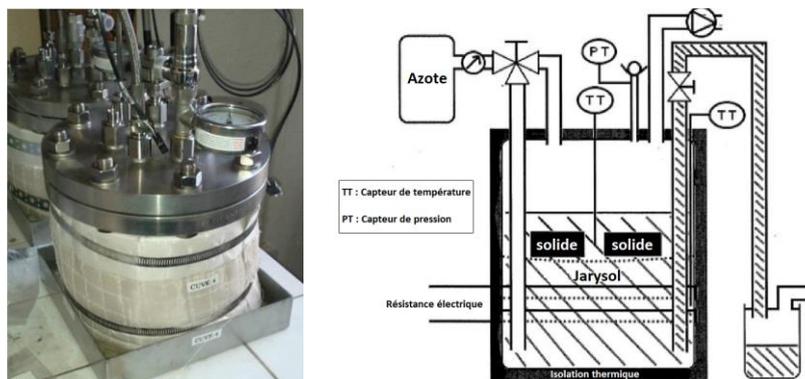


Figure 35 : Dispositif expérimental utilisé par Fasquelle et al. pour la réalisation de tests de vieillissement sur l'huile Jarytherm® DBT [73]

Les résultats obtenus par Fasquelle et al. et sur le dispositif BECHT pour le vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT seule à 300 et 330°C sont rassemblés dans le Tableau 17. La comparaison se fait sur le pourcentage de dibenzyltoluène (DBT) restant dans l'huile après vieillissement, mesuré par chromatographie phase gaz, et noté RCC (Residual Chemical Cleanliness) dans la publication de Fasquelle et al.

Tableau 17 : Comparaison des compositions des échantillons d'huile Jarytherm® DBT obtenus après vieillissement sur 500h à 300 et 330°C

	%DBT restant après 500h à 300°C	%DBT restant après 500h à 330°C
Fasquelle et al. [137]	98,6	95,6
LaTEP	98,1 +/- 0,2	95,8 +/- 0,1

Les résultats obtenus sur le vieillissement de l'huile seule aux deux températures sont cohérents, ce qui permet de valider le protocole de test défini au LaTEP. De plus, aucune influence du volume de fluide utilisé n'est visible sur la durée de test étudiée (500h).

Une seconde comparaison est possible avec des données partagées par ARKEMA dans le cadre du projet Therm'Stock. Des tests ont été réalisés par l'entreprise sur le vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT seule à 340°C. Comme dans le cas de Fasquelle et al., le protocole de test est identique à celui défini au LaTEP, isotherme et statique. Les volumes d'huile introduits et méthodes de chauffe sont également très similaires à ceux du LaTEP. Les résultats obtenus sont comparés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Comparaison des compositions des échantillons d'huile Jarytherm® DBT obtenus après vieillissement sur 500h à 340°C

	%DBT restant après 500h à 340°C
ARKEMA	94,56
LaTEP	94,9 +/- 0,1

Comme pour les études à 300 et 330°C, les pourcentages de dibenzyltoluène (DBT) restants dans l'huile après vieillissement sont similaires, et valident le protocole défini ainsi que le dispositif utilisé.

II.E. Sélection des huiles thermiques et caractérisations - Bilan

Le chapitre II a permis de présenter les différents appareils disponibles au LaTEP. Après validation des protocoles de test définis sur ces équipements, par comparaison avec la littérature, ils ont été utilisés pour l'étude de plusieurs huiles thermiques disponibles commercialement.

La sélection de ces huiles s'est basée sur les données « fournisseur » disponibles sur Internet et plusieurs critères propres au stockage thermocline et liés au projet Therm'Stock. Ainsi, les fluides choisis ont des pressions de vapeur saturante inférieures à 6 bars, et les capacités de stockage les plus élevées parmi la trentaine d'huiles évaluées. Ces fluides sont la Dowtherm® G, la Jarytherm® DBT, la Marlotherm® SH et les Therminol® 66 et 68. Il s'agit d'huiles dites « synthétiques », issues de la chimie fine : afin de compléter le panel de fluides testés, une huile minérale et une huile silicone ont également été considérées, respectivement la Sonitherm® n°2 et la DPDM® 400.

Quatre paramètres ont été mesurés pour ces huiles à l'état neuf, en utilisant les appareils disponibles :

- la composition, par chromatographie phase gaz ;
- la chaleur spécifique, par calorimétrie différentielle à balayage ;
- la masse volumique, à l'aide d'un dispositif adapté sur un analyseur thermogravimétrique ;
- la viscosité dynamique, sur un rhéomètre équipé d'une géométrie « double-gap ».

La caractérisation des sept huiles sélectionnées a mis en évidence leur forte similarité en termes de propriétés, notamment pour la capacité de stockage. Elles ont donc été départagées sur d'autres critères, tels que la sécurité, en prenant en compte leur température d'auto-inflammation, et la viscosité dynamique : les huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH ont présenté un léger avantage sur ces points. Comme ces deux fluides ont des compositions très similaires, le choix a été fait de se focaliser dans un premier temps sur l'huile Jarytherm® DBT. Des études sur cette huile ont donc été réalisées, et sont présentées dans le chapitre III suivant.

Chapitre III - Études de vieillissement et compatibilité

Plusieurs huiles thermiques ont pu être caractérisées à l'état neuf, sur leurs propriétés (chaleur spécifique, masse volumique et viscosité dynamique) et leur composition. Cette première comparaison a permis de sélectionner l'huile Jarytherm® DBT comme étant la plus prometteuse pour une application en stockage thermocline dual-media. Ce choix doit cependant être validé en considérant sa résistance au vieillissement, et sa compatibilité avec différents matériaux solides. Ainsi, ce chapitre présente les études de compatibilité réalisées sur l'huile Jarytherm® DBT au contact de différents matériaux, et son vieillissement à différents temps et températures. À titre de comparaison, les autres huiles sélectionnées précédemment ont également été évaluées. Enfin, une étude du banc de test utilisé est proposée, afin notamment d'établir un lien entre essais en laboratoire et fonctionnement sur une installation.

III.A. Influence du matériau solide

Les premiers tests réalisés se sont focalisés sur l'huile Jarytherm® DBT, et plus particulièrement sur sa compatibilité avec différents solides. Les démonstrateurs de stockage thermocline dual-media recensés dans la littérature, présentés brièvement au chapitre I, se sont majoritairement concentrés sur l'utilisation de roches naturelles en remplacement du fluide caloporteur. Les roches présentent effectivement de nombreux avantages, dont une grande disponibilité et un faible coût. Cependant, certains auteurs ont investigué d'autres familles de matériaux, comme le verre, matériau inerte chimiquement, les métaux, pour leur capacité de stockage élevée, ou l'alumine. Pour les études de compatibilité, il a donc semblé cohérent de couvrir toutes les grandes familles de matériaux.

III.A.1. Présentation des solides sélectionnés pour les tests de compatibilité

La première étude de compatibilité réalisée s'est focalisée sur les roches naturelles, et plus précisément sur le mélange à deux granulométries déjà éprouvé dans les installations CEA, avec des roches de diamètre nominal 3 cm et du sable de filtration de diamètre 3 mm [70]. L'utilisation d'une double granulométrie permet de diminuer davantage la porosité dans le stockage (ici 0,27 au lieu de 0,4 en moyenne), et donc le volume de fluide coûteux nécessaire. En complément de ce premier matériau, une autre roche naturelle, le quartzite, a été sélectionnée. À l'inverse des roches utilisées dans les installations CEA, le quartzite provient généralement d'une même carrière d'extraction, et est donc plus homogène en composition. Ce matériau a également démontré une bonne résistance lors de cyclages thermiques et vieillissement en présence de sels fondus [19], [142]. À cette grande famille de roches viennent s'ajouter un acier, une alumine haute pureté, deux types de verre, et deux types de béton (béton classique et béton « vibré », pour lequel les bulles d'air sont expulsées par vibration). Les détails sur chacun des matériaux utilisés, avec notamment leurs fournisseurs et leurs propriétés, sont rassemblés dans le Tableau 19. À titre de comparaison, les propriétés de l'huile Jarytherm® DBT sur la plage de température 20-360°C sont également présentées.

Tableau 19 : Présentation des matériaux solides identifiés pour l'étude de compatibilité avec l'huile Jarytherm® DBT

Matériau	Type	Fournisseur	Référence	ρC_p (MJ.K ⁻¹ .m ⁻³)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Acier	AISI 1010	EIP	[143]	3,53 – 4,45	49,8
Béton	-	Babcock Wanson	[144]	2,3	1,7
Alumine	Denstone® 99	Saint Gobain	[87]	2,75	21
Quartzite	-	Carayon	[72]	2,08	5,7
Roches	-	Babcock Wanson	[90]	2,11	5,5
Sable	-	Babcock Wanson	[90]	2,11	5,5
Verre	Soda lime	Sigma Aldrich / Preciball	[145]	1,73 – 1,92	1,0 – 1,1
Verre	Borosilicate	Sigma Aldrich	[146]	1,83 – 2,16	1,2
Jarytherm® DBT	-	ARKEMA	[83]	1,65 – 2,11	0,128 – 0,1

Une grande diversité est visible au niveau des capacités de stockage des matériaux solides sélectionnés, mais les valeurs sont équivalentes ou supérieures à celle de l'huile Jarytherm®, ce qui permet de ne pas dégrader la capacité de stockage du système par l'ajout d'un solide de remplissage. De larges variations sont également observées sur la conductivité thermique, mais elle reste, pour tous les solides, largement supérieure à celle de l'huile thermique. La majorité des particules sont conditionnées sous forme de billes (acier, verres, alumine) ou s'approchent d'une forme sphérique (sable, roches, quartzite). Pour les bétons, reçus sous forme de cylindres, il a par contre été nécessaire de casser le matériau, afin d'obtenir des solides de taille adéquate pour notre dispositif expérimental. Les diamètres, ou diamètres équivalents, pour chacun des matériaux sont rassemblés dans le Tableau 20, accompagnés d'une photographie avant mise en contact avec l'huile.

Tableau 20 : Matériaux solides investigués pour une combinaison avec l'huile Jarytherm® DBT

Matériau	Acier	Béton / Béton vibré	Alumine
Diamètre (mm)	7	20 +/- 5	19
Photographie avant mise en contact			

Matériau	Quartzite	Roches	Sable
Diamètre (mm)	4 +/- 1,6	30 +/- 5	3
Photographie avant mise en contact			

Matériau	Verre soda lime			Verre borosilicate
Diamètre (mm)	3 / 10 / 7			3
Photographie avant mise en contact				

III.A.2. Protocole de test et campagnes d'essai

Chacun des solides présentés au paragraphe III.A.1 a fait l'objet d'une étude de compatibilité avec l'huile Jarytherm® DBT, dans le dispositif de vieillissement décrit au chapitre II. Le protocole adopté est l'utilisation du mode isotherme, donc d'un maintien à une température fixe, ici 330 ou 340°C, pour une durée prédéterminée, 500h. Cette durée doit permettre une première évaluation de la compatibilité huile/solide, à une température proche de la limite d'utilisation du fluide. La première campagne a été réalisée à 330°C, en complément d'essais menés par d'autres partenaires du projet Therm'Stock. Pour la suite, il a semblé plus judicieux d'augmenter cette température à 340°C, afin de favoriser les réactions de dégradation du fluide, et donc des réactions éventuelles de catalyse par le solide. Les paramètres des campagnes d'essai permettant l'analyse de l'influence du solide sont listés dans le Tableau 21. Chaque essai est identifié par le numéro de campagne suivi du numéro de la cellule utilisée.

Tableau 21 : Essais réalisés pour évaluer la compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec plusieurs solides

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	D _p (mm)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)	Ratio massique huile/solide
C1-1	JDBT	Roches	330	500	30	57	0,95
C1-2	JDBT	Roches + Sable	330	500	30 / 3	342	0,39
C1-3	JDBT	Sable	330	500	3	458	0,66
C2-1	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	3	245	0,61
C2-2	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	3	170	1,77
C2-3	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	3	82	3,70
C3-1	JDBT	Verre soda lime	340	500	3	82	3,59
C3-2	JDBT	Béton	340	500	20	50	0,86
C3-3	JDBT	Béton vibré	340	500	20	50	0,85
C3-6	JDBT	Quartzite	340	500	4	49	3,55
C3-7	JDBT	Alumine	340	500	19	34	0,82
C3-8	JDBT	Acier	340	500	7	83	0,50
C4-6	JDBT	Verre soda lime	340	500	10	179	0,29
C10-8	JDBT	Alumine fractionnée	340	500	-	68	0,73
C13-5	JDBT	Verre soda lime	340	500	7	83	0,6
C1-4	JDBT	-	330	500	-	-	-
C3-4	JDBT	-	340	500	-	-	-

La surface d'échange huile/solide est calculée en considérant des solides parfaitement sphériques et non poreux (pas d'imprégnation de l'huile dans le solide), et constitue donc uniquement une indication pour certains matériaux non sphériques, comme les roches naturelles ou le béton. L'hypothèse d'une faible porosité des roches s'appuie sur plusieurs travaux ayant mesuré cette propriété, notamment pour le quartzite, et aboutissant à des valeurs inférieures à 2% [147], [148]. Un suivi de la masse du solide avant et après vieillissement au contact de l'huile permettra de confirmer cette hypothèse. La surface d'échange, même si elle est ici indicative, aura néanmoins une influence sur les interactions huile/solide, et devra donc être incluse dans l'analyse des résultats de compatibilité.

Après vieillissement, le solide et l'huile sont analysés séparément. Aucun dispositif d'analyse de solide n'étant disponible au laboratoire, seul un suivi de la masse avant et après mise en contact avec l'huile est effectué. En ce qui concerne les échantillons de fluide vieillis, ils sont analysés suivant les protocoles définis au chapitre II (composition, masse volumique, chaleur spécifique et viscosité dynamique).

III.A.3. Résultats qualitatifs

Dans un premier temps, une simple analyse visuelle peut permettre une évaluation de la compatibilité : il s'agit de comparer l'aspect de l'huile et des solides avant et après vieillissement. Les échantillons d'huile récupérés sont présentés dans la Figure 36.



Figure 36 : Echantillons d'huile collectés après vieillissement sur les différentes campagnes d'essai présentées dans le tableau 3.

De haut en bas et de gauche à droite : Huile neuve et Campagne 1, C1-1 à C1-4 ; Campagne 2, C2-1 à C2-4 ; Huile neuve et Campagne 3, C3-4, C3-1 à C3-8 ; Autres campagnes, C4-6, C10-8 et C13-5

L'huile Jarytherm® DBT neuve est translucide. Ainsi, une évolution de la couleur de l'huile est visible dans tous les cas, même si elle reste limitée pour les échantillons de fluide vieilli seul et certaines combinaisons huile/solide (acier, alumine, verres). Un changement prononcé est par contre observé pour les huiles vieilles en présence de roches naturelles, béton ou quartzite. L'analyse des propriétés de l'huile et de sa composition permettra d'évaluer l'existence d'un lien entre cette évolution de couleur et la dégradation de l'huile.

Quelques photographies des différents solides, prises directement après leur extraction des cellules de test, sont rassemblées dans la Figure 37.



Figure 37 : Echantillons de solides collectés après les tests de compatibilité avec l'huile Jarytherm® DBT. De gauche à droite et de haut en bas : roches ; sable ; verre soda-lime ; béton ; quartzite ; acier et alumine

De la même manière que pour les huiles, certains solides montrent une évolution notable de la coloration, comme les roches naturelles, le quartzite ou le béton, même après nettoyage des matériaux (Figure 38). A l'inverse, pour l'alumine et les verres, aucune variation d'aspect n'est notable après nettoyage à l'acétone.



Figure 38 : Evolution de la couleur de certains matériaux après mise en contact avec l'huile Jarytherm® DBT et nettoyage à l'acétone – de gauche à droite : Roche, sable et quartzite

Pour les solides concernés par un changement de couleur, certaines particules ont été grossièrement broyées afin de vérifier si cette évolution se limitait à la surface ou atteignait la totalité du volume. Les résultats, présentés dans la Figure 39, montrent une variation s'étendant à l'intégralité du solide, et non pas uniquement à la surface au contact de l'huile.



Figure 39 : Matériaux solides broyés après vieillissement au contact de l'huile Jarytherm® DBT – Roche, béton, sable et quartzite (de gauche à droite)

Ainsi, il est nécessaire de confirmer que ce changement de coloration est dû à l'huile, et non à une évolution naturelle de la roche du fait du traitement thermique [149], [150]. En effet, il est possible que les variations observées ne soient dues qu'à des réarrangements prenant place dans le réseau cristallin des solides, et causant une évolution de leur couleur. Afin de conclure, des échantillons de sable et de quartzite ont été maintenus à 340°C sous air pendant trois semaines. Les photos des échantillons avant et après ce traitement thermique sont présentées dans la Figure 40.



Figure 40 : Photographies des matériaux solides avant et après vieillissement sous air à 340°C pendant 3 semaines

Aucune variation significative de la coloration des matériaux n'est visible après 3 semaines, que ce soit pour le sable ou le quartzite. Ainsi, il semble que ce soit la mise en contact avec l'huile thermique qui provoque ce changement de couleur. Le suivi des masses de solide avant et après vieillissement permettra de compléter cette observation qualitative, en détectant une possible imprégnation des particules par le fluide.

III.A.4. Résultats quantitatifs – Evolution de la composition de l'huile

La composition de l'huile est suivie par chromatographie phase gaz, tel que présenté au paragraphe II.B.1. Dans le cas de l'huile Jarytherm® DBT, la molécule de dibenzyltoluène (DBT), composant majoritaire du fluide, sert d'indicateur de dégradation. Avec le protocole de test défini, ce composé sort environ 20 minutes après l'injection de l'échantillon dans le chromatographe. Les molécules sortant plus rapidement seront considérées comme des « légers », et celles sortant après le dibenzyltoluène comme des « lourds ». Les compositions obtenues après vieillissement pour chacun des essais du paragraphe III.A.2 sont rassemblées dans le Tableau 22. Pour évaluer la dégradation subie par l'huile, une comparaison est effectuée avec l'huile neuve, et avec les huiles vieilles seules (C1-4 et C3-4).

Tableau 22 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile collectés après vieillissement sur 500h – Compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec différents solides

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
Neuve	JDBT	-	-	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
C1-4	JDBT	-	330	500	2,6 +/- 0,4	96,1 +/- 0,2	1,3 +/- 0,5
C1-1	JDBT	Roches	330	500	12,2 +/- 0,2	77,5 +/- 0,1	10,3 +/- 0,3
C1-2	JDBT	Roches + Sable	330	500	8,2 +/- 0,1	71,2 +/- 0,6	20,6 +/- 0,7
C1-3	JDBT	Sable	330	500	17,8 +/- 0,7	67,7 +/- 0,7	14,4 +/- 0,3
C3-4	JDBT	-	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
C2-1	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	4,0 +/- 0,3	94,4 +/- 0,2	1,6 +/- 0,3
C2-2	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	3,3 +/- 0,6	94,2 +/- 0,3	2,5 +/- 0,3
C2-3	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	3,0 +/- 0,1	94,6 +/- 0,2	2,5 +/- 0,2
C3-1	JDBT	Verre soda lime	340	500	1,5 +/- 0,1	94,2 +/- 0,8	4,3 +/- 0,9
C3-2	JDBT	Béton	340	500	4,1 +/- 0,2	90,8 +/- 0,1	5,0 +/- 0,3
C3-3	JDBT	Béton vibré	340	500	3,4 +/- 0,1	91,9 +/- 0,2	4,7 +/- 0,1
C3-6	JDBT	Quartzite	340	500	5,9 +/- 0,1	89,4 +/- 0,3	4,6 +/- 0,3
C3-7	JDBT	Alumine	340	500	3,4 +/- 0,1	93,8 +/- 0,1	2,8 +/- 0,2
C3-8	JDBT	Acier	340	500	3,6 +/- 0,6	94,0 +/- 0,0	2,3 +/- 0,6
C4-6	JDBT	Verre soda lime	340	500	2,9 +/- 0,6	94,2 +/- 0,4	2,9 +/- 1,0
C10-8	JDBT	Alumine fractionnée	340	500	3,5 +/- 0,6	93,8 +/- 0,6	2,7 +/- 0,4
C13-5	JDBT	Verre soda lime	340	500	3,3 +/- 0,1	93,8 +/- 0,3	2,9 +/- 0,3

Pour tous les essais, une diminution du pourcentage de dibenzyltoluène (DBT) plus ou moins marquée est notable. L'amplitude de cette diminution constitue une indication de la compatibilité des matériaux. Si le principal indicateur de dégradation est ce pourcentage de dibenzyltoluène restant dans le fluide, il est intéressant de noter que l'huile étudiée génère aussi bien des composés légers que des composés lourds lors de son vieillissement. Les composés légers auront tendance à diminuer la viscosité et le point éclair du fluide, alors que les lourds auront l'effet inverse. Sur une installation industrielle, des contre-mesures peuvent être mises en place afin de gérer l'apparition de ces composés. Une évacuation par purge au point haut du circuit permet d'éliminer les légers, mais s'accompagne d'une diminution du volume d'huile, et à terme du besoin d'un nouveau remplissage. Les lourds doivent être extraits de l'huile avant leur polymérisation, qui pourrait entraîner un encrassement du système, par exemple par des méthodes de séparation comme la filtration ou la distillation. Plusieurs entreprises proposent un recyclage ou une valorisation énergétique des huiles usagées, en fonction de leur degré de vieillissement [151], [152]. Dans le cas de l'huile Jarytherm® DBT, certains de ces produits de dégradation ont été identifiés : il s'agit notamment du toluène, du benzène, et du tribenzyltoluène.

Afin de représenter les résultats de compatibilité de manière plus visuelle, un graphique à barres est utilisé dans la Figure 41.

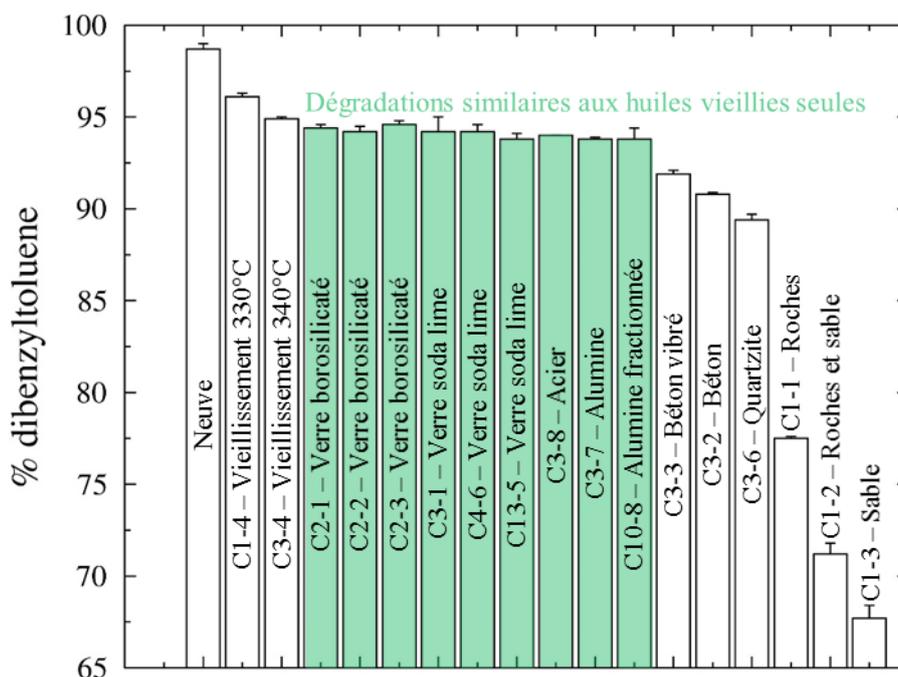


Figure 41 : Pourcentages de dibenzyltoluène restant dans les échantillons d'huile collectés - Compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec différents solides

Dans le cas des huiles vieilles seules (C1-4 et C3-4), une légère influence de la température de vieillissement est visible, la dégradation étant plus marquée à 340°C qu'à 330°C. La Figure 41 permet également de mettre en évidence les matériaux solides présentant une bonne compatibilité avec l'huile Jarytherm® DBT, indiqués en vert. En effet, pour ces solides, les dégradations observées sont similaires à celles expérimentées par l'huile vieillie seule : le solide n'introduit donc pas de facteur de dégradation supplémentaire que le simple vieillissement naturel du fluide. Ces résultats prometteurs sont obtenus avec les six essais utilisant du verre, qu'il s'agisse de soda lime ou de borosilicate, l'acier et l'alumine haute pureté. Pour les autres matériaux, une accélération de la dégradation de l'huile est visible, probablement du fait de la présence d'un catalyseur dans les solides utilisés : ce point sera davantage détaillé en partie III.B.

Pour les matériaux accélérant la dégradation de l'huile, il est intéressant de noter la dépendance visible à la surface d'échange huile/solide, particulièrement notable sur les essais C1-2 (roches et sable) et C1-3 (sable), pour lesquels le pourcentage de dibenzyltoluène chute fortement. En ce qui concerne les essais avec le verre, cette dépendance à la surface d'échange n'est pas visible, tous les résultats de vieillissement étant similaires, quels que soient le diamètre de particule et la quantité introduite, en accord avec la nature inerte du matériau utilisé.

L'alumine haute pureté correspond également à des résultats de compatibilité prometteurs, mais une attention particulière doit être portée à sa composition, une pureté moindre pouvant introduire des éléments catalysant la dégradation de l'huile. En effet, des essais de compatibilité huile Jarytherm® DBT / alumine ont été publiés par Fasquelle et al., et montrent une accélération de la dégradation du fluide en présence d'alumine [87]. Après échange avec les auteurs, il s'avère que le matériau utilisé atteint une pureté de 92%, et laisse donc place à plusieurs « contaminants » qui pourraient être responsables des dégradations observées sur le

fluide [153]. La nécessité de sélectionner une alumine haute pureté introduit néanmoins un facteur économique, ce matériau étant plus coûteux que d'autres solides tels que par exemple le verre soda lime ou l'acier.

III.A.5. Résultats quantitatifs – Evolution des propriétés de l'huile

Des dégradations marquées de l'huile Jarytherm® DBT ont été mises en évidence par chromatographie phase gaz. La question est maintenant d'évaluer l'impact de ces évolutions de composition sur les propriétés du fluide. Trois propriétés sont suivies après vieillissement de l'huile : la masse volumique, la chaleur spécifique et la viscosité dynamique. La combinaison des résultats obtenus pour la masse volumique et la chaleur spécifique donne également accès à la capacité de stockage du fluide, exprimée en $\text{MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Les protocoles de mesure utilisés sont présentés au chapitre II.

Chaleur spécifique

Les mesures sont réalisées sur la gamme de température 20-280°C. Pour le verre, l'alumine et le béton, les résultats sont présentés pour un seul des essais, afin de ne pas surcharger le graphique, présenté dans la Figure 42. De même, pour les essais de la première campagne avec les roches naturelles et le sable, seul l'échantillon le plus dégradé, C1-3 (vieillissement en présence de sable), est présenté. Les mesures sont réalisées sur trois échantillons distincts, et seule la moyenne accompagnée de son écart-type est représentée. Les résultats pour l'huile neuve, indiqués en vert, servent de référence, ainsi que ceux obtenus pour l'huile vieillie seule à 340°C (C3-4). Afin de faciliter la détection d'une évolution de la chaleur spécifique, la plage de température sur la Figure 42 a été réduite aux « hautes températures », zone d'intérêt pour le stockage thermique.

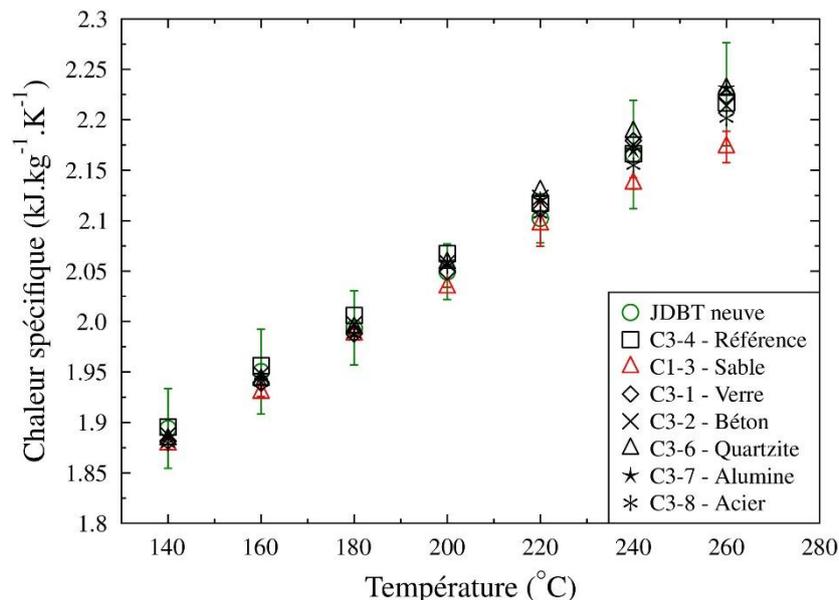


Figure 42 : Évolution expérimentale de la chaleur spécifique – Compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec différents solides

Peu d'évolutions sont visibles sur la chaleur spécifique de l'huile avant et après vieillissement, quel que soit le solide mis au contact du fluide. Les dégradations observées sur les huiles en

termes de composition sont donc transparentes du point de vue de la chaleur spécifique, sur la plage de température étudiée. Le seul écart notable apparaît pour l'échantillon le plus dégradé, avec le sable (C1-3), présenté en rouge, mais reste compris dans les incertitudes de mesure. Ainsi, pour des pourcentages de dibenzyltoluène supérieurs à 67% (composition de l'échantillon le plus dégradé, C1-3), aucune détérioration de la chaleur spécifique de l'huile Jarytherm® DBT ne devrait être observée.

Masse volumique

La mesure de masse volumique est réalisée entre 30°C et une température haute fonction du point éclair de l'huile, afin d'éviter toute évaporation de l'échantillon qui fausserait les résultats. Pour les huiles neuves et faiblement dégradées, cette limite haute est fixée à 200°C, pour les autres, 140°C. Afin de raccourcir les durées de mesure, un protocole dit « court » a également été défini, et employé pour certaines huiles peu dégradées : au lieu de réaliser une mesure tous les 20°C, trois paliers seulement sont investigués, 60, 100 et 140°C.

Les résultats moyens obtenus sont présentés dans la Figure 43. Les références sont identiques à celles utilisées pour la chaleur spécifique, soit l'huile neuve, en vert, et l'huile vieillie seule, C3-4. Les données correspondant à l'échantillon au plus bas pourcentage de dibenzyltoluène, C1-3 (sable), sont représentées en rouge.

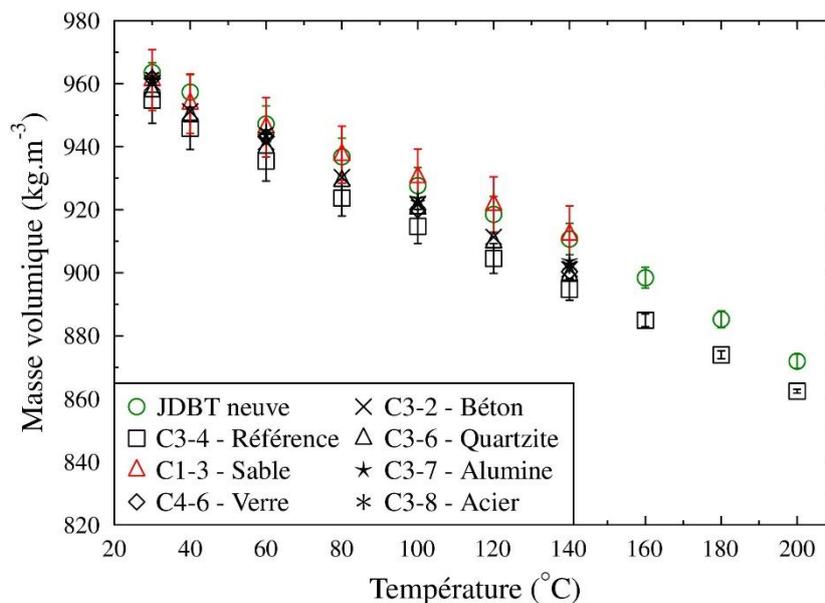


Figure 43 : Évolution expérimentale de la masse volumique – Compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec différents solides

Contrairement au cas de la chaleur spécifique, des évolutions sont visibles du fait du vieillissement de l'huile. La majorité des résultats tendent à indiquer une diminution de la masse volumique avec le vieillissement, à l'exception de l'échantillon le plus dégradé, C1-3. Ces évolutions sont cohérentes avec l'accumulation de composés légers et lourds dans l'huile. En effet, la formation de composés plus légers que le dibenzyltoluène tend à décroître la masse volumique du fluide, alors que l'accumulation de composés lourds l'augmente. Ainsi, en fonction du ratio de ces composés légers et lourds, et de leur nature, une évolution de la masse

volumique pourra être observée. À titre d'exemple, les chromatogrammes obtenus pour les échantillons C3-4 (référence) et C1-3 (sable) sont comparés dans la Figure 44.

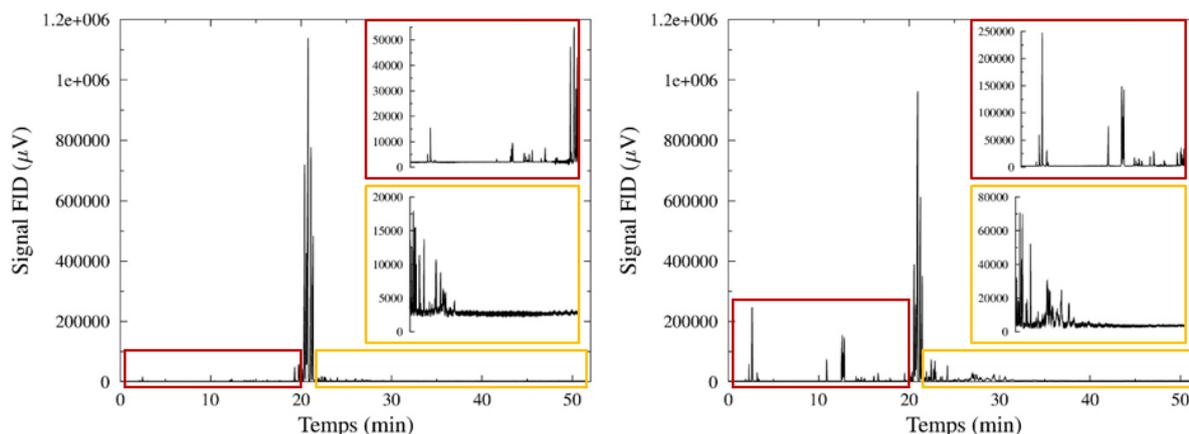


Figure 44 : Chromatogrammes obtenus pour les échantillons C3-4 à gauche et C1-3 à droite

L'objectif, au travers de ces deux chromatogrammes, est de mettre en évidence l'apparition plus ou moins prononcée des produits de dégradation, ainsi que leurs temps de rétention respectifs. Pour ce faire, des agrandissements du signal ont été réalisés, encadrés en rouge pour les légers et en jaune pour les lourds. Pour le premier échantillon, très peu dégradé car il s'agit d'huile vieillie seule, certains des composés légers produits sortent très tôt de la colonne, après environ 2 minutes : il s'agit du toluène et du benzène, qui ont tous deux des masses volumiques très inférieures à celle de l'huile, par exemple $866,8 \text{ kg.m}^{-3}$ à 20°C pour le toluène [154], contre 1044 kg.m^{-3} pour la Jarytherm® [83]. En parallèle, tous les composés lourds apparaissant dans cet échantillon sortent juste après le dibenzyltoluène, et ont donc probablement des masses volumiques proches de celle de l'huile. Ainsi, la production de ces composés « très légers », alors que peu de lourds sont formés, pourrait expliquer la diminution de masse volumique observée. Pour l'échantillon huile et sable (C1-3), ces composés très légers sont également présents, mais davantage de lourds sont formés, ce qui peut expliquer le retour à une masse volumique similaire à celle de l'huile neuve.

Considérant la totalité des essais réalisés, la variation de masse volumique avec le vieillissement reste minime, et ne semble pas dépendre de la nature du solide mis au contact de l'huile. Pour des dégradations marquées, la tendance paraît être une augmentation de cette propriété, à l'inverse de ce qui est observé sur la chaleur spécifique : les deux phénomènes pourraient donc se contrebalancer avantageusement au niveau de la capacité de stockage.

Capacité de stockage

Le calcul de la capacité de stockage n'est réalisable que lorsque les mesures de chaleur spécifique et de masse volumique sont disponibles. Malgré des mesures de chaleur spécifique jusqu'à 280°C , la capacité de stockage ne dépassera donc pas la limite imposée sur la masse volumique, soit 200 ou 140°C .

Les résultats obtenus pour les échantillons utilisés dans les paragraphes précédents sont présentés dans la Figure 45.

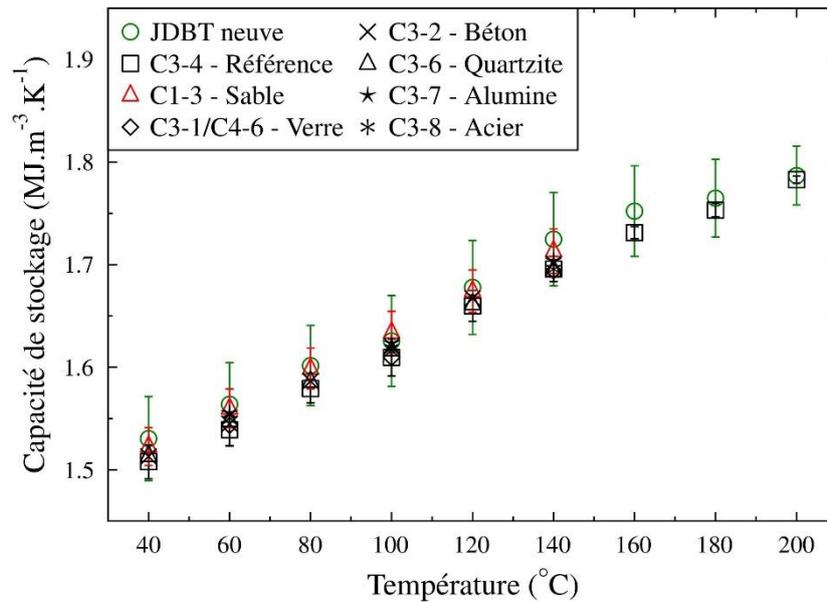


Figure 45 : Évolution de la capacité de stockage, calculée à partir des mesures de chaleur spécifique et masse volumique – Compatibilité de l’huile Jarytherm® DBT avec différents solides

Les résultats sur l’huile neuve sont une nouvelle fois indiqués en vert, et ceux pour l’échantillon le plus dégradé, C1-3 (sable), en rouge. Aucune variation significative n’est notable sur la capacité de stockage de l’huile, en accord avec les tendances d’évolution opposées de la masse volumique et de la chaleur spécifique. Il semble donc qu’un seuil de dégradation doit être atteint avant que la composition de l’huile n’impacte ses propriétés. Ce résultat est positif dans le cadre d’une utilisation du fluide en stockage thermique, car il indique une certaine robustesse du système, qui sera capable de supporter une dégradation du fluide sans dégradation des performances. Cependant, ces observations soulèvent également la question de la pertinence du suivi de ces propriétés pour évaluer l’état de l’huile. En effet, si la chaleur spécifique et la masse volumique ne varient pas avant l’atteinte d’une certaine dégradation, leur utilisation pour un contrôle régulier du fluide ne semble pas indiquée. Il faudrait privilégier une analyse de composition, apportant davantage d’informations sur l’apparition des produits de dégradation. Ce paramètre semble pour l’instant le plus à même de donner une « image » cohérente de l’état du fluide.

Viscosité dynamique

La viscosité est mesurée à deux températures, 40 et 100°C. Les résultats obtenus sont comparés à l’huile neuve et à la référence huile vieillie seule dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Viscosité dynamique à 40 et 100°C – Compatibilité de l’huile Jarytherm® DBT avec différents solides

Essai	Viscosité dynamique à 40°C (mPa.s)	Viscosité dynamique à 100°C (mPa.s)
Huile neuve	16,78 +/- 0,15	2,12 +/- 0,01
C3-4 – Huile vieillie seule	18,29 +/- 0,20	2,26 +/- 0,01
C1-1	21,85 +/- 0,42	2,56 +/- 0,02
C1-2	38,98 +/- 1,66	3,77 +/- 0,05
C1-3 – Sable	14,53 +/- 0,46	1,92 +/- 0,03
C3-1 – Verre	20,08 +/- 0,20	2,51 +/- 0,02
C3-2 – Béton	20,73 +/- 0,31	2,47 +/- 0,02
C3-6 – Quartzite	17,88 +/- 0,44	2,21 +/- 0,07
C3-7 – Alumine	19,05 +/- 0,26	2,35 +/- 0,03
C3-8 – Acier	19,25 +/- 0,08	2,36 +/- 0,00

Une évolution de la viscosité dynamique est visible pour tous les échantillons, même à faible dégradation. La tendance semble être dans un premier temps à une augmentation, puis une diminution pour les échantillons les plus dégradés. Les variations restent cependant limitées, notamment à 100°C. La gamme de fonctionnement du stockage étant comprise entre 100 et 350°C, les évolutions observées ici n’impacteront donc pas le fonctionnement journalier du système à haute température. Le suivi de ce paramètre reste néanmoins important, notamment car il est lié au point éclair du fluide, c’est-à-dire la température à partir de laquelle les vapeurs produites peuvent s’enflammer ponctuellement en présence d’une flamme. Une diminution marquée de la viscosité s’accompagne généralement d’une diminution de ce point éclair, et donc de risques plus élevés pour l’installation.

Aucun lien direct entre la composition du fluide et la variation de viscosité n’est visible dans le Tableau 23. Cependant, quelques tendances peuvent être observées, comme l’atteste la Figure 46, en comparant les évolutions respectives de la viscosité à celles du pourcentage de dibenzyltoluène et des composés légers et lourds. Afin de faciliter la lecture, les échantillons sont classés du plus haut pourcentage de dibenzyltoluène au plus faible, en commençant par l’huile neuve qui sert de référence.

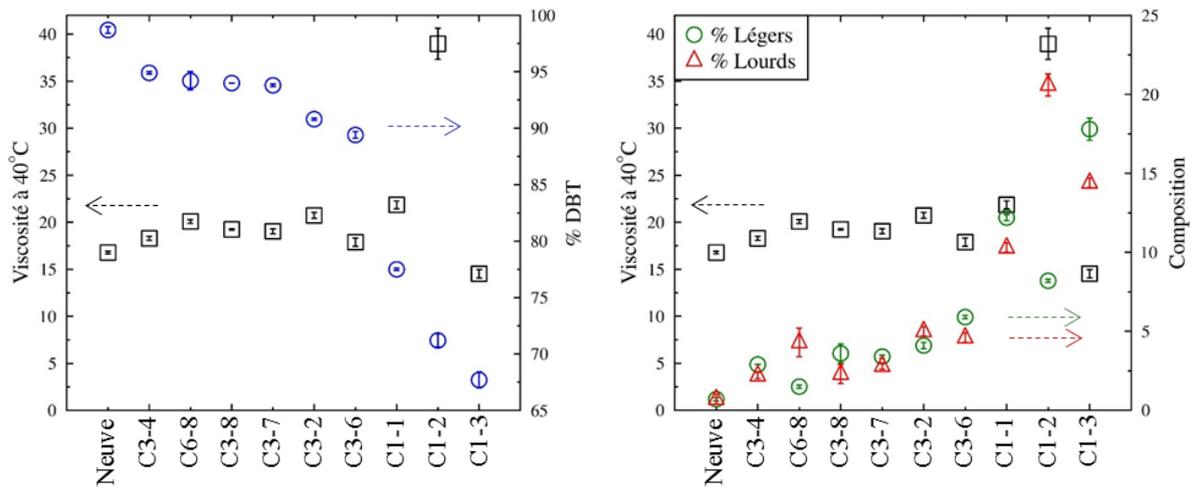


Figure 46 : Comparaison des évolutions de la viscosité dynamique à 40°C et de la composition de l'huile – Compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec différents solides

En partie gauche, la Figure 46 compare l'évolution de la viscosité dynamique à 40°C et le pourcentage de dibenzyltoluène (DBT), le composant majoritaire de l'huile Jarytherm® DBT. Deux zones distinctes apparaissent. Pour des pourcentages élevés de dibenzyltoluène, la viscosité évolue peu, avec des valeurs comprises entre 15 et 25 mPa.s. Cette indépendance de la viscosité se maintient jusqu'à un pourcentage de DBT restant d'environ 80% : en-dessous de ce seuil, des variations plus significatives sont observées, qui semblent liées aux pourcentages de composés légers et lourds (Figure 46 droite). Lorsque la composition en lourds prend le pas sur les légers (échantillon C1-2), la viscosité du fluide augmente ; si le pourcentage de légers devient supérieur à celui des lourds (échantillon C1-3), la viscosité diminue. Le nombre d'échantillons pour lesquels une variation significative de la viscosité est observée reste cependant limité sur cette étude (seulement deux échantillons, C1-2 et C1-3), et ne permet pas de conclure formellement à un lien entre cette propriété et la composition. Il sera intéressant de conduire cette comparaison sur les autres campagnes d'essai, afin de voir si une tendance se dégage réellement.

Au travers des résultats présentés dans le Tableau 23 et la Figure 46, il est par contre visible que la nature du solide utilisé pour le test de compatibilité n'aura aucun impact sur l'évolution de la viscosité.

III.A.6. Résultats quantitatifs – Suivi des masses de solide

Le suivi de la masse des solides avant et après les tests de vieillissement permet de mesurer l'imprégnation de l'huile dans ces particules. Si cette imprégnation est importante, elle peut d'une part nécessiter un apport supplémentaire d'huile à l'installation pour atteindre le volume souhaité, et d'autre part fragiliser les particules solides en favorisant la formation de fissures au niveau des pores. Une imprégnation minimale, ou son absence, sont donc souhaitables afin de garantir la longévité des matériaux de stockage.

Les solides introduits dans les cellules sont pesés avant leur mise en contact avec l'huile, et après vieillissement, après un nettoyage à l'acétone afin de retirer l'huile résiduelle en surface des particules. Les masses mesurées pour les essais présentés au paragraphe III.A.2 sont rassemblées dans le Tableau 24, avant et après vieillissement en présence d'huile Jarytherm®

DBT. Afin de mieux évaluer l'évolution de la masse du solide, les variations sont également exprimées en termes de pourcentage de la masse initialement introduite.

Tableau 24 : Suivi de la masse des solides mis au contact de l'huile Jarytherm® DBT, avant et après vieillissement

Essai	Fluide	Solide	Masse avant (g)	Masse après (g)	Variation (g)	Variation (%)
C1-1	JDBT	Roches	41,63	42,83	+ 1,2	+ 2,9
C1-2	JDBT	Roches + Sable	75,21	75,57	+ 0,36	+ 0,5
C1-3	JDBT	Sable	44,31	44,81	+ 0,5	+ 1,1
C2-1	JDBT	Verre borosilicaté	33,07	33,05	- 0,02	- 0,1
C2-2	JDBT	Verre borosilicaté	22,96	22,99	+ 0,03	+ 0,1
C2-3	JDBT	Verre borosilicaté	11,01	11,02	+ 0,01	+ 0,1
C3-1	JDBT	Verre soda lime	11,22	11,24	+ 0,02	+ 0,2
C3-2	JDBT	Béton	35,58	35,54	- 0,04	- 0,1
C3-3	JDBT	Béton vibré	31,36	32,16	+ 0,80	+ 2,6
C3-6	JDBT	Quartzite	11,36	11,29	- 0,07	- 0,6
C3-7	JDBT	Alumine	39,99	39,96	- 0,03	- 0,1
C3-8	JDBT	Acier	80,71	80,72	+ 0,01	0,0
C4-6	JDBT	Verre soda lime	74,62	74,64	- 0,02	0,0
C10-8	JDBT	Alumine fractionnée	45,55	45,43	- 0,12	- 0,3
C13-5	JDBT	Verre soda lime	25,09	25,11	+ 0,02	+ 0,1

L'incertitude de mesure sur la balance utilisée est évaluée à +/- 0,05 g. Peu des variations observées dans le Tableau 24 sont donc significatives : elles sont indiquées en rouge. Les verres, l'acier et le quartzite ne montrent aucune imprégnation par l'huile Jarytherm® DBT, de même que l'alumine. Une différence apparaît entre les deux bétons, le béton vibré semblant prendre légèrement en masse, contrairement au béton standard. Cet écart peut provenir du traitement du béton vibré, qui permet d'évacuer les bulles d'air mais peut donc laisser des volumes qui seront remplis par l'huile. Pour les roches et le sable, une légère augmentation de masse est visible, mais reste faible lorsqu'elle est ramenée à la masse initiale des matériaux. Cette variation peut s'expliquer par la porosité des matériaux utilisés, pour lesquels l'huile a rempli une partie des pores.

III.A.7. Conclusions sur la compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec les différents solides

La combinaison de l'huile Jarytherm® DBT avec plusieurs solides a été étudiée sur 500h à 330/340°C, et permet une première sélection des matériaux de stockage. La durée de test utilisée reste faible devant la durée de vie attendue d'un système de stockage, mais l'apparition d'une incompatibilité sur ce temps justement très court permet d'éliminer certains solides. Ainsi, au vu des dégradations observées sur la composition de l'huile avec les roches et le sable, ces combinaisons sont écartées pour un fonctionnement à des températures supérieures à 300°C. Avec les bétons et le quartzite, la diminution du pourcentage de dibenzyltoluène est moins marquée, notamment du fait d'une surface d'échange réduite par rapport au sable, mais reste cependant supérieure à celle de l'huile seule (90% contre 94% de DBT restant pour la

Jarytherm® DBT seule). Ces matériaux sont donc également écartés pour une utilisation haute température avec l'huile Jarytherm® DBT.

En ce qui concerne les propriétés de l'huile après vieillissement, aucune variation significative n'a été observée, quel que soit le solide utilisé. Ainsi, l'évolution des propriétés de l'huile Jarytherm® DBT n'est pas directement corrélée à sa composition. Pour une utilisation dans un système de stockage, ce résultat permet de conserver une certaine marge de manœuvre, qui autorise une dégradation du fluide caloporteur sans détérioration des performances du système. L'existence d'un seuil de composition en-dessous duquel les propriétés de l'huile évoluent sera investiguée au paragraphe III.D.6.

Après cette première étude, les candidats prometteurs sont donc l'acier, le verre et l'alumine. Cependant, la durée limitée des tests effectués ne permet pas de conclure sur leur comportement sur le long terme dans un système de stockage. Afin de répondre à cette question, des tests « longue durée », sur 1500 et 3000h, ont été réalisés, et sont présentés dans la partie III.E. De plus, les combinaisons huile/acier et huile/verre soda lime ont été évaluées en fonctionnement dans un pilote de stockage thermocline développé par Bertin Technologies, et présenté au chapitre IV.

III.B. Etude de la catalyse

Les études de compatibilité Jarytherm® DBT/solide présentées dans les paragraphes précédents ont permis de conclure à une accélération du vieillissement de l'huile mise en présence de certains solides (roches, sable, quartzite). Les tests étant tous réalisés aux mêmes températures et sur des durées égales, ces paramètres peuvent être écartés comme cause de cette dégradation. La nature du solide semble donc avoir une influence sur le comportement de l'huile Jarytherm® DBT. Afin d'améliorer notre compréhension de ce phénomène de catalyse, plusieurs tests supplémentaires ont été réalisés, pour d'une part identifier le ou les catalyseurs responsables, et d'autre part caractériser le type de réaction mise en jeu.

III.B.1. Identification du catalyseur

La dégradation accélérée de l'huile a été observée avec différents solides. La connaissance de leurs compositions respectives pourrait donc conduire à l'identification d'un composé commun, responsable de l'accélération du vieillissement. Lors des tests présentés dans les paragraphes précédents, un phénomène de catalyse a été mis en évidence avec les solides suivants : béton, quartzite, roches et sable. À ceux-ci peuvent être ajoutés les matériaux utilisés dans la publication de Fasquelle et al., pour lesquels une dégradation accélérée de l'huile Jarytherm® DBT a été observée [87]. Il s'agit de l'alumine, de la Cofalit® et des cendres volantes. Les compositions des deux derniers, en termes d'éléments chimiques, sont présentées dans les travaux de Motte et al. [155]. La composition de l'alumine, distribuée par le fournisseur Xieta, est disponible sur leur site internet [153].

Pour les matériaux utilisés par le LaTEP, une caractérisation par spectrométrie ICP (Inductively Coupled Plasma) a été réalisée au sein de l'IPREM (Figure 47).



Figure 47 : Spectromètre ICP disponible à l'IPREM – Échantillon de quartzite à l'état initial et après minéralisation

Cette technique permet de doser simultanément plusieurs éléments présents dans un échantillon, en analysant les photons générés par l'ionisation de la solution à tester. Cette solution est obtenue en minéralisant les particules solides à l'aide d'acide. Les masses de solide introduites sont d'environ 0,2 g, donc faibles comparées aux quantités utilisées pour les tests de compatibilité. Dans le cas du sable et du quartzite, ces masses correspondent à celle d'un ou deux grains de solide : afin d'obtenir des résultats représentatifs de la composition globale de ces matériaux, des masses plus importantes, de l'ordre de quelques dizaines de grammes, ont été utilisées pour obtenir des poudres, qui ont ensuite été minéralisées. Ainsi, les résultats obtenus par ICP ne seront pas ceux d'un grain de solide, mais d'une quantité proche de celle utilisée lors des tests de compatibilité. Pour les matériaux de grand diamètre (roches et béton), un concassage a été réalisé afin de réduire les particules à une taille acceptable pour la minéralisation.

Préalablement à l'analyse ICP, l'appareil doit être calibré à l'aide de solutions étalons de compositions connues, contenant les éléments recherchés dans les matériaux. Pour les études conduites par le LaTEP, quatre éléments ont été sélectionnés, du fait de leur présence dans de nombreuses roches naturelles : la silice, l'aluminium, le fer et le calcium. Les résultats obtenus après analyse, ainsi que les compositions des matériaux utilisés par Fasquelle et al., sont rassemblés dans le Tableau 25. Les données sont exprimées en pourcentage massique d'oxydes, pour chacun des éléments identifiés lors de l'analyse ICP. Pour réaliser l'équivalence en pourcentage d'oxydes à partir du pourcentage d'élément obtenu, les masses molaires de chacun des éléments sont utilisées. À titre d'exemple, la formule pour le fer est donnée ci-dessous, en considérant que tout le fer présent l'est sous forme d'oxydes de fer III (Fe^{3+}). Cette forme, appelée hématite, est l'une des plus courantes dans les roches ferreuses, et c'est généralement cet oxyde qui est évalué dans la composition chimique du matériau [147], [156].

$$\% \text{ oxydes } Fe_2O_3 = \left(\%_{Fe} + \frac{\%_{Fe}}{M_{Fe}} * \frac{3}{2} * M_O \right) \quad (III.1)$$

La colonne « Total » du Tableau 25 permet de vérifier si la caractérisation du matériau solide est partielle ou complète.

Tableau 25 : Composition des matériaux étudiés pour leur compatibilité avec l'huile Jarytherm® DBT, en termes d'oxydes de silice, d'aluminium, de fer et de calcium

Matériau	Masse (g)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Total (%)
Alumine [153]	-	5,62	92	?	1,48	99,1
Cofalit® [155]	-	34,2	3,78	14,3	23,8	76,1
Cendres volantes [155]	-	42,8	15,1	7,15	18,2	83,2
Roches Essai 1	0,164	0,6	0,4	0,2	48,1	49,3
Roches Essai 2	0,176	6,8	0,8	0,7	44,2	52,5
Roches Essai 3	0,169	62,9	2,0	3,3	5,7	73,9
Roches Essai 4	0,163	60,9	11,6	1,8	1,2	75,4
Roches Essai 5	0,144	36,1	0,2	0,2	25,1	61,6
Roche 1 C1-1	0,200	92,6 +/- 0,6	0,3 +/- 0,0	0,1 +/- 0,0	1,8 +/- 0,0	94,8 +/- 0,6
Roche 2 C1-1	0,203	38,6 +/- 10,7	-	0,1 +/- 0,0	0,4 +/- 0,2	39,2 +/- 10,9
Roche 1 C1-2	0,200	-	0,03 +/- 0,01	0,02 +/- 0,00	0,13 +/- 0,01	0,18 +/- 0,02
Roche 2 C1-2	0,200	62,7 +/- 10,3	11,2 +/- 2,5	3,0 +/- 0,7	1,8 +/- 0,2	78,7 +/- 13,7
Béton	0,172	38,5	1,6	0,9	2,7	43,7
Sable (moyenne sur 3 échantillons)	0,202	96,8 +/- 8,4	9,8 +/- 0,8	1,0 +/- 0,1	0,3 +/- 0,1	107,9 +/- 9,4
Quartzite (moyenne sur 3 échantillons)	0,202	83,1 +/- 9,9	13,2 +/- 1,8	5,6 +/- 0,6	1,3 +/- 0,1	103,1 +/- 12,4

Les essais réalisés sur des roches sélectionnées de manière aléatoire (Essais 1 à 5) ont révélé une très forte hétérogénéité de composition pour ce matériau, certaines étant fortement siliceuses (Essais 3 et 4), ou calcaires (Essais 1 et 2). Afin de comprendre les résultats de vieillissement, il est donc nécessaire d'analyser chacune des roches utilisées lors de la première campagne de test (cellules C1-1 et C1-2). Ces analyses étant destructives, seule une analyse après vieillissement est réalisable, et il n'est donc pas possible de connaître a priori la composition des particules choisies.

Aucune tendance de composition ne se dégage du Tableau 25, les pourcentages massiques variant fortement d'un matériau à l'autre. De plus, aucune des roches étudiées n'a pu être caractérisée à 100%, leur composition étant plus complexe que les quatre éléments sélectionnés pour l'analyse ICP. Cependant, le quartzite et le sable atteignent des pourcentages supérieurs à 100%, indiquant une caractérisation complète ou quasi-complète. Ce total supérieur à 100% est lié aux incertitudes sur la teneur en silice, qui sont de l'ordre de +/- 8% pour le sable et +/- 10% pour le quartzite : comme il s'agit du composé majoritaire dans les solides testés, de fortes dilutions de la solution à analyser sont nécessaires pour ne pas saturer le signal, et introduisent donc une erreur plus élevée sur la mesure. Une dégradation accélérée de l'huile Jarytherm® DBT ayant été observée avec ces matériaux, un ou plusieurs catalyseurs doivent se trouver parmi les quatre éléments choisis. Afin de les identifier, il est nécessaire de réaliser de nouveaux

tests de compatibilité, en utilisant les oxydes correspondants à chacun des éléments testés. Les paramètres de ces tests supplémentaires sont rassemblés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Essais complémentaires – Vieillessement de l'huile Jarytherm® DBT en présence d'oxydes

Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Masse poudre (g)	Ratio massique huile/solide
JDBT	SiO ₂	340	500	6,44	6,4
JDBT	Al ₂ O ₃	340	500	6,65	6,2
JDBT	Fe ₂ O ₃	340	500	6,38	6,3
JDBT	CaO	340	500	6,41	6,3

Pour chacun des échantillons d'huile collectés après vieillissement, présentés dans la Figure 48, une analyse chromatographique a été réalisée afin de suivre le pourcentage de dibenzyltoluène. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27, accompagnés des compositions obtenues pour l'huile neuve et l'huile vieillie seule à 340°C, comme références.



Figure 48 : Echantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés après vieillissement à 340°C sur 500h – De gauche à droite : C3-4 (huile vieillie seule), C8-3 (SiO₂), C16-6 (Al₂O₃), C3-5 (Fe₂O₃) et C16-6 (CaO)

Tableau 27 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile collectés après mise en présence avec des oxydes

Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
JDBT neuve	-	-	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
JDBT	-	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
JDBT	SiO ₂	340	500	3,1 +/- 0,0	94,3 +/- 0,1	2,6 +/- 0,1
JDBT	Al ₂ O ₃	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
JDBT	Fe₂O₃	340	500	6,5 +/- 0,1	80,9 +/- 0,2	12,6 +/- 0,2
JDBT	CaO	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2

En présence des oxydes de silice, d'aluminium et de calcium, peu de variations de la composition sont visibles par rapport à l'huile vieillie seule, les pourcentages de dibenzyltoluène variant entre 93 et 94%. Par contre, les oxydes de fer III semblent avoir une influence significative sur la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT, mise en évidence par une chute marquée du pourcentage de dibenzyltoluène, jusqu'à 81%. Cette première série de tests a donc révélé l'un des catalyseurs de la dégradation du fluide, les oxydes de fer III. En connaissance de cette information, il est possible d'analyser de nouveau les résultats de compatibilité obtenus au paragraphe III.A.4, en lien avec les compositions des matériaux et donc leur teneur en fer, et la surface d'échange huile/solide. Ces données de comparaison sont rassemblées dans le Tableau 28, classées de la plus faible à la plus forte teneur en oxydes de fer.

Tableau 28 : Mise en relation des teneurs en oxydes de fer III et des dégradations obtenues en présence des différents solides

Essai	Fluide	Solide	Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)	DBT (%)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)
C1-1	JDBT	Roches	0,1 / 0,1 (roches)	77,5 +/- 0,1	57
C3-2	JDBT	Béton	0,9	90,8 +/- 0,1	50
C1-3	JDBT	Sable	1,0	67,7 +/- 0,7	458
C1-2	JDBT	Roches et sable	0,02 / 3,0 (roches) 1,0 (sable)	71,2 +/- 0,6	342
C3-6	JDBT	Quartzite	5,6	89,4 +/- 0,3	49

Aucun lien direct n'apparaît entre la teneur en oxydes de fer III et le pourcentage de dibenzyltoluène restant après vieillissement, les surfaces d'échange huile/solide étant différentes d'un essai à l'autre. Cependant, à surface d'échange équivalente, une cohérence entre la dégradation et la présence de fer est visible : le quartzite est plus riche en oxydes de fer que le béton, et la dégradation observée en présence de cette roche est donc plus marquée qu'en présence de béton. Ce raisonnement n'est par contre plus valable pour l'essai C1-1, pour lequel les roches utilisées ne contiennent que très peu de fer, alors qu'un vieillissement très marqué du fluide est notable. Ceci semble indiquer la présence d'un ou plusieurs catalyseurs supplémentaires, qui n'ont pas été dosés lors de l'analyse ICP du fait du nombre réduit d'éléments testés. Les oxydes de fer apparaissent néanmoins comme l'un des catalyseurs des réactions de dégradation de l'huile, et des tests complémentaires ont été réalisés afin d'améliorer la compréhension de ces mécanismes.

III.B.2. Étude du phénomène de catalyse par les oxydes de fer III

L'objectif des tests présentés dans les paragraphes suivants est de mieux comprendre le phénomène de catalyse impliqué dans la dégradation de l'huile, afin d'envisager une possible contre-mesure.

Catalyse homogène ou hétérogène

Une distinction est réalisée entre deux types de phénomènes : les catalyses homogènes et hétérogènes. Dans le premier cas, le catalyseur passe en solution et la catalyse a alors lieu dans l'ensemble du volume occupé par les réactifs. À l'inverse, pour la catalyse hétérogène, il s'agit d'une catalyse dite de contact, qui se produit uniquement à la surface du catalyseur, en général un solide. Dans ce deuxième type de réaction, il est aisé de séparer le catalyseur des produits après formation. Afin d'identifier le type de phénomène ayant lieu avec l'huile Jarytherm® DBT, un test utilisant du quartzite a été mis en place. Il s'agit dans un premier temps de conduire un vieillissement « classique », avec mise en contact de l'huile et du solide, puis de retirer le solide à la moitié de la durée de test. Si la dégradation de l'huile se poursuit à la même vitesse en l'absence du solide, cela signifiera que le catalyseur est passé en solution, et donc que la catalyse est homogène. Le test présenté ci-après a été réalisé sur 500h, le retrait du quartzite étant effectué après 250h de vieillissement à 340°C. Les conditions de test ainsi que les compositions obtenues par analyse chromatographique sont rassemblées dans le Tableau 29. À

titre de comparaison, le pourcentage de DBT attendu après 500h, calculé selon une extrapolation linéaires avec les résultats à 250h avec le quartzite, sont également donnés.

Tableau 29 : Détermination de la nature du phénomène catalytique – Essai avec le quartzite à 340°C sur 500h

Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Masse solide (g)	DBT (%)	DBT attendu à 500h (%)
JDBT	Quartzite	340	0 → 250	21,4	93,8 +/- 0,2	88,9 +/- 0,7
JDBT	-	340	250 → 500	-	92,6 +/- 0,1	-

Au vu des pourcentages de dibenzyltoluène attendu et obtenu réellement après 500h de vieillissement, il semble que le phénomène de catalyse soit hétérogène, la dégradation de l'huile étant ralentie après retrait du quartzite. Cela signifie que cette dégradation est étroitement liée au contact avec un catalyseur, ce qui ouvre des opportunités de ralentissement ou suppression de ce phénomène de catalyse. En effet, lors d'une catalyse hétérogène, le mécanisme peut se décomposer en trois étapes principales [157]. En premier une adsorption du réactif (en l'occurrence ici la molécule de dibenzyltoluène) à la surface du catalyseur, au niveau d'un « site actif », siège de la réaction catalytique. Ensuite la catalyse en elle-même, et une dernière étape de désorption des produits de dégradation. Ainsi, si les réactions se font en surface des solides, il suffit de « bloquer » les sites actifs de catalyse afin d'empêcher toute adsorption des molécules. Ce blocage peut être réalisé en utilisant un « poison » pour le catalyseur, qui « remplira » les sites actifs à la place des molécules de dibenzyltoluène.

Afin de confirmer les résultats obtenus sur ce test avec le quartzite, une seconde étude est réalisée par analyse ICP, sur plusieurs échantillons d'huile vieillie en présence de solides. Comme présenté au paragraphe III.B.1, il s'agit de rechercher les éléments Al, Si, Fe et Ca, cette fois-ci dans les huiles. Si un ou plusieurs éléments sont présents, cela pourra indiquer une certaine solubilité des minéraux dans l'huile, et donc un possible passage d'un catalyseur en solution, synonyme de catalyse homogène. Au vu du test de vieillissement présenté au Tableau 29, aucune trace des éléments choisis ne devrait être détectée.

Les échantillons d'huile analysés sont rapportés dans le Tableau 30, avec les solides mis en contact durant les tests de compatibilité. L'huile Jarytherm® DBT neuve et vieillie seule est également analysée, comme référence. Pour chacune de ces huiles, aucune trace des éléments ciblés n'a été trouvée, dans la limite des seuils de détection de l'appareil utilisé. Ces seuils sont également précisés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Analyse ICP des échantillons d'huile Jarytherm® DBT vieillis en présence de différents solides

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Si (mg.kg ⁻¹)	Al (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Ca (mg.kg ⁻¹)
Neuve	JDBT	-	-	-	< L1	< L2	< L3	< L4
C1-4	JDBT	-	330	500	< L1	< L2	< L3	< L4
C3-4	JDBT	-	340	500	< L1	< L2	< L3	< L4
C1-1	JDBT	Roches	330	500	< L1	< L2	< L3	< L4
C1-3	JDBT	Sable	330	500	< L1	< L2	< L3	< L4
C3-2	JDBT	Béton	340	500	< L1	< L2	< L3	< L4
C3-5	JDBT	Oxydes de fer III	340	500	< L1	< L2	< L3	< L4
C3-6	JDBT	Quartzite	340	500	< L1	< L2	< L3	< L4
L1 = 85 mg.kg ⁻¹ / L2 = 5 mg.kg ⁻¹ / L3 = 5 mg.kg ⁻¹ / L4 = 10 mg.kg ⁻¹								

Ainsi, l'analyse ICP vient confirmer le résultat obtenu sur le test avec le quartzite : les mécanismes de dégradation rencontrés avec l'huile Jarytherm® DBT relèvent de la catalyse hétérogène, et sont donc dépendants de la disponibilité du catalyseur.

Influence de la masse d'oxydes de fer introduite

Le type de mécanisme catalytique étant identifié, il s'agit ici d'évaluer l'influence de différents paramètres sur la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT en présence des oxydes de fer III. Pour ce faire, plusieurs tests ont été conduits avec des masses différentes d'oxydes, à une même température de vieillissement, 340°C, et sur la même durée, 500h. L'évolution du pourcentage de dibenzyltoluène restant après vieillissement en fonction de la masse de catalyseur est tracée dans la Figure 49. Le point à une masse nulle de catalyseur correspond au résultat obtenu sur l'huile Jarytherm® DBT vieillie seule à 340°C (échantillon C3-4). Trois masses différentes ont ensuite été testées, respectivement 0,16 / 1 / 6,38 g.

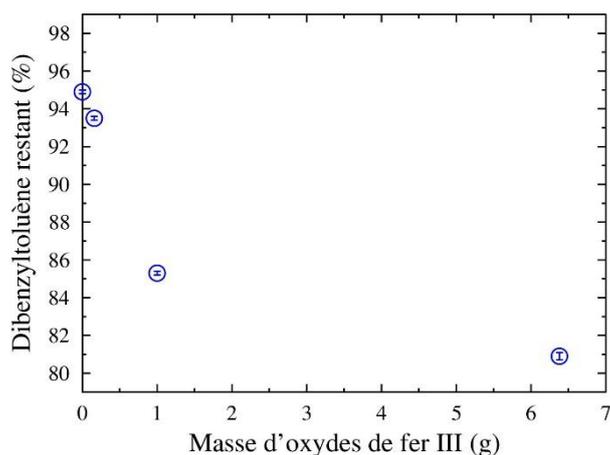


Figure 49 : Evolution du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile Jarytherm® DBT en fonction de la masse d'oxydes de fer III

La dégradation de l'huile augmente avec la masse d'oxydes de fer introduite, ce qui est cohérent car le nombre de sites actifs pour la catalyse augmente également. Cependant, cette évolution n'est pas directement proportionnelle, indiquant la complexité des phénomènes mis en jeu. En

effet, même si le nombre de sites disponibles pour la réaction catalytique augmente, il est possible que d'autres phénomènes deviennent limitants, par exemple la diffusion des molécules jusqu'au catalyseur. Il faut également considérer les deux étapes encadrant la réaction catalytique, soit l'adsorption du réactif sur le site de catalyse, et la désorption des produits de dégradation. Selon le formalisme de Langmuir-Hinshelwood, trois équilibres sont alors à prendre en compte [158]. Le premier entre les réactifs et les sites de catalyse, le deuxième pour la réaction formant le produit de catalyse et un troisième pour la désorption de ce produit. Si cette désorption est plus lente que les autres mécanismes, les sites actifs seront « bloqués » pendant un certain temps, d'où le ralentissement de la dégradation. Ainsi, seule une évaluation qualitative du phénomène de catalyse est possible avec la Figure 49, les schémas réactionnels devant être identifiés pour pousser davantage l'analyse.

Influence de la température

De la même manière que pour l'influence de la masse d'oxydes, plusieurs essais ont été conduits à différentes températures de vieillissement, avec une même quantité de catalyseur (1 g) et une même durée de test (500h). Les résultats sont présentés dans la Figure 50, d'une part pour le pourcentage de dibenzyltoluène restant, et d'autre part pour les produits de dégradation (composés légers et lourds).

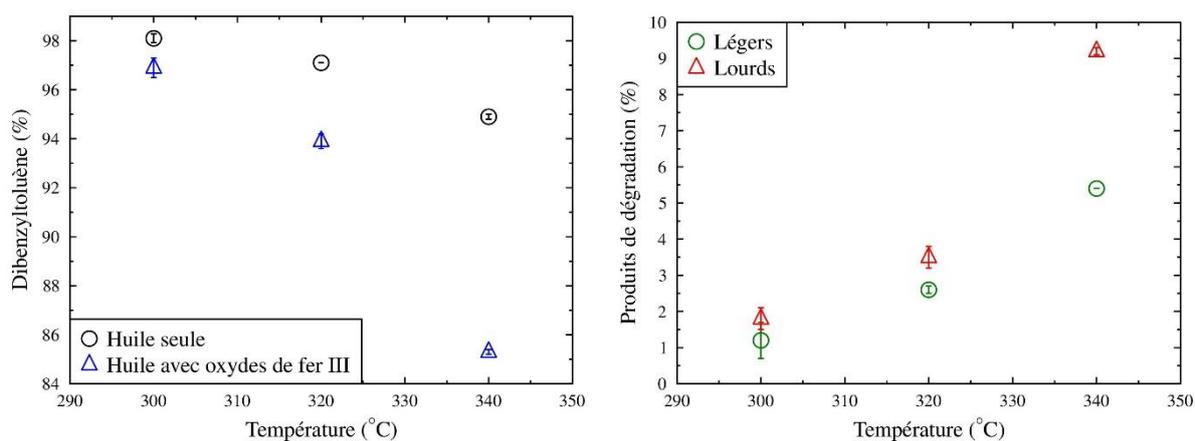


Figure 50 : Evolution de la composition de l'huile Jarytherm® DBT vieillie en présence d'oxydes de fer III en fonction de la température

Pour les deux figures, une évolution exponentielle est visible avec la température. Dans le cas du dibenzyltoluène, il s'agit d'une consommation exponentielle de ce réactif, dont le pourcentage restant dans l'huile décroît de plus en plus rapidement avec l'augmentation de température. Pour les composés légers et lourds, c'est leur production qui semble augmenter de manière exponentielle avec la température. Ces tendances sont cohérentes avec les cinétiques attendues pour les mécanismes catalytiques, qui peuvent s'écrire sous la forme générale $A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, avec A un facteur propre à la réaction, et E_a son énergie d'activation.

III.B.3. Tests complémentaires avec les matériaux solides : sable et quartzite

Une seconde série de tests a été réalisée avec les matériaux solides caractérisés par ICP : le sable et le quartzite, qui atteignent tous deux une caractérisation supérieure à 100%. Leurs teneurs en oxydes de fer étant connues grâce à l'analyse ICP, il devient possible de comparer les dégradations de l'huile en présence de ces deux matériaux, dans les mêmes conditions de test et à surface d'échange huile/solide égale. Le détail du remplissage des cellules pour ces nouveaux tests est donné dans le Tableau 31. Après vieillissement, les deux échantillons d'huile Jarytherm® DBT ont été analysés par chromatographie phase gaz, afin de déterminer leurs dégradations respectives. Les résultats sont également présentés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Essais complémentaires avec le quartzite et le sable – Surface d'échange égale

Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Masse solide (g)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)	% DBT restant
JDBT	Sable	340	500	20	207	87,9 +/- 0,3
JDBT	Quartzite	340	500	47,74	207	79,8 +/- 0,2

Les pourcentages de dibenzyltoluène obtenus sont cohérents avec les teneurs en oxydes de fer des deux matériaux, la dégradation étant plus marquée pour le quartzite, le matériau plus riche en fer. Cependant, l'analyse ICP présente l'inconvénient de doser la totalité des éléments présents dans un matériau, sans information sur leur disponibilité, leur présence en surface. En effet, même si les tests précédents montrent une accélération de la dégradation plus marquée avec le quartzite, les écarts obtenus ne sont pas directement corrélés aux différentes teneurs en fer des matériaux, la dégradation avec le quartzite n'étant pas 6 fois supérieure à celle observée avec le sable, alors que le quartzite contient 5,6% d'oxydes contre seulement 1% pour le sable. Afin de confirmer cette observation, deux nouveaux tests ont été réalisés, en introduisant cette fois les mêmes masses équivalentes d'oxydes de fer dans les cellules de test, soit 5,6 fois plus de sable. Les conditions correspondantes sont présentées dans le Tableau 32, accompagnées des résultats obtenus par chromatographie phase gaz après vieillissement.

Tableau 32 : Essais complémentaires avec le quartzite et le sable – Masse équivalente de fer égale

Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Masse solide (g)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)	% DBT restant
JDBT	Quartzite	340	500	10,03	43,4	91,6 +/- 0,3
JDBT	Sable	340	500	56,29	582	74,3 +/- 0,4

Les résultats rassemblés dans le Tableau 32 permettent effectivement de confirmer que la totalité du fer présent dans les matériaux n'est pas disponible pour la catalyse. Si cela avait été le cas, des dégradations similaires auraient été observées avec le quartzite et le sable. Ici, la dégradation est davantage marquée avec le sable, en accord avec la surface d'échange plus élevée, et donc davantage de sites catalytiques disponibles. Seule une analyse précise de la surface, permettant d'identifier les sites catalytiques existants, permettrait donc de quantifier la réactivité d'un solide donné. Le pourcentage d'oxydes obtenus par ICP reste cependant un bon premier indicateur de ce risque de catalyse.

III.B.4. Etude de la catalyse – Bilan

Les tests présentés dans les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence la présence d'un des catalyseurs de la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT, les oxydes de fer III, et l'influence des paramètres de vieillissement (quantité de catalyseur, température) sur la dégradation de l'huile. Ainsi, une température et une surface d'échange élevées favorisent les mécanismes catalytiques, et sont donc à éviter dans une optique de fonctionnement de l'huile sur le long terme. Cette catalyse des réactions de dégradation du fluide limite donc fortement les combinaisons huile/solide accessibles à haute température, et contraint techniquement et économiquement le système de stockage thermocline. Si l'étude précédente a mis en lumière l'importance du choix du solide pour le travail à haute température, la question se pose également pour le fluide. La partie suivante a donc pour but d'explorer le potentiel des autres huiles thermiques sélectionnées dans le chapitre II, et de le comparer à celui de l'huile Jarytherm® DBT.

III.C. Influence de l'huile thermique

L'essentiel des tests de vieillissement et compatibilité se sont concentrés sur l'huile Jarytherm® DBT, mais les autres huiles identifiées n'ont pas pour autant été complètement écartées. Cette partie a pour but de présenter les études portant sur ces fluides alternatifs, afin de comparer leurs performances à l'huile Jarytherm® DBT sélectionnée initialement.

III.C.1. Rappel sur les fluides sélectionnés et leurs propriétés à l'état neuf

Sept huiles, toutes disponibles commercialement, ont été choisies et analysées à l'état neuf dans le chapitre II. Il s'agit des huiles Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH, Therminol® 66 et 68, Dowtherm® G, DPDM® 400 et Sonitherm® n°2. Leur capacité de stockage calculée à partir des mesures LaTEP à 140°C ainsi que leur viscosité à 40°C sont rassemblées dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Propriétés des sept huiles sélectionnées à l'état neuf

Huile	Capacité de stockage à 140°C (MJ.K ⁻¹ .m ⁻³)	Viscosité à 40°C (mPa.s)
DPDM® 400 (DPDM)	1,62 +/- 0,02	197 +/- 3
Dowtherm® G (Dow G)	1,65 +/- 0,01	5,87 +/- 0,04
Jarytherm® DBT (JDBT)	1,68 +/- 0,05	16,8 +/- 0,1
Marlotherm® SH (Marlo)	1,63 +/- 0,02	17,5 +/- 0,1
Sonitherm® n°2 (Soni)	1,75 +/- 0,01	102 +/- 0
Therminol® 66 (T66)	1,70 +/- 0,06	33,3 +/- 1,1
Therminol® 68 (T68)	1,66 +/- 0,03	13,6 +/- 0,1

Comme précisé au chapitre II, peu de différences apparaissent sur la capacité de stockage des huiles sélectionnées sur la gamme de température étudiée, avec cependant un avantage pour l'huile minérale Sonitherm®. Pour la viscosité, les fluides les plus intéressants sont les huiles synthétiques, avec des valeurs pouvant descendre jusqu'à 6 mPa.s à 40°C pour l'huile Dowtherm® G.

Les fluides neufs ayant été caractérisés, deux types de test ont été appliqués aux huiles : un vieillissement du fluide seul d'une part, et l'étude de la compatibilité avec un solide d'autre part.

III.C.2. Protocole de test

Pour le vieillissement de l'huile seule, le protocole est identique à celui utilisé pour la Jarytherm® DBT. Les cellules de test sont remplies d'environ 40 mL de fluide, et maintenues à la température cible, ici 340°C, sur 500h. Pour évaluer la compatibilité du fluide avec un même solide, c'est le quartzite qui a été choisi. En effet, l'analyse ICP a permis de vérifier l'homogénéité de composition de ce matériau, et son utilisation n'introduira donc pas de facteur de dégradation autre que la nature de l'huile et la température. De plus, le quartzite contenant à priori un ou plusieurs catalyseurs des réactions de dégradation de l'huile Jarytherm® DBT, sa présence permettra également de mettre en évidence une possible résistance d'une ou plusieurs huiles à ce phénomène de catalyse. Les masses de solide ont été prises constantes pour tous les essais, et telles que la porosité soit équivalente à celle rencontrée sur un système de stockage, soit environ 0,4. Le détail des expériences menées est présenté dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Essais réalisés pour comparaison des sept huiles sélectionnées

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	D _p (mm)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)	Ratio massique huile/solide
C3-4	JDBT	-	340	500	-	-	-
C8-5	JDBT	Quartzite	340	500	4	284	0,41
C9-2	DPDM	-	340	500	-	-	-
C15-8	DPDM	Quartzite	340	500	4	284	0,44
C15-4	Dow G	-	340	500	-	-	-
C18-5	Dow G	Quartzite	340	500	4	284	0,42
C8-7	Marlo	-	340	500	-	-	-
C17-2	Marlo	Quartzite	340	500	4	284	0,42
C9-8	Soni	-	340	500	-	-	-
C4-5	T66	-	340	500	-	-	-
C17-3	T66	Quartzite	340	500	4	284	0,41
C15-2	T68	-	340	500	-	-	-
C18-6	T68	Quartzite	340	500	4	284	0,41

Pour l'huile Sonitherm® n°2, au vu de la dégradation élevée observée en vieillissement seul à 340°C, le test de compatibilité avec le quartzite n'a pas été réalisé.

III.C.3. Résultats qualitatifs

Les échantillons d'huiles neuves, obtenus après vieillissement seul et test de compatibilité, sont comparés dans la Figure 15.

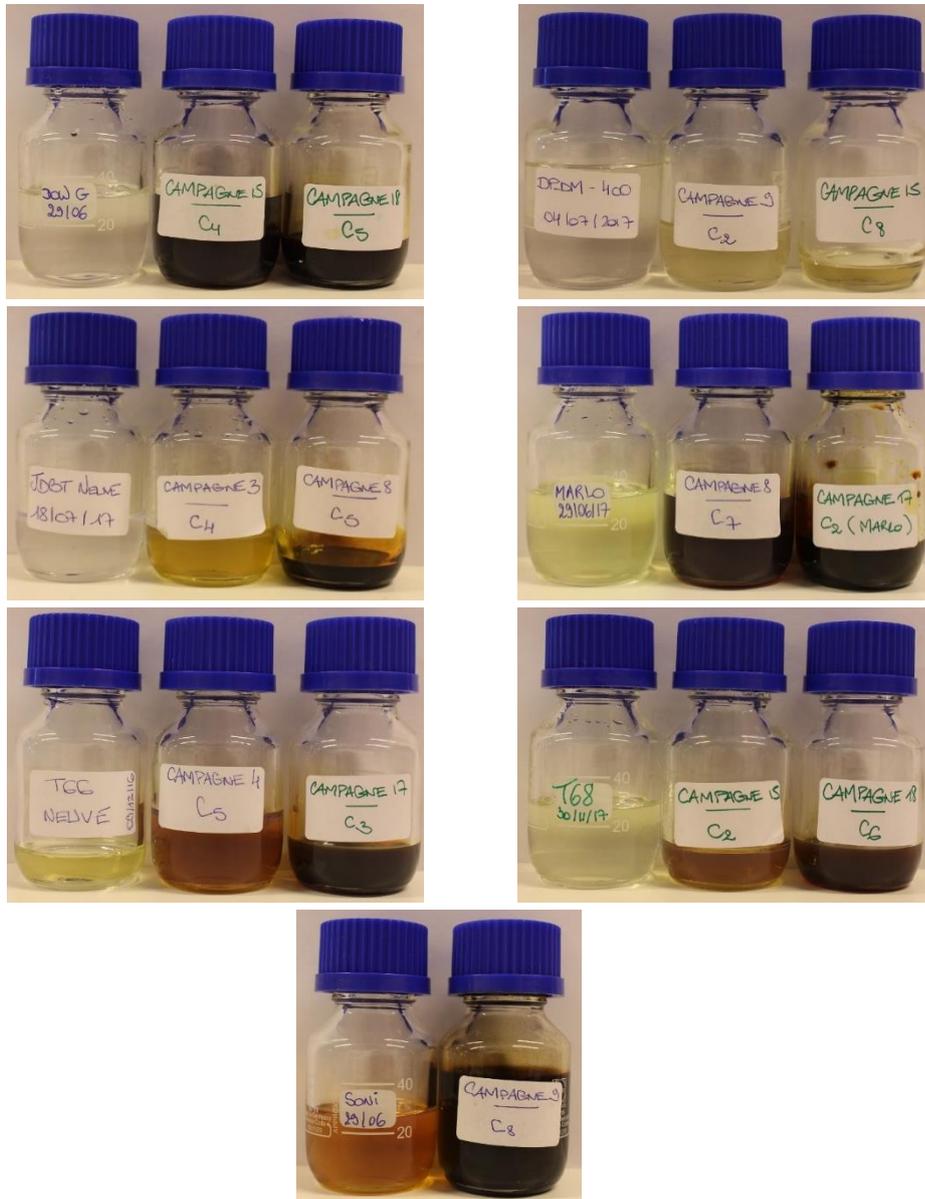


Figure 51 : Echantillons d'huiles neuves et collectés après vieillissement à 340°C sur 500h seule et en présence de quartzite – De haut en bas et de gauche à droite : Dowtherm® G, DPDM® 400, Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH, Therminol® 66, Therminol® 68 et Sonitherm® n°2

Pour le quartzite, une variation de la coloration des particules est observée quelle que soit l'huile utilisée : quelques-uns des échantillons sont présentés dans la Figure 52.



Figure 52 : Echantillons de quartzite collectés après vieillissement à 340°C au contact des différentes huiles – De gauche à droite : Dowtherm® G, DPDM® 400, Marlotherm® SH, Therminol® 66 et Therminol® 68

III.C.4. Résultats quantitatifs – Composition par chromatographie phase gaz

Pour chacune des huiles synthétiques, l'évolution des pourcentages de composants majoritaires, de légers et de lourds est suivie afin d'estimer la dégradation du fluide. Si certaines huiles, telles que la Jarytherm® DBT ou la Marlotherm® SH, sont quasiment mono-constituants, donc faciles à analyser par chromatographie, d'autres ont des compositions plus complexes. Les résultats obtenus par chromatographie sont rassemblés dans les Tableau 35 à Tableau 38.

Tableau 35 : Analyse chromatographique des échantillons de Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH collectés après vieillissement

Essai	Fluide	Solide	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
Neuve	JDBT	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
C3-4	JDBT	-	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
C8-5	JDBT	Quartzite	24,4 +/- 0,5	54,7 +/- 0,1	20,8 +/- 0,4
Neuve	Marlo	-	0,2 +/- 0,0	99,1 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1
C8-7	Marlo	-	2,7 +/- 0,0	95,0 +/- 0,1	2,3 +/- 0,1
C17-2	Marlo	Quartzite	11,2 +/- 0,1	68,9 +/- 0,2	19,9 +/- 0,3

DBT = dibenzyltoluène

Tableau 36 : Analyse chromatographique des échantillons de Dowtherm® G collectés après vieillissement

Essai	Fluide	Solide	Légers (%)	Dpo (%)	Naphta (%)	Lourds (%)
Neuve	Dow G	-	0,2 +/- 0,1	35,7 +/- 0,4	63,6 +/- 0,4	0,4 +/- 0,1
C15-4	Dow G	-	4,3 +/- 0,0	21,0 +/- 0,0	69,9 +/- 0,0	4,9 +/- 0,0
C18-5	Dow G	Quartzite	27,6 +/- 0,2	35,1 +/- 0,2	27,8 +/- 0,3	9,6 +/- 0,6

Dpo = Oxyde de diphenyle / Naphta = 1,2,3,4-Tetrahydro-(1-phenylethyl)-naphtalène

Tableau 37 : Analyse chromatographique des échantillons de Therminol® 66 collectés après vieillissement

Essai	Fluide	Solide	Légers (%)	Terphényles (%)	Terphényles hydrogénés (%)	Lourds (%)
Neuve	T66	-	1,2 +/- 0,0	5,8 +/- 0,1	73,4 +/- 1,3	19,6 +/- 1,4
C4-5	T66	-	3,9 +/- 0,3	4,9 +/- 0,0	73,7 +/- 0,7	17,6 +/- 0,9
C17-3	T66	Quartzite	11,4 +/- 0,1	6,0 +/- 0,1	62,5 +/- 0,4	20,1 +/- 0,4

Tableau 38 : Analyse chromatographique des échantillons de Therminol® 68 collectés après vieillissement

Essai	Fluide	Solide	Légers (%)	Biphényl (%)	Dpo (%)	Terphényl (%)	Terphényls hydrogénés (%)	Lourds (%)
Neuve	T68	-	0,1 +/- 0,0	6,4 +/- 0,0	15,8 +/- 0,0	5,5 +/- 0,0	56,8 +/- 0,1	15,4 +/- 0,1
C15-2	T68	-	1,2 +/- 0,0	0,2 +/- 0,0	0,5 +/- 0,0	7,2 +/- 0,1	65,7 +/- 0,6	25,1 +/- 0,7
C18-6	T68	Quartzite	4,2 +/- 0,4	2,5 +/- 0,0	1,7 +/- 0,0	8,7 +/- 0,1	60,2 +/- 0,4	22,7 +/- 0,7

Dpo = Oxyde de diphenyle

Pour les cinq huiles analysables par chromatographie phase gaz, une évolution de la composition est visible, aussi bien après un vieillissement du fluide seul qu'en présence de quartzite. Cependant, les dégradations observées sont plus marquées avec le quartzite, quelle que soit l'huile utilisée. Ainsi, aucun des fluides étudiés ne semble « immunisé » au phénomène de catalyse.

En terme d'évolution de l'huile seule à 340°C, des variations semblables sont obtenues pour l'huile Jarytherm® DBT et la Marlotherm® SH, en accord avec leurs compositions similaires. Le pourcentage de dibenzyltoluène chute de quelques pourcents, ce qui dénote une bonne résistance des deux fluides à cette température. Une constatation similaire est réalisée pour l'huile Therminol® 66, dont la composition évolue peu sur les 500h. Des dégradations plus marquées sont visibles sur les huiles Dowtherm® G et Therminol® 68 vieilles seules, avec une diminution importante des composés légers (Dpo notamment) au profit de la formation de molécules plus lourdes. Cependant, les résultats obtenus avec ces deux huiles sont à mitiger du fait d'une forte volatilité de ces fluides, leur température d'ébullition étant inférieure à la température de vieillissement de 340°C. Malgré une pressurisation des cellules de test utilisées, une fuite de certains composés légers est donc possible, et altérerait les résultats de l'analyse chromatographique. Pour l'essai avec l'huile Dowtherm® G en vieillissement seul (C15-4), la perte de masse sur 500h a été estimée à 20%.

En ce qui concerne le contact des différentes huiles avec le quartzite, toutes montrent des dégradations plus marquées que l'huile seule, indiquant donc une certaine incompatibilité à la température considérée (340°C). Cette incompatibilité semble néanmoins réduite dans le cas de la Marlotherm® SH, en comparaison des résultats obtenus avec la Jarytherm® DBT, avec respectivement 68,9 contre 54,7% de dibenzyltoluène restant. Les compositions des deux fluides sont similaires mais non identiques, et cet écart pourrait s'expliquer par la présence d'additifs dans l'huile Marlotherm® SH offrant une meilleure protection au phénomène de catalyse.

L'huile Therminol® 66 semble également mieux résister à la présence de quartzite, le pourcentage de composés majoritaires, les terphényls hydrogénés, chutant uniquement de 11%, contre 40% pour le dibenzyltoluène dans le cas de la Jarytherm® DBT. Cependant, l'analyse des chromatogrammes de la Therminol® 66 est complexe du fait de la présence de nombreux pics, et l'évolution des autres propriétés du fluide (chaleur spécifique, masse volumique et viscosité) doit donc être évaluée avant de conclure.

Pour l'huile Dowtherm® G, la présence de quartzite paraît très défavorable, et est responsable d'une forte diminution du pourcentage de naphthalène au profit des composés plus légers. À l'inverse, l'huile Therminol® 68 évolue peu du fait du contact avec le quartzite, l'écart entre l'échantillon vieilli seul et en présence du solide étant plus faible que celui entre l'échantillon vieilli seul et l'huile neuve.

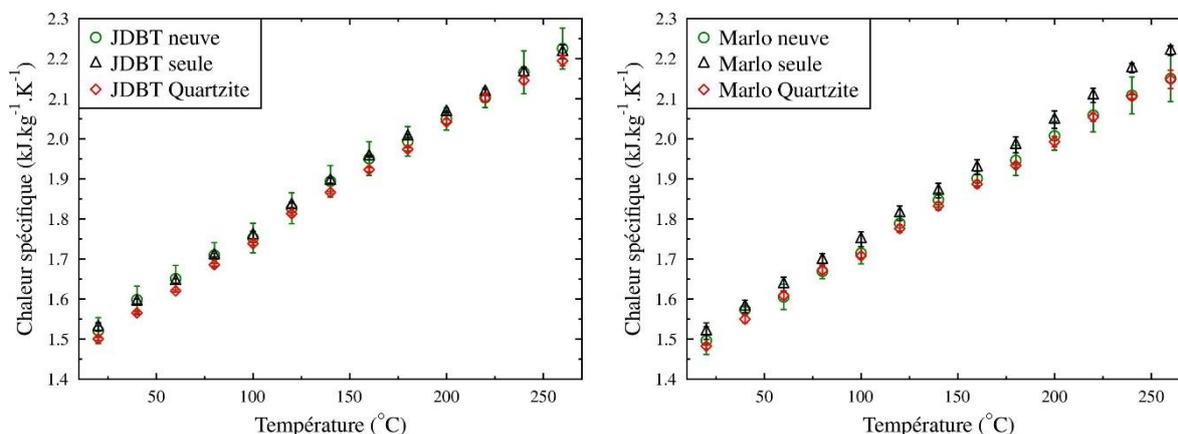
L'analyse chromatographique permet également de mettre en évidence des tendances de dégradation pour chacune des huiles testées. Pour la Jarytherm® DBT, la Marlotherm® SH et la Therminol® 68, la dégradation du fluide semble s'équilibrer entre des composés plus légers, résultant d'une scission des molécules, et des composés plus lourds, issus de phénomènes de polymérisation. Pour la Therminol® 66, le vieillissement du fluide résulte quasi exclusivement en la formation de composés légers. La Dowtherm® G présente un comportement similaire à celui de la Therminol® 66, même si certains composés lourds semblent se former.

III.C.5. Résultats quantitatifs – Évolution des propriétés avec le vieillissement

Lors de l'étude précédente sur l'influence du solide, il a été noté que l'évolution de la composition de l'huile Jarytherm® DBT n'impactait pas directement ses propriétés. Il s'agit ici de vérifier si ce comportement est propre à la Jarytherm® DBT ou commun à plusieurs fluides.

Chaleur spécifique

Les mesures en calorimétrie ont été réalisées pour tous les échantillons du Tableau 34, afin d'évaluer l'évolution de la chaleur spécifique avec le vieillissement pour chacun des fluides. Les résultats sont regroupés dans la Figure 53 par type d'huile, afin de faciliter l'analyse des données. Dans chaque graphique est représentée l'évolution avec la température de la chaleur spécifique pour l'huile neuve, l'huile vieilli seule et en présence de quartzite.



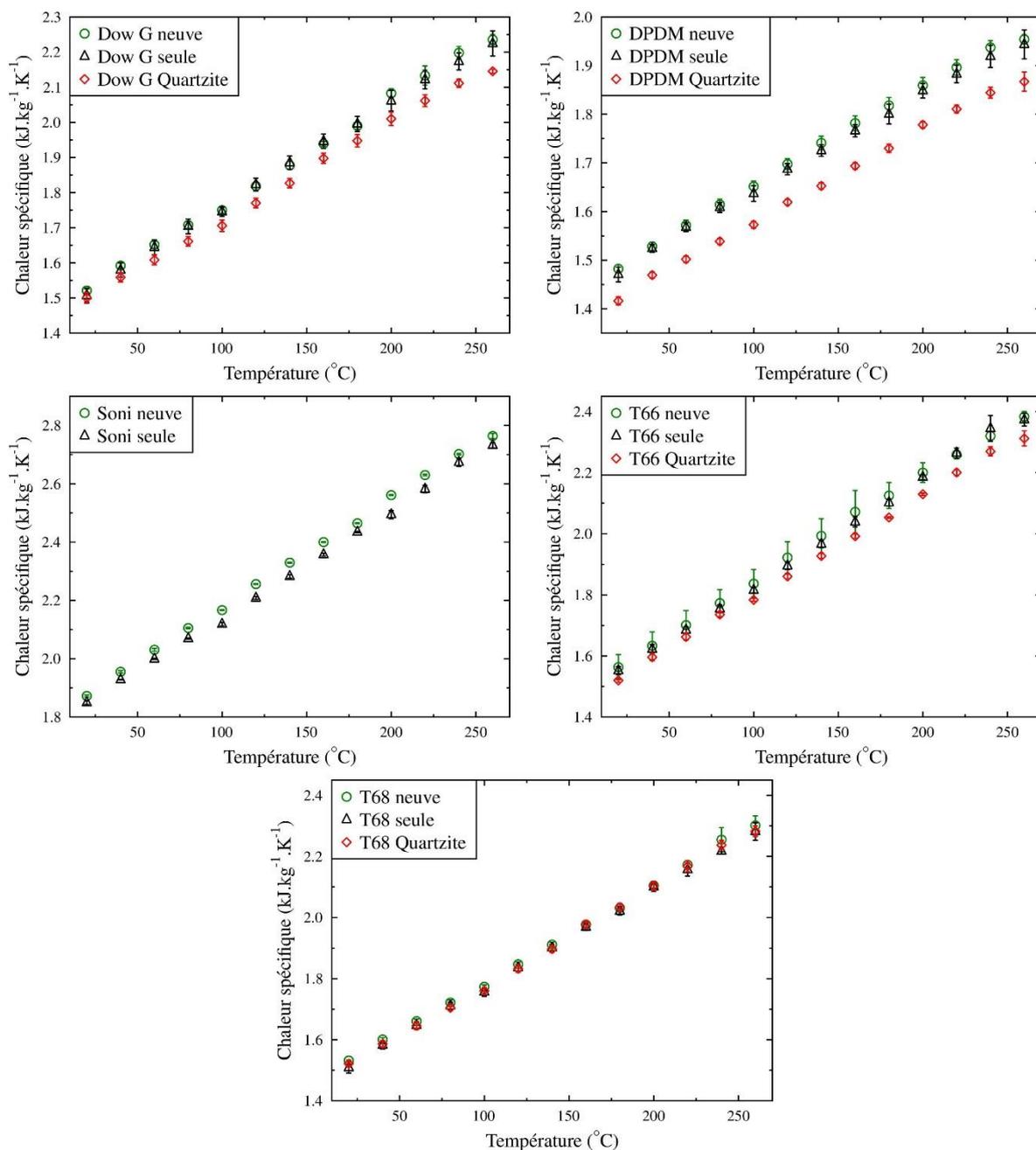
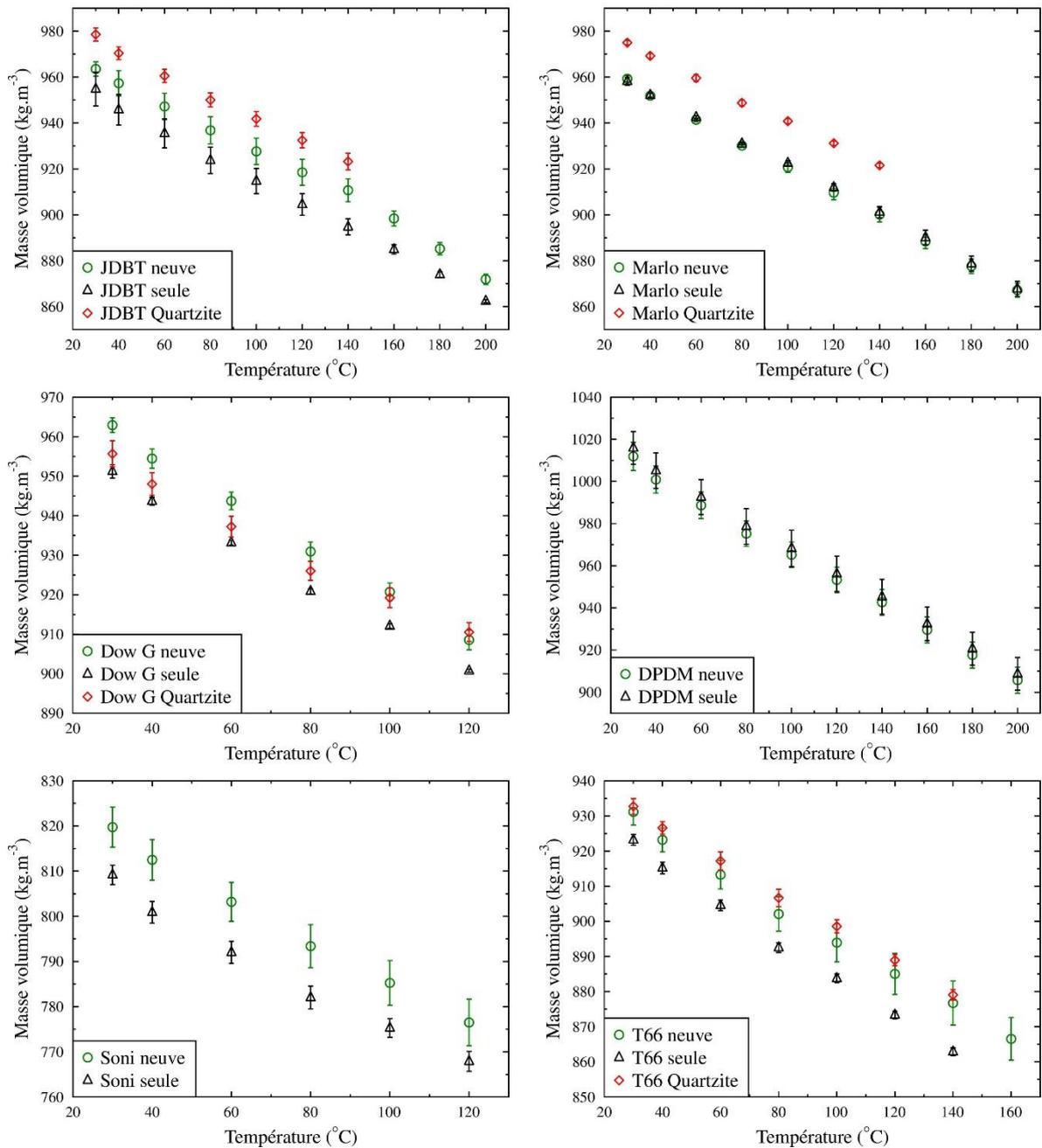


Figure 53 : Évolution expérimentale de la chaleur spécifique pour les sept huiles investiguées. De haut en bas et de gauche à droite : Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH, Dowtherm® G, DPDM® 400, Sonitherm®, Therminol® 66 et Therminol® 68

Pour quatre des huiles étudiées, le vieillissement à 340°C , seule et en présence de quartzite, n'induit pas de variation significative de la chaleur spécifique, sur la gamme de température considérée. Il s'agit de la Jarytherm® DBT, de la Marlotherm® SH, de la Sonitherm® et de la Therminol® 68. Pour les trois autres fluides, une légère diminution de la chaleur spécifique est visible pour l'échantillon le plus dégradé, donc celui vieilli en présence de quartzite. Ces écarts restent cependant faibles, de l'ordre de 4% à 260°C pour les huiles Dowtherm® et DPDM®, et de 3% pour l'huile Therminol® 66. Les sept fluides considérés dans l'étude montrent donc une certaine stabilité de leur chaleur spécifique, indépendamment de l'évolution de leur composition.

Masse volumique

Les résultats obtenus pour la masse volumique des différents échantillons sont présentés dans la Figure 54. Comme pour la chaleur spécifique, un graphique par huile a été utilisé, afin de faciliter la visualisation des résultats. Dans chacun, une comparaison est effectuée entre les mesures sur l'huile neuve, sur l'huile vieillie seule et vieillie en présence de quartzite. Pour l'huile DPDM® 400, le volume d'échantillon récupéré après vieillissement en présence de quartzite était trop faible pour permettre des mesures de masse volumique. Seuls les résultats sur l'huile neuve et l'huile vieillie seule sont donc présentés.



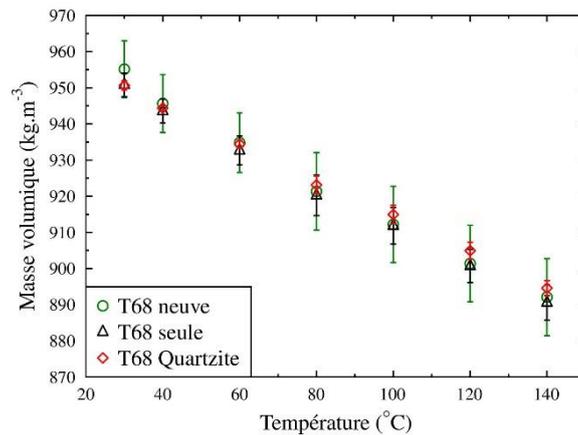


Figure 54 : Évolution expérimentale de la masse volumique pour les sept huiles investiguées. De haut en bas et de gauche à droite : Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH, Dowtherm® G, DPDM® 400, Sonitherm®, Therminol® 66 et Therminol® 68

Différentes tendances d'évolution sont observées sur la masse volumique des huiles testées. Pour la majorité d'entre elles (Jarytherm® DBT, Dowtherm® G, Sonitherm® et Therminol® 66), la masse volumique diminue sur les premiers temps de la dégradation (huiles vieilles seules), avant d'augmenter et de dépasser les valeurs de l'huile neuve (huiles vieilles en présence de quartzite). Ces variations sont cohérentes avec les compositions obtenues par chromatographie phase gaz, et notamment l'accumulation des produits de dégradation dans les huiles vieilles. Pour l'huile Marlotherm® SH, cette tendance à une augmentation de masse volumique pour des dégradations marquées est également observée. Pour les huiles DPDM® et Therminol® 68, aucune variation significative n'est par contre détectée, même après le vieillissement en présence de quartzite pour l'huile Therminol® 68.

Viscosité dynamique

La viscosité dynamique est mesurée à deux températures, 40 et 100°C. Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont rassemblés dans le Tableau 39. Pour l'huile DPDM® 400, la quantité d'huile récupérée après vieillissement en présence de quartzite n'a pas été suffisante pour réaliser les mesures de viscosité. Pour certains échantillons, la méthode de mesure a dû être modifiée, le rhéomètre utilisé à l'IPREM étant tombé en panne. La viscosité a été évaluée à l'aide d'un viscosimètre, placé dans un bain thermostaté en eau, qui a donc limité les mesures au point à 40°C.

Tableau 39 : Viscosités dynamiques à 40 et 100°C pour les sept huiles investiguées

Essai	Viscosité dynamique à 40°C (mPa.s)	Viscosité dynamique à 100°C (mPa.s)
JDBT neuve	16,8 +/- 0,1	2,12 +/- 0,01
JDBT seule (C3-4)	18,3 +/- 0,2	2,26 +/- 0,01
JDBT quartzite (C8-5)	28,9 +/- 0,5	3,17 +/- 0,01
Marlo neuve	17,5 +/- 0,1	3,02 +/- 0,00
Marlo seule (C8-7)	18,4 +/- 0,1	3,08 +/- 0,00
Marlo quartzite (C17-2)	29,2 +/- 0,2	-
Dow G neuve	5,87 +/- 0,04	1,45 +/- 0,00
Dow G seule (C15-4)	7,26 +/- 0,05	-

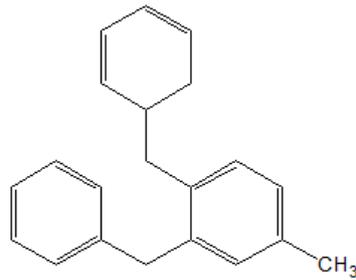
Dow G quartzite (C18-5)	3,70 +/- 0,03	-
DPDM neuve	197 +/- 3	37,4 +/- 0,1
DPDM seule (C9-2)	143 +/- 1	25,7 (une seule mesure)
Soni neuve	102 +/- 1	10,6 +/- 0,1
Soni seule (C9-8)	9,42 +/- 0,19	2,19 +/- 0,02
T66 neuve	33,3 +/- 1,1	4,12 +/- 0,06
T66 seule (C4-5)	33,9 +/- 1,7	4,11 +/- 0,07
T66 quartzite (C17-3)	31,2 +/- 1,0	-
T68 neuve	13,6 +/- 0,1	2,62 +/- 0,01
T68 seule (C15-2)	43,5 +/- 0,1	4,59 +/- 0,01
T68 quartzite (C18-6)	36,1 +/- 0,1	-

Les huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH évoluent de manière similaire, en accord avec des compositions et dégradations proches : leur viscosité dynamique augmente avec le vieillissement, notamment pour les échantillons testés en présence de quartzite. Les variations restent cependant minimales, en particulier à 100°C, et devraient donc peu impacter le fonctionnement d'une installation. La viscosité de l'huile Dowtherm® G évolue de manière plus « aléatoire », avec d'abord une augmentation puis une diminution : l'analyse chromatographique a révélé que cette huile produisait lors de sa dégradation aussi bien des composés légers que lourds, et les variations de sa viscosité doivent donc dépendre de l'équilibre entre ces différents produits de dégradation. Une forte augmentation du pourcentage de légers est effectivement observée pour l'échantillon vieilli en présence de quartzite (C18-5), avec une valeur de 27,6% contre 0,2% pour l'huile neuve et 4,3% pour l'huile vieillie seule. L'huile Sonitherm® correspond à la variation la plus importante des sept fluides étudiés, avec une diminution d'environ 90% de sa viscosité à 40°C. Cette dégradation, signe d'une forte accumulation de composés légers dans le fluide, peut traduire une chute du point éclair de l'huile, et donc une augmentation du risque de départ de feu sur une installation industrielle. Cette forte variation a conduit au retrait de la Sonitherm® pour les essais en présence de quartzite. Enfin, pour les huiles Therminol®, deux tendances différentes sont observées. Pour la Therminol® 66, le vieillissement s'accompagne d'une légère diminution de la viscosité, qui est cohérente avec la formation de produits de dégradation légers. À l'inverse, les analyses chromatographiques sur les échantillons de Therminol® 68 ont montré la production simultanée de composés légers et lourds, qui entraînent des variations plus « aléatoires » de la viscosité en fonction des molécules créées.

III.C.6. Influence de la structure moléculaire sur la dégradation

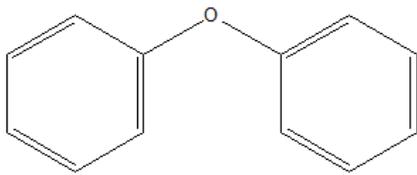
Il s'agit ici d'investiguer l'existence d'une relation entre la structure moléculaire des différentes huiles étudiées et les dégradations observées au cours du vieillissement.

Dans un premier temps, les molécules correspondant aux composés majoritaires de chacune des huiles sont représentées. Pour les huiles Jarytherm® DBT et Marlotherm® SH, il s'agit du dibenzyltoluène, une molécule constituée de trois cycles :

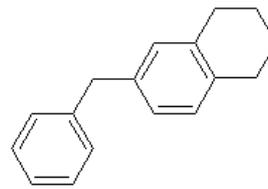


Dibenzyltoluène

L'huile Dowtherm® G se compose quant à elle de deux molécules majoritaires, l'oxyde de diphényle et le naphtalène, qui sont également des molécules cycliques :

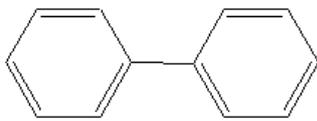


Oxyde de diphényle

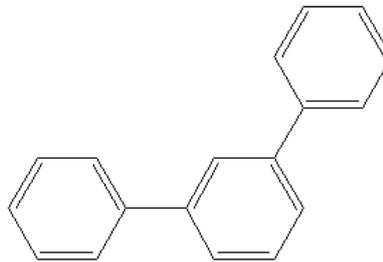


Naphtalène

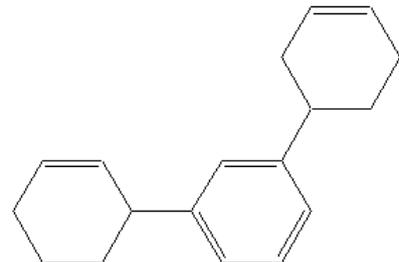
L'huile Therminol® 68 contient également de l'oxyde de diphényle, auquel s'ajoutent du biphényl, des terphényls et des terphényls hydrogénés :



Biphényl



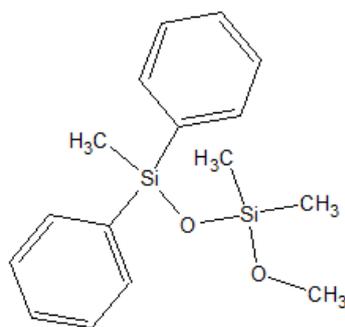
Terphényl



Terphényl hydrogéné

Similaire à la Therminol® 68, l'huile Therminol® 66 se compose majoritairement de terphényls et terphényls hydrogénés.

Aucune information de composition n'est disponible pour l'huile minérale étudiée, la Sonitherm® n°2. En ce qui concerne l'huile silicone, elle contient du diméthyl-diphénylsiloxane, une molécule à deux cycles de carbone intégrant des atomes de silicium et d'oxygène :



Diméthyl-diphénylsiloxane

Ainsi, tous les fluides investigués contiennent un ou plusieurs cycles comprenant des doubles liaisons. Ces structures sont parmi les plus stables chimiquement [159], [160], mais les tests de vieillissement sont réalisés à une température considérée élevée pour la chimie organique : la majorité des réactions deviennent alors possibles, du fait de l'énergie importante apportée au système réactionnel. De plus, la présence d'un catalyseur, comme c'est le cas avec le quartzite, facilite les réactions de dégradation des molécules. Les cycles deviennent alors sensibles au phénomène de déshydrogénation, qui consiste en l'extraction d'un atome d'hydrogène du cycle, libéré en solution sous la forme d'un ion H^+ : cette réaction produit une molécule appelée « radical libre », qui présente une charge négative du fait du retrait d'un H^+ . Ces radicaux libres participent au phénomène de polymérisation radicalaire, qui induit la formation de molécules lourdes. Deux phénomènes opposés peuvent donc se produire au niveau des cycles des molécules, l'un formant des composés plus légers (déshydrogénation) et l'autre des lourds (polymérisation). Au vu des dégradations observées avec l'analyse chromatographique, les composés les plus légers, tel l'oxyde de diphenyle, semblent les plus sensibles à ces réactions : un nombre de cycles élevés augmente la stabilité chimique de la molécule, et donc sa résistance au vieillissement [159]. L'ajout d'un catalyseur, ici le quartzite, supprime cet avantage, des dégradations très marquées des pourcentages de dibenzyltoluène ou naphthalène étant visibles.

L'ensemble des huiles étudiées est finalement assez homogène en termes de structure moléculaire, les composants majoritaires étant des molécules polycycliques, qui permettent une stabilité thermique et chimique améliorée. Cependant, tous les fluides investigués sont sensibles au vieillissement et à la catalyse par le quartzite. Ainsi, aucun avantage particulier lié à la composition du fluide n'a été mis en évidence au travers des tests de compatibilité réalisés.

III.D. Influence de la température de vieillissement

Plusieurs démonstrateurs identifiés dans la littérature utilisent des roches naturelles comme matériau de stockage. Aucun des retours d'expérience n'a mis en avant une dégradation accélérée de l'huile du fait de la présence des roches, contrairement à ce qui a été observé dans notre étude. Cependant, toutes les installations présentées fonctionnent à des températures inférieures à 300°C, à l'opposé de nos tests conduits à 330 et 340°C. La température de vieillissement a donc un impact non négligeable sur la compatibilité de l'huile avec un matériau donné. L'objectif des séries de tests présentées dans les paragraphes suivants est d'explorer l'influence de ce paramètre température, pour l'huile vieillie seule et pour la compatibilité huile/solide.

III.D.1. Protocole de test

Les tests sont conduits avec l'huile Jarytherm® DBT, dans la gamme de température 300-360°C. En ce qui concerne l'étude de compatibilité, c'est le quartzite qui est utilisé : cette roche a montré une forte homogénéité de composition lors de l'analyse ICP, ce qui permet de s'affranchir de ce paramètre « composition du solide » pour les tests.

Les conditions pour chacun des essais réalisés sont rassemblées dans le Tableau 40. De la même manière que pour l'influence de l'huile, les masses de quartzite ont été prises telles que la porosité dans la cellule de test soit similaire à celle d'un système de stockage. Pour les études

de compatibilité avec le quartzite, les tests se sont arrêtés à une température de 340°C, pour laquelle une dégradation déjà marquée de l'huile est visible.

Tableau 40 : Essais réalisés pour évaluer l'influence de la température sur le vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	D _p (mm)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)	Ratio massique huile/solide
C5-5	JDBT	-	300	500	-	-	-
C5-6	JDBT	Quartzite	300	500	4	284	0,41
C5-7	JDBT	-	310	500	-	-	-
C5-8	JDBT	Quartzite	310	500	4	284	0,39
C6-8	JDBT	-	320	500	-	-	-
C6-7	JDBT	Quartzite	320	500	4	284	0,41
C1-4	JDBT	-	330	500	-	-	-
C8-6	JDBT	Quartzite	330	500	4	284	0,40
C3-4	JDBT	-	340	500	-	-	-
C8-5	JDBT	Quartzite	340	500	4	284	0,41
C10-2	JDBT	-	350	500	-	-	-
C7-6 P1	JDBT	-	355	500	-	-	-
C7-7 P1	JDBT	-	360	500	4	-	-

III.D.2. Résultats qualitatifs

Les échantillons d'huile collectés après vieillissement sont présentés dans la Figure 55, pour les huiles vieilles seules puis en présence de quartzite.

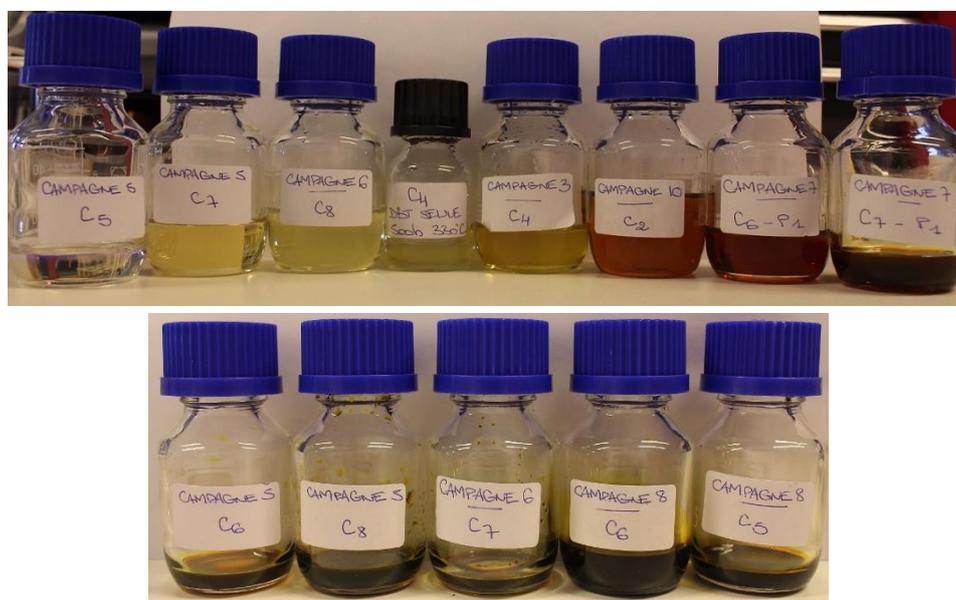


Figure 55 : Échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés après vieillissement du fluide seul (en haut) et en présence de quartzite (en bas) – Température croissante de gauche à droite

Comme lors de l'étude de compatibilité présentée en partie III.A, une nette évolution de coloration est visible pour les huiles vieilles en présence de quartzite. Pour la Jarytherm® DBT vieillie seule, plusieurs nuances sont également observées, mais ne semblent pas liées à la

température de vieillissement utilisée, l'huile de C6-8 (vieillessement à 320°C) semblant plus translucide que celle de C5-7 (vieillessement à 310°C).

III.D.3. Résultats quantitatifs – Caractérisation de l'huile

De la même manière que pour les études précédentes, l'objectif est ici de présenter les analyses réalisées sur les échantillons d'huile collectés après vieillissement.

Composition (chromatographie phase gaz)

Le Tableau 41 ci-dessous rassemble les résultats obtenus pour les tests présentés dans le Tableau 40. Afin de faciliter la lecture, les essais avec l'huile seule sont présentés en premier, suivis des essais avec le quartzite. Les mesures réalisées sur l'huile neuve sont également ajoutées, afin de servir de référence.

Tableau 41 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile collectés après vieillissement sur 500h – Influence de la température de vieillissement

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
Neuve	JDBT	-	-	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
C5-5	JDBT	-	300	500	0,7 +/- 0,2	98,1 +/- 0,2	1,3 +/- 0,1
C5-7	JDBT	-	310	500	0,8 +/- 0,0	98,0 +/- 0,2	1,3 +/- 0,1
C6-8	JDBT	-	320	500	1,7 +/- 0,0	97,1 +/- 0,0	1,2 +/- 0,1
C1-4	JDBT	-	330	500	2,6 +/- 0,4	96,1 +/- 0,2	1,3 +/- 0,5
C3-4	JDBT	-	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
C10-2	JDBT	-	350	500	4,4 +/- 0,0	90,9 +/- 0,2	4,6 +/- 0,2
C7-6 P1	JDBT	-	355	500	7,7 +/- 0,1	85,2 +/- 0,3	7,1 +/- 0,2
C7-7 P1	JDBT	-	360	500	8,2 +/- 0,0	82,0 +/- 0,2	9,8 +/- 0,2
C5-6	JDBT	Quartzite	300	500	4,3 +/- 0,1	90,3 +/- 0,2	5,3 +/- 0,2
C5-8	JDBT	Quartzite	310	500	7,7 +/- 0,1	81,2 +/- 0,3	11,2 +/- 0,3
C6-7	JDBT	Quartzite	320	500	9,0 +/- 0,3	80,6 +/- 0,8	10,3 +/- 0,6
C8-6	JDBT	Quartzite	330	500	20,3 +/- 0,2	65,0 +/- 0,7	14,7 +/- 0,5
C8-5	JDBT	Quartzite	340	500	24,4 +/- 0,5	54,7 +/- 0,1	20,8 +/- 0,4

Que ce soit pour le vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT seule ou en présence de quartzite, une dégradation plus marquée du fluide est notable avec l'augmentation de température. À une température donnée, le pourcentage de DBT restant est toujours inférieur pour les échantillons vieillis en présence du solide, confirmant une accélération de la dégradation de l'huile du fait du quartzite. Les écarts observés sont par contre réduits pour des températures de vieillissement « faibles », notamment à 300°C : 98,1% pour l'huile seule et 90,3% pour l'huile avec quartzite. Ce résultat est en accord avec les études menées sur la catalyse par les oxydes de fer III : l'augmentation de température accélère ces phénomènes et donc la dégradation (III.B.2).

L'évolution avec la température du pourcentage de dibenzyltoluène d'une part, et des composés légers et lourds d'autre part, est présentée dans la Figure 56, pour l'huile Jarytherm® DBT vieillie seule. Le résultat sur l'huile neuve est inclus, et correspond au point à 290°C.

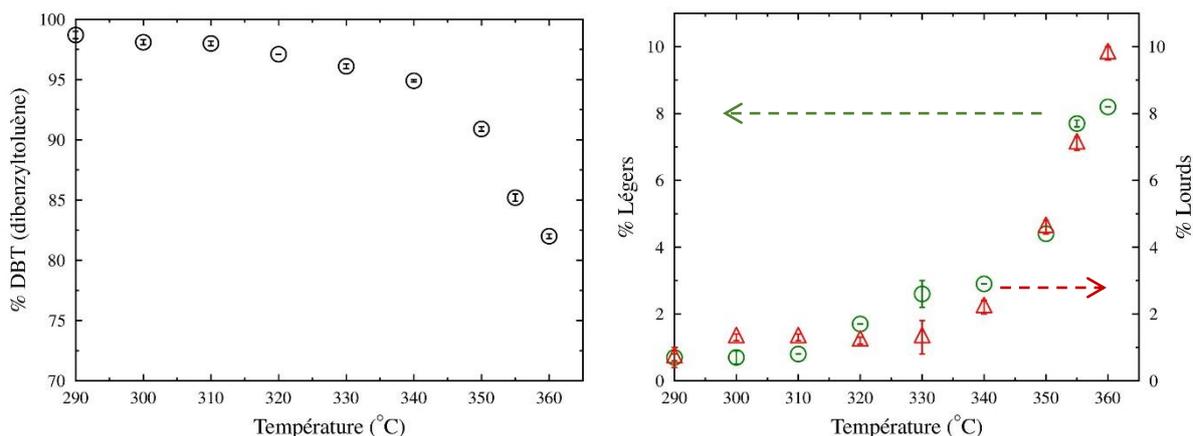


Figure 56 : Évolution de la composition de l'huile Jarytherm® DBT en fonction de la température de vieillissement

Une nette accélération de la dégradation de l'huile est visible avec la température de vieillissement. L'allure est exponentielle, pour la consommation du dibenzyltoluène et la production des composés de dégradation, en accord avec la forme attendue des cinétiques de réaction, en $A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$, avec A un facteur lié à la réaction et E_a l'énergie d'activation. Cette tendance est également en accord avec les informations d'ARKEMA, le producteur de l'huile Jarytherm® DBT : d'après leurs études, une augmentation de 10°C de la température conduit à une division par 2 de la durée de vie du fluide, d'où une dégradation de plus en plus marquée avec la température. À partir des données collectées sur le banc d'essai, il est possible de tester cette relation mise en évidence par ARKEMA : pour chacune des températures de vieillissement considérées, une extrapolation linéaire est réalisée en utilisant le résultat sur l'huile neuve et après vieillissement sur 500h, afin d'obtenir l'évolution du pourcentage de dibenzyltoluène au cours du temps. La limite de dégradation est fixée à 60% de DBT, seuil proposé par le fournisseur, en-dessous duquel les propriétés de l'huile ne sont plus garanties. En comparant les temps mis par le fluide pour atteindre ce seuil de composition à chaque température, la relation « 10°C de plus divise la durée de vie par 2 » devrait être retrouvée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Etude de la relation proposée par ARKEMA pour le vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT

Température (°C)	Temps pour atteindre 60% de DBT (h)	Relation d'ARKEMA vérifiée ?	
300	32250	Non (ratio = 1,2)	Oui
310	27643		
320	12094	Oui	Non (ratio = 1,3)
330	6672		
340	5092	Oui	Oui
350	2481		
360	1159		

Seuls deux cas ne respectent pas la tendance attendue : entre 300 et 310°C, et entre 330 et 340°C. Pour les premiers, l'explication vient des fortes incertitudes liées à la faible dégradation de l'huile à ces températures. En effet, le pourcentage de dibenzyltoluène tombe respectivement à 98,1 et 98,0% pour un vieillissement à 300 et 310°C, contre 98,7% pour l'huile neuve. Les

points « huile neuve » et « huile vieillie » étant proches, les incertitudes de mesure ont une forte influence sur l'extrapolation linéaire : en prenant en compte ces incertitudes, un ratio de 2,25 est obtenu, donc cohérent avec la relation proposée par ARKEMA. Pour le second cas, entre 330 et 340°C, la prise en compte des incertitudes de mesure permet également de retrouver le ratio de 2 attendu. Les essais expérimentaux réalisés au LaTEP sont donc cohérents avec les études menées par ARKEMA, et semblent confirmer que l'hypothèse d'une dégradation linéaire de l'huile quelle que soit la température est viable.

La Figure 56 présente également l'évolution de la production de composés légers et lourds avec la température. Les deux courbes ont des allures similaires, indiquant que plusieurs types de réactions ont lieu simultanément lors de la dégradation du dibenzyltoluène : d'une part un craquage thermique, qui produit des molécules plus courtes, ou monocycliques, telles que le benzène et le toluène, et d'autre part une polymérisation, conduisant à des molécules à plusieurs cycles et donc plus lourdes. Les produits de dégradation identifiés pour l'huile Jarytherm® DBT seront davantage détaillés au paragraphe III.D.5 suivant.

De la même manière que pour l'huile vieillie seule, l'évolution du dibenzyltoluène, des légers et des lourds en fonction de la température a été tracée pour le vieillissement avec le quartzite. Les résultats sont présentés dans la Figure 57. Les résultats sur l'huile neuve sont également présentés comme référence, et correspondent à la température de 290°C.

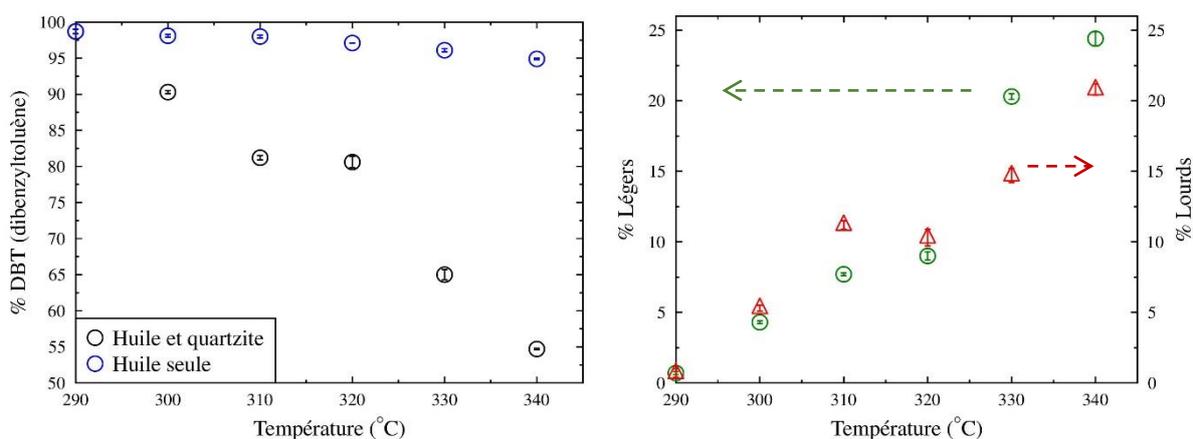


Figure 57 : Évolution de la composition de l'huile Jarytherm® DBT en fonction de la température de vieillissement – Tests en présence de quartzite

Contrairement aux résultats obtenus sur l'huile vieillie seule, la dégradation semble ici dépendre linéairement de la température de vieillissement, à l'exception de la mesure à 320°C. Deux phénomènes entrent en compte dans la dégradation de l'huile : d'une part le vieillissement « naturel », dû au niveau de température utilisé, et d'autre part la catalyse du fait de la présence du quartzite. Additionnées, ces deux contributions creusent de plus en plus l'écart avec les résultats sur l'huile seule avec l'augmentation de température. Pour les composés légers et lourds, les allures sont également linéaires, à l'exception des points obtenus pour les vieillissements à 310 et 320°C. Les évolutions pour les deux types de molécule, légers et lourds, sont similaires, comme dans le cas de l'huile Jarytherm® DBT seule, indiquant un craquage thermique et une polymérisation simultanés.

En ce qui concerne les résultats à 310 et 320°C, les tests ont été doublés afin de vérifier leur reproductibilité. Les résultats obtenus par chromatographie phase gaz pour ces essais sont rassemblés dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés – Étude de reproductibilité sur le vieillissement de l'huile en présence de quartzite à 310 et 320°C

Essai	Température (°C)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
C5-8	310	7,7 +/- 0,1	81,2 +/- 0,3	11,2 +/- 0,3
C11-8 bis	310	9,5 +/- 0,2	79,2 +/- 0,8	11,2 +/- 0,7
C6-7	320	9,0 +/- 0,3	80,6 +/- 0,8	10,3 +/- 0,6
C10-7	320	8,9 +/- 0,2	82,0 +/- 0,3	9,1 +/- 0,4

Les résultats obtenus à chaque température sont du même ordre de grandeur, avec un pourcentage restant de dibenzyltoluène autour de 80%. Comme précisé précédemment, la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT en présence du quartzite tient de deux phénomènes : l'effet de la température, et la catalyse. En ce qui concerne la température, peu d'écart apparaissent sur les dégradations de l'huile seule entre 310 et 320°C, avec respectivement 98,0 et 97,1% de dibenzyltoluène. Les tests réalisés sur la catalyse par les oxydes de fer III ont également montré une dégradation croissante avec la température, ne justifiant pas l'apparition de ce palier (paragraphe III.B.2). En l'absence des schémas réactionnels impliqués, il est uniquement possible d'émettre des hypothèses sur ce phénomène, qui peut par exemple être lié à une modification de l'équilibre entre différents mécanismes de transfert : par exemple, l'augmentation de température favorise le phénomène de catalyse en lui-même, mais défavorise l'adsorption des molécules sur les sites catalytiques. De plus, il est possible d'observer un point d'inflexion sur les évolutions des pourcentages de légers et lourds, entre 310 et 320°C, comme si entre ces températures la priorité passait à la production de composés légers, en défaveur des molécules plus lourdes. Ces « points d'inflexion » sont matérialisés dans la Figure 58, en traçant les tendances linéaires correspondant à la formation de légers et lourds.

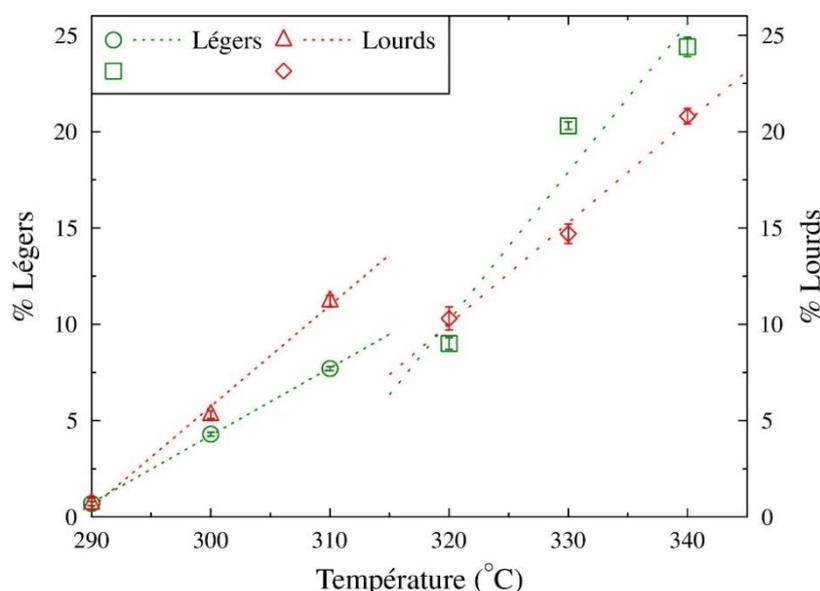


Figure 58 : Évolution des pourcentages de composés légers et lourds en fonction de la température – Huile Jarytherm® DBT et quartzite

Capacité de stockage

Au vu des résultats présentés dans la partie III, le paramètre de suivi le plus pertinent semble être la composition de l'huile, à travers l'analyse chromatographique. En effet, les propriétés de l'huile Jarytherm® DBT ne sont pas ou peu affectées par son vieillissement, tant qu'un certain seuil de dégradation n'a pas été atteint. Cette limite de dégradation a été davantage investiguée au travers d'une série de vieillissements accélérés, dont les résultats sont présentés au paragraphe III.D.6. Ici, il s'agit de reporter les résultats obtenus pour la capacité de stockage des fluides vieillis à différentes températures, calculée en combinant les mesures de chaleur spécifique et masse volumique.

La Figure 59 présente les valeurs pour les huiles vieilles seules, entre 300 et 360°C. Les résultats sur l'huile neuve servent de référence et sont représentés en vert, accompagnés de leur écart-type.

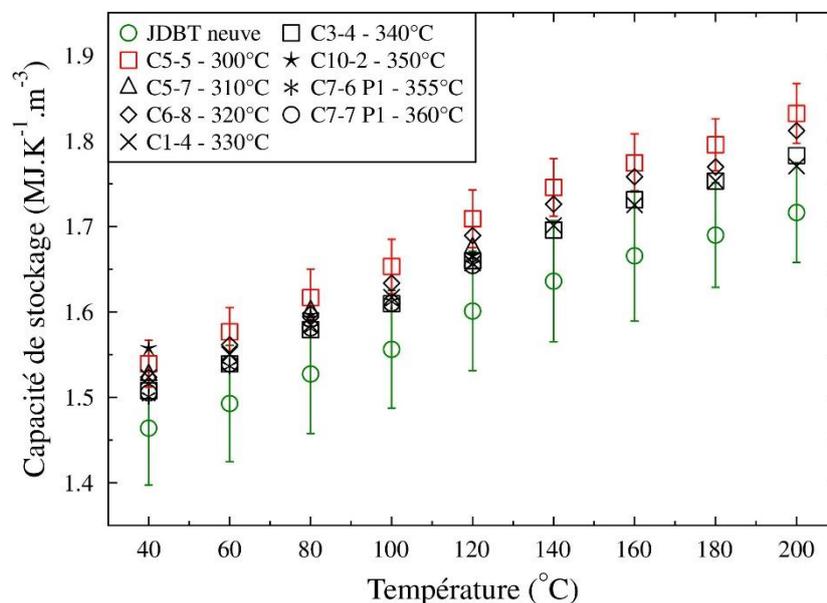


Figure 59 : Évolution de la capacité de stockage, calculée à partir des mesures de chaleur spécifique et masse volumique – Vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT seule à plusieurs températures

Les tendances sont similaires à celles observées dans les études précédentes : seule une faible variation de la capacité de stockage est observée pour certains échantillons, confirmant que les propriétés du fluide sont peu sensibles à la dégradation, jusqu'à un certain seuil. Le plus grand écart à l'huile neuve est représenté en rouge, il s'agit de l'échantillon C5-5, le moins dégradé (vieillesse à 300°C). Ainsi, les résultats obtenus semblent indiquer une tendance à l'augmentation de la capacité de stockage dans les premiers temps de la dégradation. Pour des échantillons ayant des pourcentages de dibenzyltoluène restant plus faibles (C7-6 P1, C7-7 P1), les valeurs calculées se rapprochent davantage de celles de l'huile neuve.

Les résultats obtenus pour le vieillissement en présence de quartzite sont présentés dans la Figure 60. La référence est la même que pour les huiles vieilles seules, il s'agit des valeurs obtenues pour l'huile Jarytherm® DBT neuve, représentées en vert.

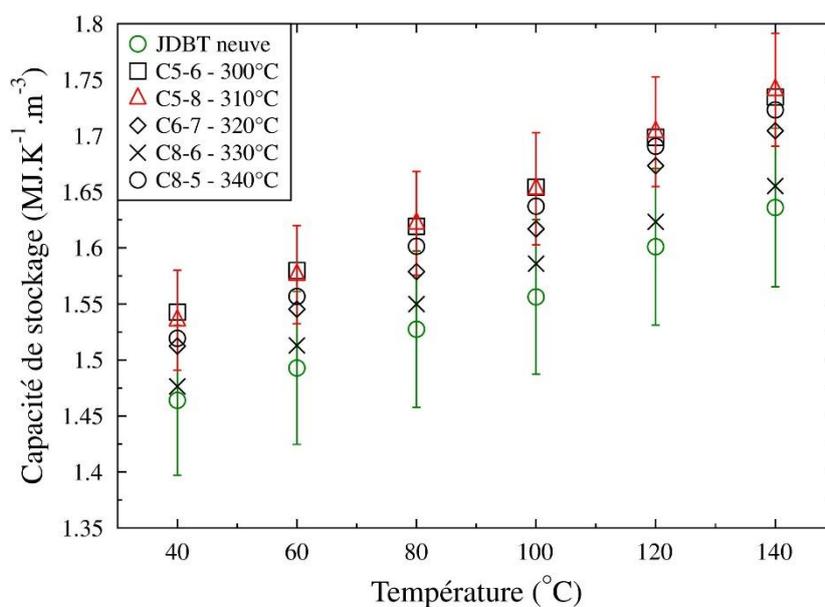


Figure 60 : Évolution de la capacité de stockage, calculée à partir des mesures de chaleur spécifique et masse volumique – Vieillesse de l’huile Jarytherm® DBT en présence de quartzite à plusieurs températures

Aucune variation significative de la capacité de stockage n’est mise en évidence, malgré des dégradations plus importantes que celles rencontrées pour les huiles vieilles seules (seulement 54,7 % de dibenzyltoluène restant dans l’échantillon C8-5). Ces résultats confirment donc une certaine stabilité des propriétés de l’huile, indépendamment de l’évolution de sa composition. Comme précisé précédemment, cette stabilité est positive pour des applications de stockage thermique, les performances du système n’étant pas ou peu affectées par le vieillissement du fluide de stockage. Cependant, dans une optique de suivi des installations et de suivi de la qualité de l’huile, les mesures de chaleur spécifique et masse volumique semblent peu appropriées, car elles ne retranscrivent pas l’état réel du fluide.

Viscosité dynamique

La viscosité dynamique est mesurée à deux températures, 40 et 100°C, pour chacun des échantillons. De la même manière que pour la capacité de stockage, peu de variations de cette propriété sont visibles à des faibles dégradations de l’huile Jarytherm® DBT. Ainsi, pour l’huile vieillie seule, seuls certains échantillons ont été analysés, respectivement à 300, 320, 340 et 360°C. Pour l’huile vieillie en présence de quartzite, toutes les analyses ont été conduites, les dégradations étant plus prononcées. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 44, les mesures sur l’huile neuve étant utilisées comme référence. Pour l’échantillon C7-7, seule une mesure à 40°C a pu être réalisée. Le rhéomètre étant tombé en panne, certaines des mesures de viscosité ont été réalisées sur un viscosimètre, associé à un bain chauffant en eau, qui ne pouvait donc pas atteindre les 100°C pour le second point de viscosité.

Tableau 44 : Viscosités dynamiques à 40 et 100°C – Influence de la température de vieillissement

Essai	Viscosité dynamique à 40°C (mPa.s)	Viscosité dynamique à 100°C (mPa.s)
Huile neuve	16,8 +/- 0,2	2,12 +/- 0,01
C5-5 – Huile seule 300°C	16,6 +/- 0,2	2,05 +/- 0,01
C6-8 – Huile seule 320°C	16,4 +/- 0,1	2,10 +/- 0,01
C3-4 – Huile seule 340°C	18,3 +/- 0,2	2,26 +/- 0,01
C7-7 – Huile seule 360°C	23,1 +/- 0,2	-
C5-6 – Quartzite 300°C	17,5 +/- 0,3	2,19 +/- 0,01
C5-8 – Quartzite 310°C	23,1 +/- 0,1	2,80 +/- 0,04
C6-7 – Quartzite 320°C	22,1 +/- 0,4	2,67 +/- 0,01
C8-6 – Quartzite 330°C	17,7 +/- 0,3	2,33 +/- 0,03
C8-5 – Quartzite 340°C	28,9 +/- 0,5	3,17 +/- 0,01

De la même manière que lors de l'étude de l'influence du solide (paragraphe III.A.5), il est possible de comparer les tendances d'évolution de la viscosité à celles de la composition du fluide. Ainsi, la Figure 61 représente ces évolutions, pour d'une part la viscosité à 40°C et le pourcentage de dibenzyltoluène restant, et d'autre part la viscosité à 40°C et les pourcentages de composés légers et lourds.

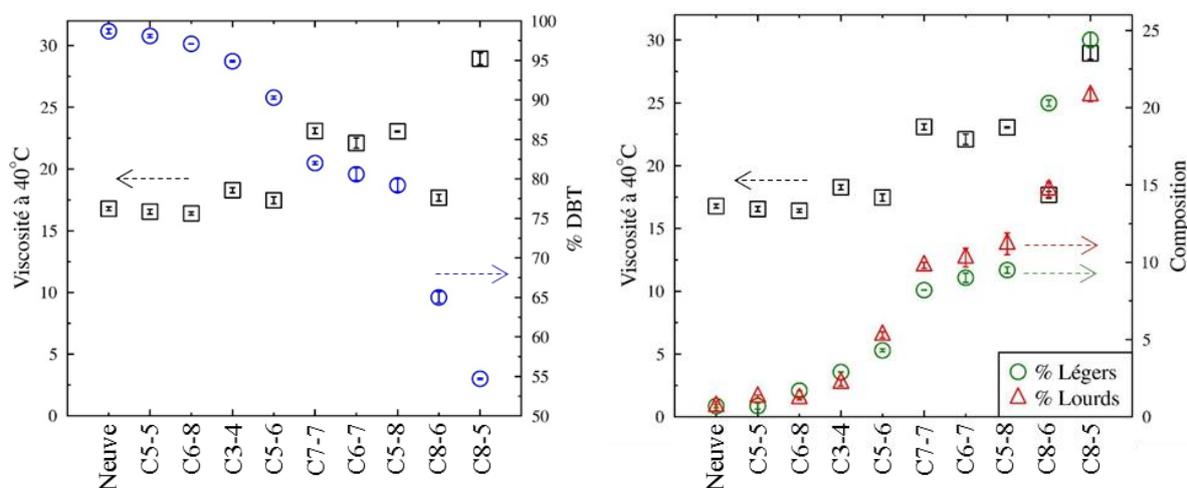


Figure 61 : Comparaison des évolutions de la viscosité dynamique à 40°C et de la composition de l'huile – Influence de la température de vieillissement

De manière identique à ce qui avait été observé au paragraphe III.A.5, une certaine indépendance de la viscosité à la composition est visible pour des échantillons peu dégradés, les valeurs étant comprises entre 15 et 20 mPa.s. Une diminution du pourcentage à une valeur de 80% provoque une première variation, avec une augmentation de la viscosité pour les échantillons C7-7, C6-7 et C5-8. Pour des dégradations plus marquées, des évolutions plus significatives sont visibles, qui semblent en lien avec les productions de composés légers et lourds. Pour l'échantillon C8-6, une forte proportion de légers est observée, avec un pourcentage qui passe de 9,5% pour l'huile C5-8 à 20,3% pour C8-6, ce qui peut expliquer la diminution de viscosité. Entre les huiles C8-6 et C8-5, c'est le pourcentage de lourds qui

augmente fortement, passant de 14,7 à 20,8%, et pourrait ainsi être responsable de l'augmentation de viscosité.

Comme pour l'étude sur l'influence des solides, peu d'échantillons correspondent à des variations fortes de la viscosité, et il est donc difficile de conclure sur un lien avec la composition. Une indépendance de cette propriété au pourcentage de dibenzyltoluène semble néanmoins se confirmer pour les échantillons peu dégradés. En-deçà de ce seuil de 80% de dibenzyltoluène, il sera nécessaire de réaliser davantage de mesures sur des huiles fortement dégradées pour conclure.

III.D.4. Résultats quantitatifs – Caractérisation du solide

Afin de vérifier une imprégnation ou non du solide par l'huile, les masses de quartzite utilisées pour les tests de compatibilité ont été comparées avant et après mise en contact avec le fluide. Dans tous les cas, un changement de couleur, similaire à celui observé lors des études sur l'influence du solide, a été observé, avec un noircissement de la roche en profondeur. Le suivi des masses est présenté dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Suivi de la masse du quartzite mis au contact de l'huile Jarytherm® DBT, avant et après vieillissement

Essai	Fluide	Solide	Masse avant (g)	Masse après (g)	Variation (g)	Variation (%)
C5-6	JDBT	Quartzite	65,57	65,61	+ 0,04	+ 0,1
C5-8	JDBT	Quartzite	65,56	64,27	- 1,29	- 2,0
C6-7	JDBT	Quartzite	65,51	64,91	- 0,60	- 0,9
C8-6	JDBT	Quartzite	65,47	65,41	- 0,06	- 0,1
C8-5	JDBT	Quartzite	65,5	65,26	- 0,24	- 0,4

L'incertitude de la balance utilisée est évaluée à +/- 0,05 g, les variations supérieures à cette incertitude étant signalées en rouge dans le Tableau 45. Comme cela était le cas lors du test de compatibilité présenté en partie III.A.6, le quartzite semble subir une légère perte de masse du fait du traitement thermique. Cette variation négative traduit en tout cas l'absence d'imprégnation de ces particules par l'huile Jarytherm® DBT, quelle que soit la température de vieillissement utilisée.

III.D.5. Produits de dégradation de l'huile Jarytherm® DBT et réactions associées

L'utilisation de la chromatographie phase gaz pour l'analyse de la composition de l'huile permet d'une part le suivi du pourcentage de dibenzyltoluène, et d'autre part l'identification de certains produits de dégradation de la Jarytherm® DBT. La connaissance de ces produits de dégradation peut permettre de remonter aux schémas réactionnels impliqués dans le vieillissement de l'huile. Cependant, au vu des températures de travail utilisées, entre 300 et 360°C, de multiples réactions sont possibles pour la chimie organique. Ainsi, il est complexe de préciser les différents chemins suivis par l'huile au cours de son vieillissement sans avoir accès aux possibles intermédiaires de réactions produits. Quelques schémas sont néanmoins proposés, utilisant certains des produits de dégradation trouvés dans les échantillons de fluide vieillis. Ces molécules ont été identifiées à l'aide d'un chromatogramme fourni par ARKEMA, sur lequel plusieurs pics avaient été repérés (Figure 62).

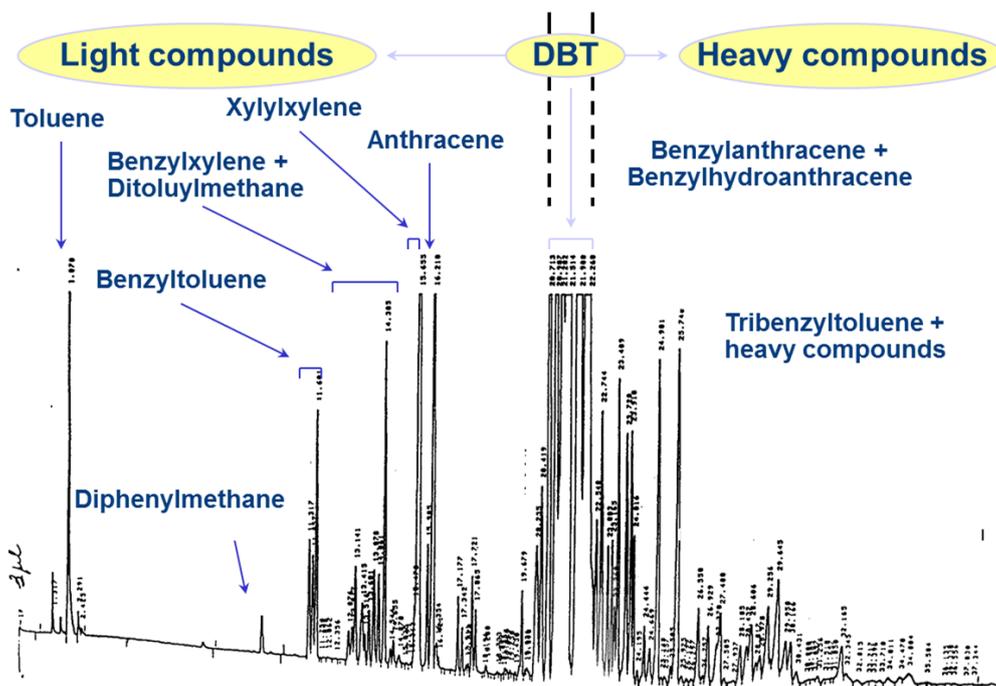


Figure 62 : Chromatogramme d'un échantillon de Jarytherm® DBT vieillie fourni par ARKEMA

Par comparaison avec les chromatogrammes et temps de rétention obtenus au laboratoire, certaines molécules ont ainsi pu être nommées. Plusieurs pics restent cependant inconnus, notamment au niveau des composés lourds, du fait de la grande diversité de produits de dégradation rencontrés, comme en atteste le chromatogramme en Figure 63.

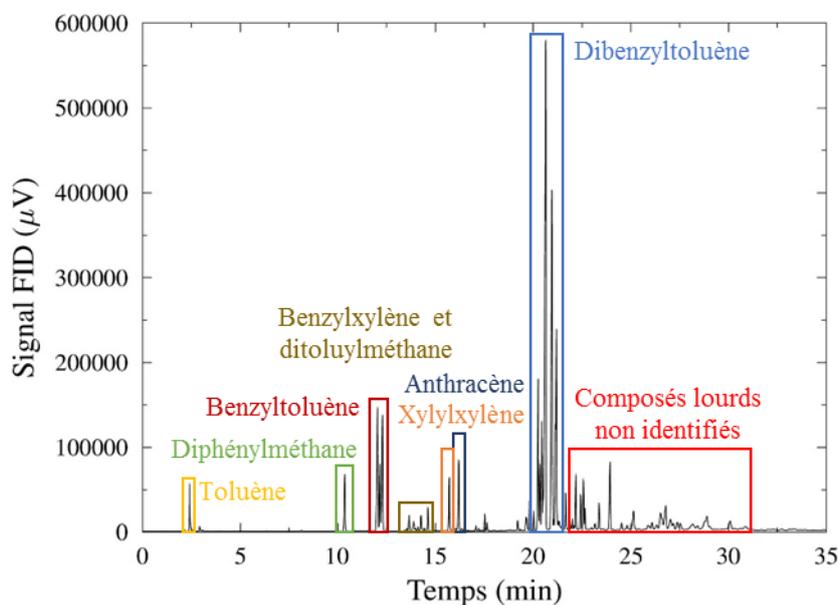
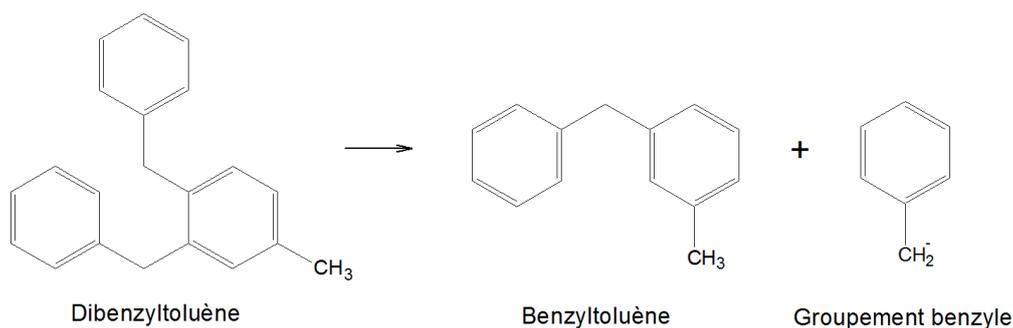


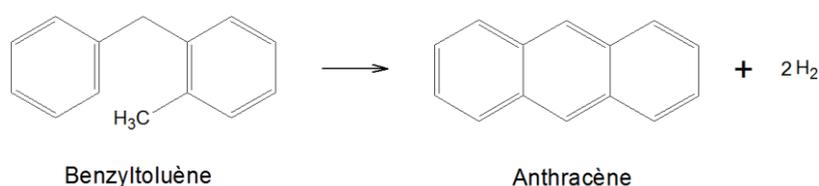
Figure 63 : Chromatogramme de l'échantillon C8-5 (vieillesse sur 500h en présence de quartzite à 340°C) avec identification des pics

Les mécanismes réactionnels identifiés sont d'une part des déshydrogénations, conduisant à des molécules à nombre de cycles réduits, et d'autre part une polymérisation radicalaire, qui conduit à la formation de molécules très lourdes. Pour le premier cas, il est possible de citer à titre d'exemple la transformation du dibenzyltoluène en benzyltoluène, produisant un groupement

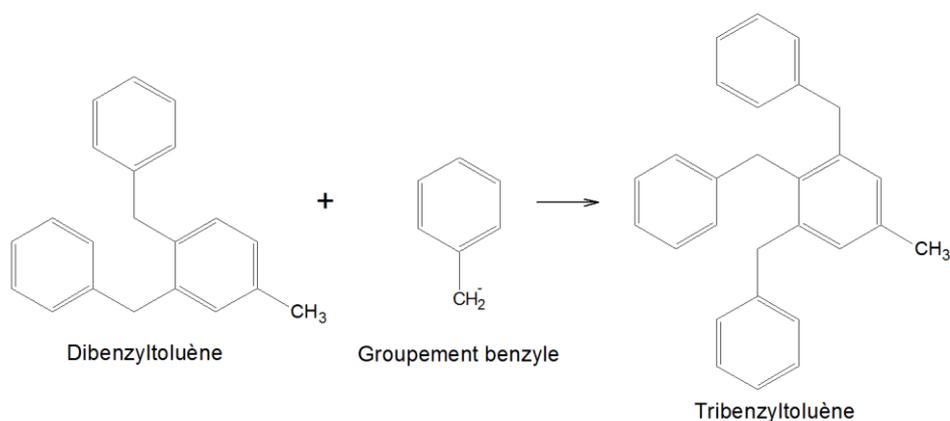
benzyle, qui à son tour pourra évoluer en toluène, ou se recombinaison pour former une molécule polycyclique :



Également par déshydrogénation, suivie d'une cyclisation, le benzyltoluène peut se transformer en anthracène :



Les molécules plus lourdes que le dibenzyltoluène sont obtenues par polymérisation, un groupement « attaquant » une molécule afin de former une nouvelle liaison. La formation de tribenzyltoluène pourrait ainsi être expliquée par le mécanisme suivant :



Seule une analyse quantitative des produits de dégradation formés dans chaque échantillon permettrait de valider les schémas réactionnels proposés ci-dessus. Cette analyse pourrait passer par un étalonnage du chromatographe, à l'aide de solutions contenant les produits de dégradation en concentrations connues. Cet étalonnage suppose cependant de pouvoir se procurer ces composés à une pureté élevée, ce qui devient complexe pour les molécules les plus lourdes, peu utilisées commercialement.

III.D.6. Vieillesse accélérée et seuil de stabilité des propriétés de l'huile Jarytherm® DBT

Lors de l'analyse des échantillons d'huile collectés après vieillissement, il a été plusieurs fois constaté que les propriétés du fluide, et notamment sa chaleur spécifique et sa masse volumique,

étaient peu sensibles à l'évolution de sa composition. L'objectif des tests présenté dans le paragraphe suivant est donc de déterminer le seuil de dégradation en-dessous duquel une variation des propriétés est visible. Pour ce faire, des échantillons d'huile contenant différents pourcentages de dibenzyltoluène ont été produits et analysés. L'obtention de ces huiles dégradées s'est faite au travers d'un « vieillissement accéléré », à 360-370°C, afin d'atteindre rapidement des taux de dégradation importants.

Ainsi, des teneurs en dibenzyltoluène de 80, 70, 60, 50 et 40% ont pu être réalisées. Les conditions d'essai correspondantes, et notamment les temps de vieillissement accéléré associés, sont présentées dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Essais de vieillissement accéléré de l'huile Jarytherm® DBT – Échantillons obtenus et analyse chromatographique

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	% DBT atteint	Lourds (%)
C7-5 P2	JDBT	-	370	500	9,2 +/- 0,2	79,4 +/- 0,2	11,3 +/- 0,0
C7-7 P1	JDBT	-	360	500	8,2 +/- 0,0	82,0 +/- 0,2	9,8 +/- 0,2
C12-1	JDBT	-	365	321	8,4 +/- 0,7	83,0 +/- 0,7	8,5 +/- 0,1
C14-1	JDBT	-	365	600	12,1 +/- 0,4	69,2 +/- 0,5	18,7 +/- 0,3
C7-6 P2	JDBT	-	355	1000	21,9 +/- 1,6	62,0 +/- 0,2	16,2 +/- 0,5
C18-1	JDBT	-	365	830	27,4 +/- 0,4	53,0 +/- 0,2	19,6 +/- 0,3
C7-7 P2	JDBT	-	365	1000	43,8 +/- 0,9	36,5 +/- 1,6	19,7 +/- 0,9
C8-4	JDBT	-	365	675	44,0 +/- 1,5	38,3 +/- 1,4	17,7 +/- 0,2
C16-1	JDBT	-	365	900	36,8 +/- 1,7	42,1 +/- 0,4	21,1 +/- 1,7

Des pourcentages de dibenzyltoluène similaires ont pu être obtenus avec des conditions d'essai, et notamment des durées de vieillissement, différentes : ces écarts sont dépendants de plusieurs paramètres propres à la cellule de test utilisée (inertie de la cellule en elle-même), à son remplissage initial en huile ainsi qu'à la consigne appliquée en paroi pour obtenir la température cible de 365°C au centre. La reproductibilité des tests de vieillissement sera abordée dans la partie III.F, ainsi que le rôle de la chauffe en paroi dans le vieillissement du fluide.

L'objectif est ici de détecter le seuil de dibenzyltoluène en-dessous duquel les propriétés de l'huile évoluent de manière significative. Pour chacun des échantillons présentés dans le Tableau 46, des mesures de chaleur spécifique, masse volumique et viscosité ont été réalisées. Les résultats sont regroupés dans les paragraphes suivants.

Chaleur spécifique

En raison de limitations dues au calorimètre et aux capsules utilisées, la mesure de chaleur spécifique est réalisée entre 20 et 280°C. Cette gamme de température semble néanmoins suffisante à détecter une évolution de cette propriété avec le vieillissement, les résultats obtenus sur l'huile neuve ayant permis de vérifier que les tendances observées étaient conformes avec les données « fournisseur » (chapitre II). Afin de faciliter la lecture des résultats, les mesures obtenues sont présentées uniquement pour l'intervalle de température 140 – 280°C. La caractérisation effectuée sur l'huile neuve sert de référence pour évaluer la variation de la

chaleur spécifique. Les mesures sont présentées dans la Figure 64, colorées en fonction des pourcentages de dibenzyltoluène restant dans l'huile.

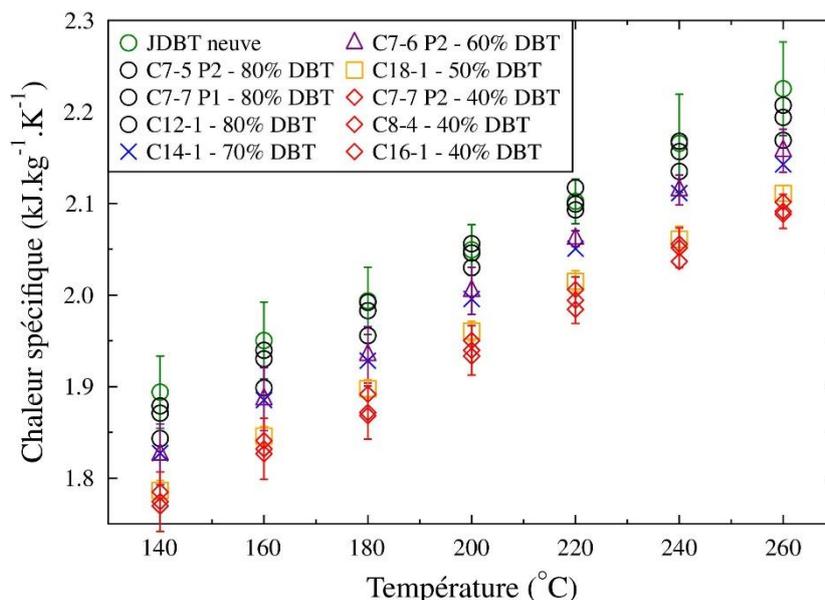


Figure 64 : Évolution expérimentale de la chaleur spécifique – Vieillesse accélérée de l'huile Jarytherm® DBT

Une hiérarchisation des mesures de chaleur spécifique est visible avec le pourcentage de dibenzyltoluène : les échantillons les plus dégradés correspondent à des valeurs plus faibles de cette propriété. Les variations d'un échantillon à l'autre restent cependant limitées, aucune évolution significative n'étant observée pour des pourcentages de DBT supérieurs à 50%. Pour l'huile la plus dégradée, l'écart avec l'huile neuve atteint $0,14 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit une diminution de 6% à 260°C . Une cohérence des résultats est également observée sur les échantillons aux mêmes pourcentages de dibenzyltoluène (3 échantillons à 80% de DBT et 3 échantillons à 40% de DBT), ce qui conforte les valeurs obtenues.

Masse volumique

La masse volumique est suivie à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique, dans lequel un dispositif spécifique, basé sur le principe d'Archimède, a été introduit. La cellule utilisée étant ouverte, la température haute de mesure est limitée par le point éclair de l'échantillon, assumé à 140°C pour les huiles Jarytherm® DBT dégradées. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de l'huile neuve dans la Figure 65.

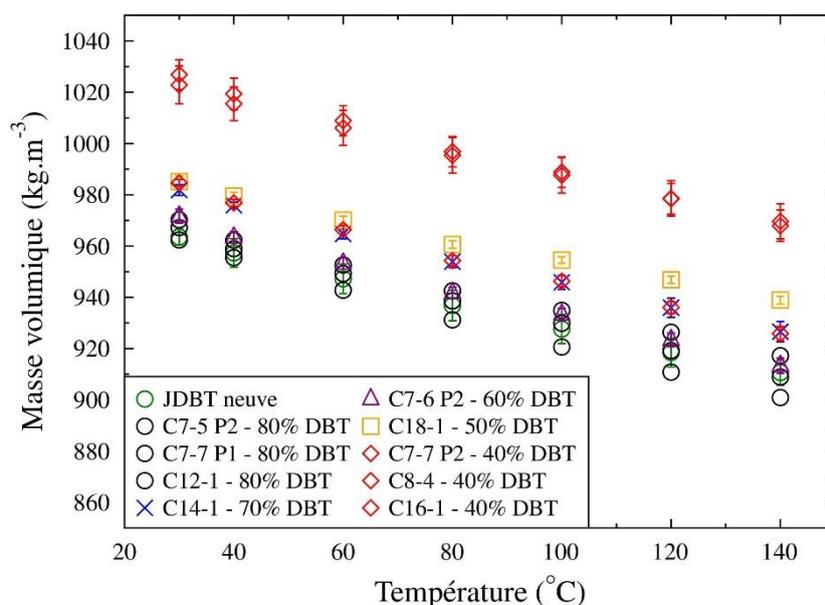


Figure 65 : Évolution expérimentale de la masse volumique – Vieillissement accéléré de l'huile Jarytherm® DBT

Comme dans le cas de la chaleur spécifique, une certaine hiérarchisation des valeurs est visible dans la Figure 65, les échantillons les plus dégradés correspondant cette fois aux masses volumiques les plus élevées. Deux exceptions apparaissent cependant. La première est l'échantillon à 70% de DBT, pour lequel les valeurs sont supérieures à celles de l'huile C7-6 P2, contenant seulement 60% de DBT. La seconde correspond à l'essai C8-4, avec des valeurs bien inférieures aux résultats observés sur les deux autres échantillons à 40% de DBT. A des dégradations fortes comme celle observée à 40%, des dépôts solides sont présents dans l'huile : la solubilité de ces dépôts dans le fluide, et leur présence ou non dans les échantillons prélevés pour les mesures, pourrait expliquer les variations observées sur les résultats à 40%. Ces exceptions mises à part, la tendance est néanmoins à l'augmentation de la masse volumique avec la diminution du pourcentage de dibenzyltoluène. Une variation significative est visible dès 70% de DBT, même si l'évolution de cette propriété ne semble pas aussi linéaire que l'était celle de la chaleur spécifique.

Capacité de stockage

La capacité de stockage de l'huile dépend à la fois de la chaleur spécifique et de la masse volumique. Ainsi, en fonction des évolutions respectives de ces deux propriétés, une variation peut être observée ou non sur cette capacité de stockage. Les résultats pour les différents degrés de dégradation sont rassemblés dans la Figure 66. L'huile neuve sert une nouvelle fois de référence afin de détecter une déviation des propriétés du fluide.

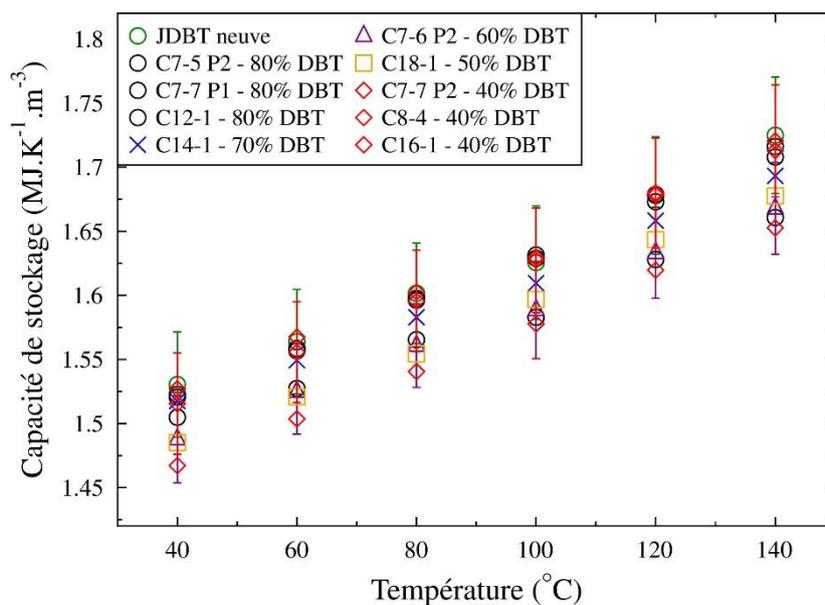


Figure 66 : Évolution de la capacité de stockage, calculée à partir des mesures de chaleur spécifique et masse volumique – Vieillissement accéléré de l’huile Jarytherm® DBT

De manière identique à l’étude sur l’influence du solide, les variations des chaleurs spécifiques et masses volumiques de l’huile se compensent aux forts taux de dégradation. En effet, la diminution du pourcentage de dibenzyltoluène s’accompagne d’une augmentation de la masse volumique, et d’une diminution de la chaleur spécifique : le produit des deux, la capacité de stockage, semble ainsi « indépendante » de la variation de composition sur la gamme de température considérée, même pour des pourcentages de dibenzyltoluène de l’ordre de 40%. L’écart maximum observé entre les différents échantillons est de $0,07 \text{ MJ.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$, à 140°C , soit une diminution de 4% par rapport à l’huile neuve.

Viscosité dynamique

La mesure de viscosité dynamique est réalisée à deux températures, 40 et 100°C , pour chacun des échantillons récupérés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 47. Pour certains échantillons, seule une mesure à 40°C a pu être réalisée sur un viscosimètre, en raison d’une panne du rhéomètre disponible à l’IPREM. Sur cet appareil, le temps mis par le fluide à descendre par gravité dans un capillaire est mesuré. Par comparaison avec le temps mis par l’huile neuve, et connaissant la viscosité de cette huile neuve à 40°C , il est possible d’obtenir la viscosité de l’échantillon. Cependant, cette technique atteint ses limites pour des huiles très visqueuses et opaques, pour lesquelles la détection du passage du fluide n’est plus possible. Pour cette raison, l’échantillon C16-1 n’a pu être analysé.

Tableau 47 : Viscosités dynamiques à 40 et 100°C – Vieillesse accélérée de l'huile Jarytherm® DBT

Essai	Viscosité dynamique à 40°C (mPa.s)	Viscosité dynamique à 100°C (mPa.s)
Huile neuve	16,8 +/- 0,2	2,12 +/- 0,01
C7-5 P2	25,0 +/- 0,2	2,82 +/- 0,01
C7-7 P1	23,1 +/- 0,2	-
C12-1	19,1 +/- 0,3	-
C14-1	39,6 +/- 0,1	3,93 +/- 0,02
C7-6 P2	19,6 +/- 0,2	2,35 +/- 0,01
C18-1	30,6 +/- 0,4	-
C7-7 P2	161 +/- 0	9,55 +/- 0,02
C8-4	18,2 +/- 0,2	-

Parmi les huiles récupérées, seul un échantillon correspond à une variation forte de viscosité, l'huile C7-7 P2 à 40% de DBT. La dégradation observée, qui reste importante à 100°C, pourrait impacter négativement le fonctionnement d'une installation, et notamment le travail de pompage. Cependant, aucune évolution logique de la viscosité avec le pourcentage de dibenzyltoluène ne se dégage du Tableau 47. Comme pour les études précédentes, il est donc intéressant de tracer les évolutions de cette propriété en fonction de la composition de l'huile, et notamment des pourcentages de composés légers et lourds. En effet, les comparaisons précédentes, présentées aux paragraphes III.A.5 et III.D.3, ont montré une stabilité de la viscosité pour les échantillons d'huile peu dégradés, à des pourcentages de DBT supérieurs à 80%. Ici, des huiles fortement vieilles ont pu être recueillies et devraient donc correspondre à davantage d'évolutions de la viscosité. Les variations de cette propriété en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène et des proportions en composés légers et lourds sont tracées dans la Figure 67.

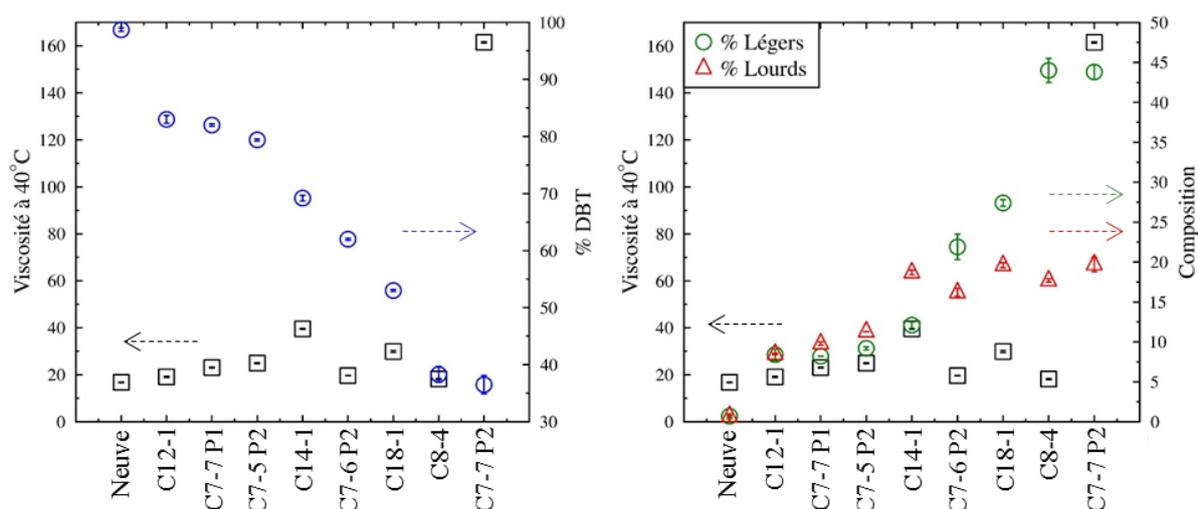


Figure 67 : Comparaison des évolutions de la viscosité dynamique à 40°C et de la composition de l'huile – Vieillesse accélérée

La stabilité de la viscosité se retrouve sur les quatre premiers échantillons, pour lesquels les valeurs atteignent environ 20 mPa.s. Le seuil de dibenzyltoluène autour de 80% semble donc

se confirmer. En-dessous, plusieurs oscillations de la viscosité sont observées. Certaines de ces variations sont cohérentes avec les pourcentages de composés légers et lourds :

- pour l'échantillon C14-1, le pourcentage de lourds est plus élevé, conduisant à une augmentation de la viscosité ;
- entre C14-1 et C7-6 P2, le ratio s'inverse, les légers sont maintenant majoritaires et la viscosité diminue.

Pour les trois huiles suivantes, la comparaison des pourcentages de légers et lourds ne semble pas suffisante à prédire la viscosité, qui augmente pour diminuer et finalement s'accroître fortement, alors que les teneurs en légers sont dans tous les cas supérieures aux lourds. Une dépendance plus fine doit donc exister, fonction notamment de la nature des produits formés : en effet, tous les composés sortant avant le dibenzyltoluène sont considérés comme légers, mais il peut aussi bien s'agir du toluène que de l'antracène, et une large gamme de molécules et donc de viscosités sont rassemblées sous cette appellation de « légers ». Il en va de même pour les lourds, et une analyse plus fine est donc nécessaire pour formellement lier la viscosité à la composition.

Bilan sur l'existence d'un seuil de composition

L'objectif de ces études en vieillissement accéléré était d'obtenir des échantillons à plusieurs degrés de dégradation, et donc plusieurs pourcentages de dibenzyltoluène, afin de détecter une possible évolution des propriétés avec la composition.

Des tendances opposées ont été observées pour la chaleur spécifique et la masse volumique, la première diminuant avec la dégradation alors que la seconde augmente. Les variations restent cependant faibles, de l'ordre de -6% à 260°C pour la chaleur spécifique, et +7% à 140°C pour la masse volumique. De plus, les évolutions inverses observées sur ces deux propriétés s'annulent lors du calcul de la capacité de stockage, qui est alors indépendante de la composition de l'huile. En ce qui concerne la viscosité, les conclusions sont plus complexes à poser, l'évolution de cette propriété étant à priori liée non seulement au pourcentage de dibenzyltoluène mais également à la nature et la quantité des produits de dégradation formés. Un seuil de DBT de 80%, au-dessus duquel aucune variation significative n'est observée, a cependant été mis en évidence. En-dessous de ce seuil, il devient difficile de prévoir les évolutions de la viscosité, notamment à des fortes dégradations, de l'ordre de 50/40% de DBT, où des dépôts solides peuvent commencer à s'accumuler dans le fluide.

Malgré l'absence de variation significative de la chaleur spécifique et de la masse volumique, la définition d'un seuil limite avant remplacement du fluide peut sembler pertinente du point de vue de la viscosité. Au vu des variations importantes obtenues sur l'un des échantillons à 40% de dibenzyltoluène, un seuil limite d'utilisation de 50% permettrait de conserver une marge de sécurité, tout en tolérant une dégradation relativement importante du fluide.

III.D.7. Vieillessement de l'huile Jarytherm® DBT – Données générées et extrapolation des propriétés

L'étude en vieillissement accéléré présentée dans le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence la faible variation de la chaleur spécifique et de la masse volumique de l'huile Jarytherm® DBT avec la composition. Cependant, seuls quelques pourcentages prédéfinis de dibenzyltoluène ont été considérés pour l'analyse. Sur les nombreuses campagnes d'essai réalisées, des échantillons supplémentaires ont été collectés, issus de vieillissements à différentes températures, en huile seule ou en présence d'un solide, et constituent donc autant de données complémentaires. Les variations de la chaleur spécifique et de la masse volumique en fonction de la composition ont donc été tracées en prenant en compte tous les échantillons recueillis, soit des pourcentages de dibenzyltoluène compris entre 36,5 et 98,1%.

L'évolution de la chaleur spécifique à 140°C en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile est présentée dans la Figure 68.

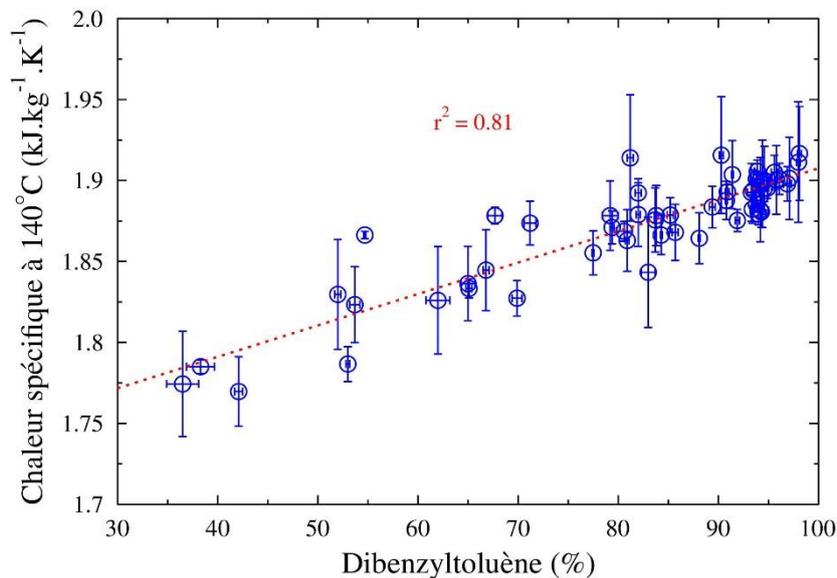


Figure 68 : Évolution de la chaleur spécifique à 140°C en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile

Malgré une dispersion visible des données, une certaine tendance à la diminution de la chaleur spécifique est observée avec la diminution du pourcentage de dibenzyltoluène, en cohérence avec les résultats de l'étude en vieillissement accéléré. Une interpolation linéaire aboutit à un coefficient de détermination de 0,81. Considérant cette valeur, une estimation de la chaleur spécifique est possible à l'aide de cette interpolation, et pourrait donc être utilisée dans un modèle afin de caractériser l'évolution des propriétés en fonction de la composition. La variation de chaleur spécifique avec la dégradation de l'huile restant faible, 8,3% au maximum ici, l'erreur introduite par l'utilisation de l'interpolation sera limitée. La Figure 69 présente également l'évolution de la chaleur spécifique à 140°C, mais cette fois-ci en fonction du ratio des pourcentages de composés légers et lourds.

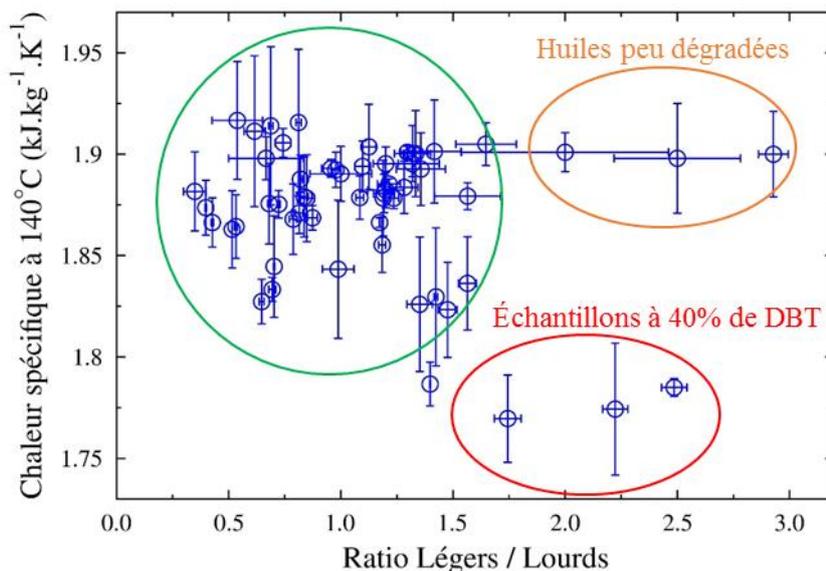


Figure 69 : Évolution de la chaleur spécifique à 140°C en fonction du ratio « composés légers / composés lourds »

Trois zones distinctes se dégagent de la Figure 69. La première, entourée en vert, regroupe la majorité des échantillons d'huile Jarytherm® DBT recueillis lors de nos campagnes d'essai. Une large dispersion des valeurs de chaleur spécifique y est observée, entre 1,92 et 1,82 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, alors que le ratio des composés légers et lourds reste compris entre 0,5 et 1,5. Ces résultats confirment les tendances observées sur la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT, avec une production simultanée de produits légers et lourds, d'où une majorité des ratios distribués autour de 1. Lorsque le ratio augmente, deux groupements ont été identifiés. Le premier, entouré en jaune, correspond à des huiles peu dégradées, issues des vieillissements à 330 et 340°C sur 500h (C1-4, C2-1, C2-4, C9-5). Le second, en rouge, correspond aux trois échantillons à 40% de DBT recueillis lors de l'étude en vieillissement accéléré. Pour ces trois huiles, une diminution de la chaleur spécifique est observée, en accord avec un ratio bien supérieur à 1, et donc des composés légers en majorité devant les lourds.

Une étude similaire a été réalisée pour la masse volumique. Les résultats pour les valeurs obtenues à 140°C, en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène et du ratio légers/lourds sont présentés dans la Figure 70.

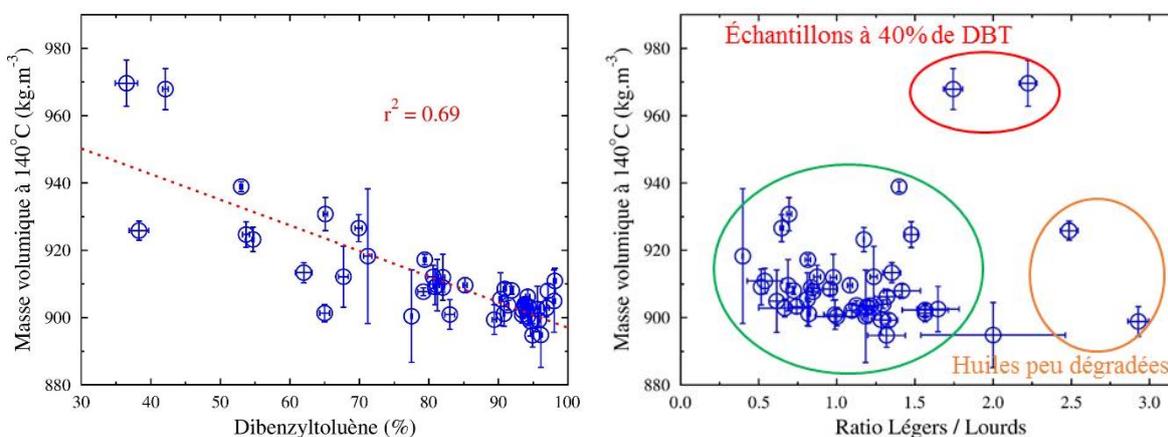


Figure 70 : Évolution de la masse volumique à 140°C : à gauche, en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile ; à droite, en fonction du ratio « composés légers / composés lourds »

La tendance à l'augmentation de la masse volumique avec la diminution du pourcentage de dibenzyltoluène est bien mise en évidence, même si le coefficient de détermination est plus faible que celui obtenu pour la chaleur spécifique. Une interpolation linéaire reste cependant possible, et pourra permettre d'estimer la masse volumique en fonction du pourcentage de DBT restant dans le fluide. Lorsque les évolutions sont tracées en fonction du ratio légers/lourds, les mêmes groupements que pour la chaleur spécifique sont observés. Une majorité des points se situent entre des ratios de 0,5 et 1,5, du fait de l'apparition équilibrée de produits de dégradation légers et lourds, alors qu'une augmentation significative de masse volumique est obtenue pour les échantillons C16-1 et C7-7 P2, issus de l'étude en vieillissement accéléré.

En ce qui concerne la viscosité dynamique, plusieurs analyses en lien avec la composition de l'huile ont été réalisées lors des études précédentes. L'ensemble des données de viscosité obtenues à 40°C sont rassemblées dans la Figure 71, et tracées en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile.

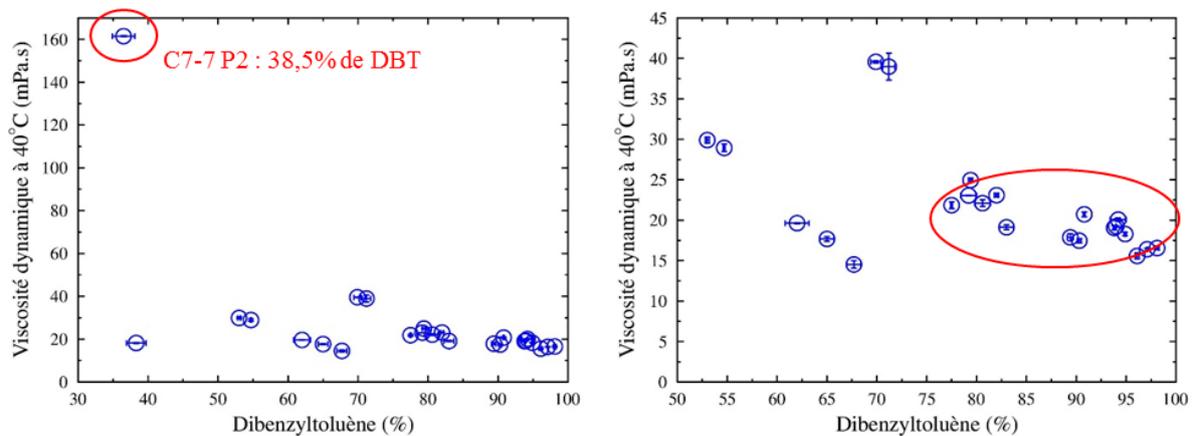


Figure 71 : Évolution de la viscosité dynamique à 40°C en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile. A gauche, totalité des échantillons ; à droite, zoom sur la gamme 50-100% de dibenzyltoluène

En accord avec ce qui avait mis en évidence sur les précédentes études, peu de variations de la viscosité sont observées pour les échantillons d'huile Jarytherm® DBT peu dégradés. Seul un point se démarque, avec une valeur à 162 mPa.s, qui correspond à l'échantillon C7-7 P2, obtenu en vieillissement accéléré. Cette viscosité très élevée écrase les autres évolutions, et un zoom se limitant aux pourcentages de dibenzyltoluène supérieurs à 50% est présenté en partie droite de la Figure 71. Davantage de variations deviennent alors visibles, pour des pourcentages inférieurs à 80%. Au-dessus de ce seuil, donc pour de faibles dégradations, la viscosité de l'huile à 40°C reste stable, oscillant entre 15 et 25 mPa.s.

Pour tous les échantillons à l'exception de C7-7 P2, les variations observées restent faibles, et devraient donc peu impacter le fonctionnement de l'installation. Contrairement aux cas de la chaleur spécifique et de la masse volumique, aucune interpolation linéaire n'est possible ici, les évolutions de la viscosité n'étant pas directement corrélées au pourcentage de dibenzyltoluène.

III.E. Tests de vieillissement et compatibilité longue durée

Les tests de vieillissement présentés jusqu'ici ont majoritairement été conduits sur 500h, soit environ 3 semaines. Cette durée d'étude est donc bien inférieure à la durée de vie souhaitée

pour un système de stockage, de l'ordre de 10 à 20 ans. Ainsi, les conclusions tirées des tests sur 500h ne peuvent être considérées que comme une première évaluation du comportement de l'huile et de sa compatibilité avec les différents solides. Dans les cas ayant montré une accélération de la dégradation du fait de la présence de solide, les résultats sur 500h sont par contre suffisants pour écarter la combinaison de matériaux correspondante. C'est par exemple le cas pour toutes les roches naturelles étudiées, et le béton.

À l'inverse, pour les matériaux prometteurs tels que le verre ou l'acier, des études de plus longue durée sont nécessaires afin de valider le comportement du couple huile/solide au cours du temps. Pour ce faire, des tests ont été conduits sur 1500 et 3000h.

En ce qui concerne le vieillissement de l'huile seule, il est également intéressant d'évaluer l'allure de la dégradation à différentes températures. En effet, les premiers tests réalisés sur 500h ont confirmé l'influence notable de la température sur la vitesse de dégradation du fluide, en accord avec les essais réalisés par le fournisseur ARKEMA. Il s'agit donc ici de vérifier que les tendances observées se maintiennent dans le temps, avec une dégradation linéaire de l'huile seule.

III.E.1. Protocole de test

La compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT a été évaluée jusqu'à 3000h, avec l'acier et deux types de verre (verre borosilicate et soda lime). Les tests sont conduits à 340°C, de manière isotherme, comme ceux réalisés sur 500h. Cependant, contrairement aux premiers tests de compatibilité, les quantités de solide introduites ont ici été calculées de sorte à correspondre aux porosités rencontrées dans un système de stockage (soit de l'ordre de 40% pour une simple granulométrie). Les conditions de test pour ces analyses de compatibilité sont rassemblées dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Essais longue durée – Compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec le verre et l'acier

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	D _p (mm)	Surface d'échange huile/solide (cm ²)	Ratio massique huile/solide
C4-1	JDBT	Acier	340	1500 3000	7	257	0,14
C4-2	JDBT	Verre borosilicate	340	1500 3000	3	596	0,42
C4-3	JDBT	Verre soda lime	340	1500 3000	10	179	0,46
C4-4	JDBT	-	340	1500 3000	-	-	-

Pour l'huile seule, trois températures ont été testées avec la Jarytherm® DBT, 320, 330 et 340°C, avec des prélèvements toutes les 500 heures à partir de 1500h, pour suivre plus finement la tendance de vieillissement de l'huile. Afin d'également évaluer un fluide alternatif à titre de comparaison, un essai à 330°C sur 3000h est conduit sur l'huile Therminol® 66, avec un prélèvement intermédiaire à 1500h. Les conditions sont présentées dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Essais longue durée – Vieillessement des huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 seules

Essai	Fluide	T (°C)	Durée (h)
C12-7	JDBT	320	1500 – 2000 – 2500 - 3000
C12-3	JDBT	330	1500 – 2000 – 2500 - 3000
C12-4	JDBT	340	1500 – 2000 – 2500 - 3000
C12-6	T66	330	1500 - 3000

III.E.2. Résultats qualitatifs

Les photographies des échantillons collectés sur la campagne 12, pour des vieillissements de l'huile Jarytherm® DBT à 320, 330 et 340°C ainsi que celles des deux prélèvements sur l'huile Therminol® 66 sont présentées dans la Figure 72.



Figure 72 : Échantillons d'huiles collectés sur des essais de vieillissement longue durée. De gauche à droite et de haut en bas : Jarytherm® DBT à 320°C (1500, 2000, 2500 et 3000h), Jarytherm® DBT à 330°C (1500, 2000, 2500 et 3000h), Jarytherm® DBT à 340°C (1500, 2000, 2500 et 3000h) et Therminol® 66 à 330°C (1500 et 3000h)

III.E.3. Résultats quantitatifs

Étude de compatibilité à 3000h

Pour les tests de compatibilité, des prélèvements d'huile ont été réalisés à 1500 et 3000h. Les échantillons récupérés ont ensuite été analysés par chromatographie phase gaz, afin de comparer la dégradation des fluides au contact des solides à celle de l'huile seule à 340°C. Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le Tableau 50, accompagnés des premières données collectées à 500h. Même si ces tests à 500h ont été réalisés avec des ratios massiques huile/solide différents, il semble d'après les différents résultats obtenus sur les tests utilisant du verre que ce ratio n'impacte pas la dégradation de l'huile, du moins sur 500h (paragraphe III.A.4).

Tableau 50 : Analyse chromatographique des échantillons collectés – Vieillesse longue durée de l'huile Jarytherm® DBT en présence de verre et d'acier

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
Neuve	JDBT	-	-	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
C3-8	JDBT	Acier	340	500	3,6 +/- 0,6	94,0 +/- 0,0	2,3 +/- 0,6
C4-1	JDBT	Acier	340	1500	4,7 +/- 0,1	84,3 +/- 0,1	11,0 +/- 0,1
C2-1	JDBT	Verre borosilicaté	340	500	4,0 +/- 0,3	94,4 +/- 0,2	1,6 +/- 0,3
C4-2	JDBT	Verre borosilicaté	340	1500	6,6 +/- 0,0	83,7 +/- 0,1	9,7 +/- 0,1
C4-6	JDBT	Verre soda lime	340	500	2,9 +/- 0,6	94,2 +/- 0,4	2,9 +/- 1,0
C4-3	JDBT	Verre soda lime	340	1500	4,1 +/- 0,0	88,1 +/- 0,1	7,7 +/- 0,1
C4-3	JDBT	Verre soda lime	340	3000	13,7 +/- 0,4	66,8 +/- 0,3	19,5 +/- 0,5
C3-4	JDBT	-	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
C4-4	JDBT	-	340	1500	6,3 +/- 0,1	85,7 +/- 0,3	8,0 +/- 0,3
C4-4	JDBT	-	340	3000	27,6 +/- 0,1	53,7 +/- 0,5	18,7 +/- 0,6

Pour le test intermédiaire à 1500h, les pourcentages de dibenzyltoluène restants dans l'huile vieillie seule et en présence de solide sont similaires, compris entre 84 et 88%. Les écarts se creusent cependant par rapport à ce qui était observé sur 500h. Deux tendances opposées sont présentes, d'une part une dégradation plus faible que l'huile seule pour l'huile vieillie en présence de verre soda lime, et d'autre part une dégradation légèrement plus marquée pour les combinaisons huile/acier et huile/verre borosilicate. Ces tendances se confirment à 3000h, l'écart se creusant davantage entre le vieillissement observé sur l'huile seule et sur l'huile au contact du verre. Les échantillons contenant l'acier et le verre borosilicate n'ont pu être étudiés après 3000h en raison d'une solidification de l'huile à la surface du solide, sous la forme d'un goudron. Ce phénomène sous-entend une dégradation très marquée de l'huile, qui peut être liée aux faibles volumes de fluide utilisés dans les cellules de vieillissement, et donc une sensibilité forte au type de dispositif (chauffe à la paroi, absence de circulation du fluide, étanchéité) : ces possibles artefacts de mesure seront davantage détaillés dans la partie III.F. Les phénomènes cités précédemment peuvent également être responsables de l'écart apparu entre l'huile vieillie seule et l'huile vieillie en présence de verre à 3000h. En effet, comme le collier chauffant utilisé n'entoure que la partie basse de la cellule de test, l'ajout d'un solide surélève le niveau d'huile, et peut ainsi réduire son contact direct avec la paroi chauffée.

En ce qui concerne la compatibilité Jarytherm® DBT / solide, les résultats obtenus après 1500h de test semblent favoriser l'utilisation du verre plutôt que de l'acier, même si les dégradations observées à ce stade restent du même ordre de grandeur. Le pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile étant au-dessus du seuil de composition identifié au paragraphe III.D.6, il est attendu qu'aucune variation significative des propriétés du fluide ne soit visible après ces 1500h de vieillissement.

L'évolution du pourcentage de dibenzyltoluène dans l'huile Jarytherm® DBT vieillie seule et en présence de verre soda lime est tracée dans la Figure 73. Afin d'évaluer la linéarité ou non de la dégradation de l'huile dans les deux cas, des extrapolations sont réalisées : sur la base des résultats obtenus à 500 et 1500h de vieillissement, la tendance de dégradation est étendue à 3000h selon une hypothèse de dégradation linéaire.

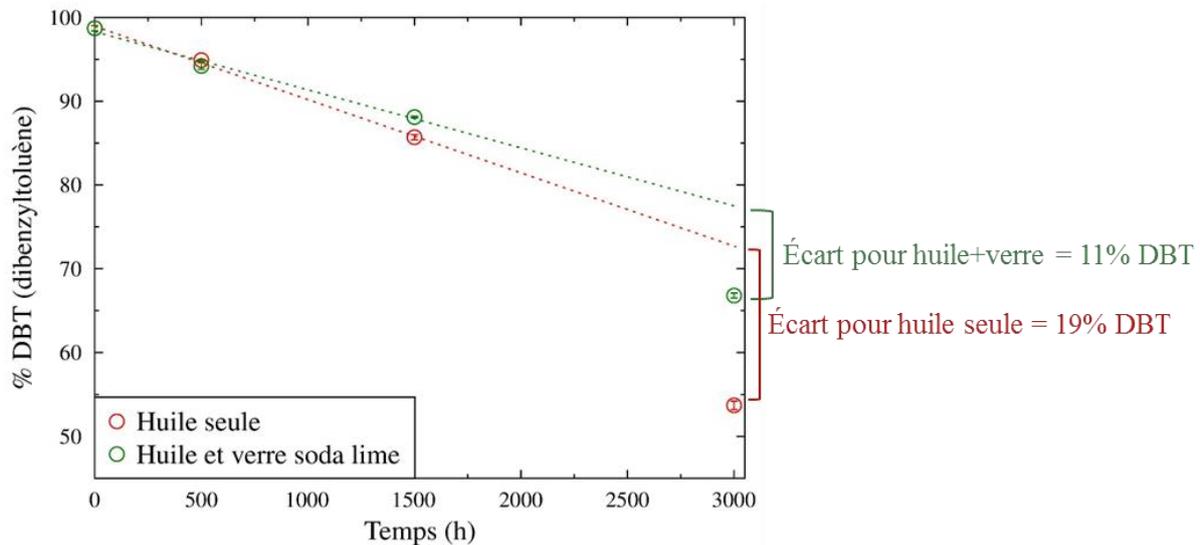


Figure 73 : Évolution du pourcentage de dibenzyltoluène restant avec le temps de vieillissement – Mise en évidence de la non-linéarité de la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT

Contrairement à ce qui est attendu d'après les résultats obtenus par ARKEMA, la dégradation de l'huile seule avec le temps n'est pas linéaire, une accélération étant visible entre les points à 1500h et 3000h. En effet, sur la base des résultats obtenus par chromatographie phase gaz à 500 et 1500h, le pourcentage de dibenzyltoluène attendu à 3000h pour l'huile seule est de 72,7%, donc bien supérieur à ce qui est observé. Cet écart à la linéarité est également présent dans le cas du verre, ce qui semble exclure une erreur ponctuelle au niveau des essais réalisés. Cette accélération observée à 340°C peut être liée au dispositif de mesure, et notamment à la présence d'un ou plusieurs artefacts de mesure, tel qu'évoqué plus haut (chauffe en paroi, absence de circulation du fluide, ...), mais aussi à la température de travail sélectionnée, proche de la température limite d'utilisation du fluide (350°C).

Les deux matériaux solides utilisés (acier et verre soda lime) ont néanmoins été introduits dans un pilote de stockage thermocline développé et construit par Bertin Technologies, qui sera présenté au chapitre IV. Lors du fonctionnement de ce pilote, aucune dégradation notable de l'huile n'a été observée, quel que soit le matériau solide utilisé.

Vieillessement de l'huile Jarytherm® DBT seule

La dégradation de l'huile Jarytherm® DBT seule est évaluée à trois températures, 320, 330 et 340°C. Cette campagne d'essai ayant été réalisée après les tests de compatibilité avec le verre et l'acier sur 3000h, des prélèvements supplémentaires ont été réalisés, afin de détecter le point d'inflexion dans la dégradation du fluide. Ainsi, des échantillons à 1500, 2000, 2500 et 3000h ont été collectés pour les trois températures. Les résultats de l'analyse chromatographique sont rassemblés dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés – Vieillesse longue durée

Essai	Fluide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
Neuve	JDBT	-	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
C12-7 1500h	JDBT	320	1500	2,9 +/- 0,2	95,3 +/- 0,1	1,8 +/- 0,0
C12-7 2000h	JDBT	320	2000	2,9 +/- 0,0	94,5 +/- 0,0	2,6 +/- 0,0
C12-7 2500h	JDBT	320	2500	2,7 +/- 0,0	93,9 +/- 0,1	3,4 +/- 0,2
C12-7 3000h	JDBT	320	3000	2,5 +/- 0,0	93,1 +/- 0,0	4,4 +/- 0,0
C12-3 1500h	JDBT	330	1500	3,5 +/- 0,0	93,9 +/- 0,3	2,7 +/- 0,3
C12-3 2000h	JDBT	330	2000	2,5 +/- 0,0	93,0 +/- 0,1	4,5 +/- 0,1
C12-3 2500h	JDBT	330	2500	2,5 +/- 0,0	91,6 +/- 0,0	6,0 +/- 0,0
C12-3 3000h	JDBT	330	3000	3,0 +/- 0,0	89,2 +/- 0,1	7,8 +/- 0,1
C12-4 1500h	JDBT	340	1500	8,8 +/- 0,1	83,8 +/- 0,2	7,4 +/- 0,1
C12-4 2000h	JDBT	340	2000	12,0 +/- 0,3	76,8 +/- 0,1	11,2 +/- 0,3
C12-4 2500h	JDBT	340	2500	17,8 +/- 0,0	66,6 +/- 0,1	15,6 +/- 0,1
C12-4 3000h	JDBT	340	3000	28,2 +/- 0,3	52,0 +/- 0,3	19,8 +/- 0,1

Les tendances observées sont cohérentes, la dégradation de l'huile augmentant avec le temps de vieillissement et la température utilisée. Pour le cas à 340°C, des pourcentages de dibenzyltoluène similaires à l'étude de compatibilité précédente (voir Tableau 50) sont obtenus à 1500 et 3000h, validant ainsi la non-linéarité observée à cette température.

Afin de faciliter l'analyse des tendances de dégradation observées, l'évolution du pourcentage de dibenzyltoluène avec le temps est tracée dans la Figure 74, pour les trois températures.

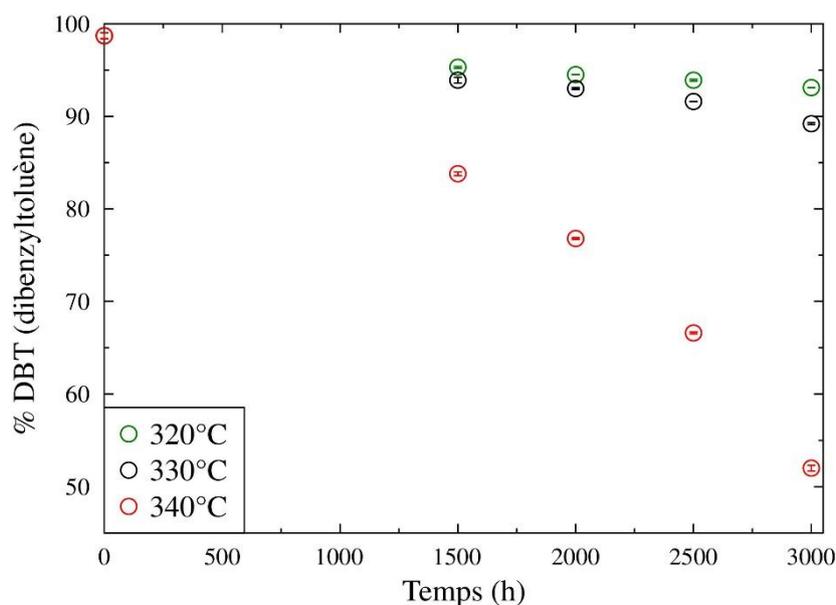


Figure 74 : Évolution du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile en fonction du temps de vieillissement, pour trois températures de test

Seul le vieillissement à 340°C présente une tendance de dégradation non linéaire, les cas à 320 et 330°C vérifiant une évolution linéaire aux incertitudes de mesure près, comme le montre la Figure 75.

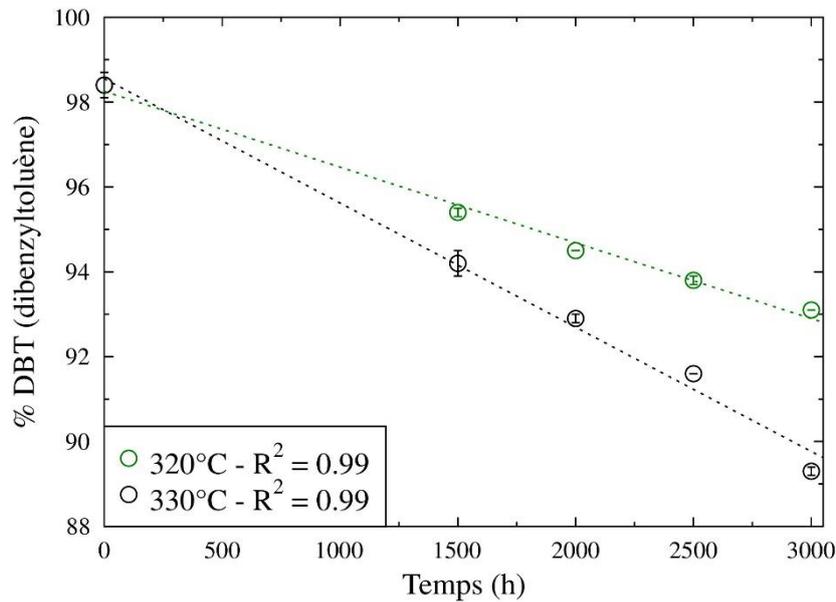


Figure 75 : Évolution du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans l'huile en fonction du temps – Vieillissement à 320 et 330°C

Les résultats sur les vieillissements à 320 et 330°C sont donc cohérents avec les tendances linéaires attendues pour la dégradation de l'huile. L'écart apparaissant sur l'étude à 340°C peut résulter d'un artefact de mesure, ou d'une déviation du comportement linéaire du fait de la température de test plus élevée que celle sélectionnée pour les tests d'ARKEMA. En effet, les tendances de dégradation obtenues par ce fournisseur sur la Jarytherm® DBT nous ont été communiquées, et sont présentées dans la Figure 76. La « fraction 235-265 » représentée sur l'axe des ordonnées correspond au pourcentage de dibenzyltoluène restant dans le fluide.

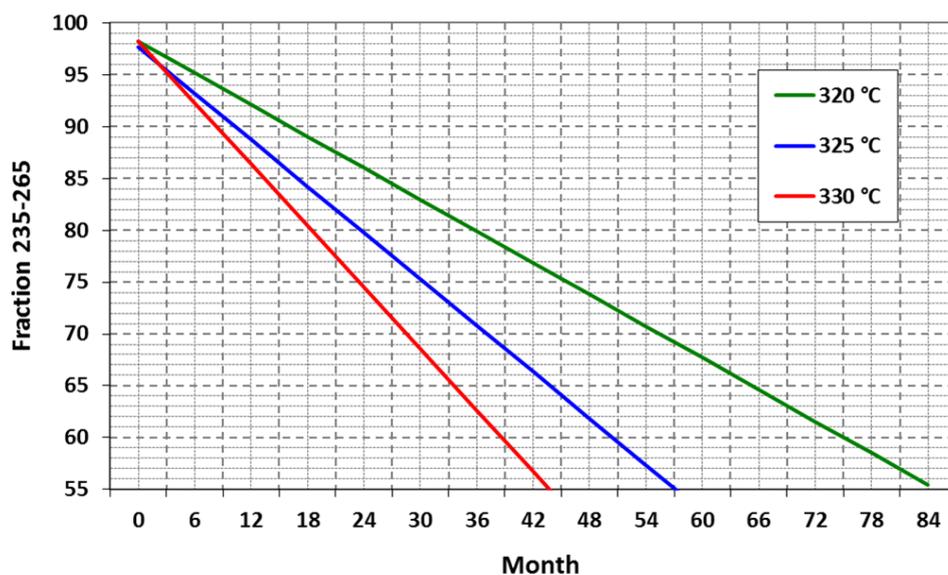


Figure 76 : Tendances de dégradation de l'huile Jarytherm® DBT avec le temps, évaluées par ARKEMA en fonction de la température de fonctionnement

Il est notable qu'une dégradation linéaire est obtenue aux trois températures, sur des durées bien supérieures à ce qui a pu être réalisé sur le dispositif du LaTEP. En termes de valeurs obtenues, des dégradations plus marquées de l'huile sont observées sur les tests réalisés au LaTEP, comme l'illustre le Tableau 52. Les points correspondants aux résultats d'ARKEMA ont été extraits des droites présentées dans la Figure 76, et si l'incertitude de mesure n'est pas connue, une incertitude sur la lecture de ces données est évaluée à +/- 0,4%.

Tableau 52 : Comparaison des essais longue durée du LaTEP aux données de vieillissement d'ARKEMA

Temps (h)	% DBT restant LaTEP – 320°C	% DBT restant ARKEMA – 320°C	% DBT restant LaTEP – 330°C	% DBT restant ARKEMA – 330°C
0	98,7 +/- 0,3	98,2 +/- 0,4	98,7 +/- 0,3	98,2 +/- 0,4
1500	95,3 +/- 0,1	97,1 +/- 0,4	93,9 +/- 0,3	96,2 +/- 0,4
2000	94,5 +/- 0,0	96,8 +/- 0,4	93,0 +/- 0,1	95,5 +/- 0,4
2500	93,9 +/- 0,1	96,4 +/- 0,4	91,6 +/- 0,0	94,8 +/- 0,4
3000	93,1 +/- 0,0	96,1 +/- 0,4	89,2 +/- 0,1	94,1 +/- 0,4

Les écarts observés sont significatifs, et peuvent provenir des différences existant entre les dispositifs expérimentaux utilisés. En effet, si les méthodes de chauffe sont identiques, soit l'utilisation d'un collier chauffant enserrant la partie basse de la cellule de test, le volume utilisé pour les tests longue durée d'ARKEMA est bien supérieur à celui des cellules du LaTEP, 1 litre contre quelques dizaines de mL. De plus, le banc d'ARKEMA dispose d'un agitateur et d'un montage en verrerie récupérant les condensats, contrairement aux tests LaTEP réalisés en statique. Au vu de ces différences de dispositif, il semblerait que les tests conduits au LaTEP, en l'absence de circulation de fluide, correspondent à des dégradations plus marquées. En effet, la mise en place d'une agitation permet de limiter le temps de contact entre une portion de fluide donnée et la paroi chauffée, limitant ainsi l'influence du « point chaud » en paroi sur la dégradation. Dans une installation de stockage, le fluide sera en circulation, donc dans des conditions plus proches de celles des tests ARKEMA. Ces résultats indiquent donc une certaine surestimation de la dégradation de l'huile dans les tests LaTEP, qui donne une marge de sécurité vis-à-vis d'un système de stockage réel. Ces points seront davantage détaillés dans la partie III.F.

En ce qui concerne l'évolution des propriétés de l'huile Jarytherm® DBT, les pourcentages de dibenzyltoluène observés à 320 et 330°C restent bien supérieurs au seuil limite de composition identifié au paragraphe III.D.6 (fixé à 50% pour limiter l'augmentation de viscosité). Ainsi, aucune variation significative n'est observée sur la chaleur spécifique ou la masse volumique. Pour le vieillissement à 340°C, le pourcentage de dibenzyltoluène atteint après 3000h est de 52%, donc du même ordre de grandeur que le seuil limite d'utilisation défini lors de l'étude en vieillissement accéléré. Ainsi, après 3000h de fonctionnement à 340°C, un remplacement de l'huile serait souhaitable, afin de limiter l'augmentation de viscosité et l'accumulation de dépôts solides dans le fluide.

Pour le vieillissement aux deux autres températures, 320 et 330°C, il est possible au travers d'une extrapolation linéaire d'estimer le temps de fonctionnement avant l'atteinte de ce seuil limite de 50%. À 320°C, les données obtenues en vieillissement conduisent à un fonctionnement sur 25500h, soit environ 3 ans. Le passage à une température de 330°C réduit

cette durée à 16250h, soit un peu moins de 2 ans. Ces durées peuvent paraître relativement réduites en comparaison de la durée de vie attendue d'un système de stockage, entre 10 et 20 ans, mais il faut considérer ici que les temps calculés sont des temps isothermes, et qu'une équivalence avec un fonctionnement en cyclage est nécessaire pour calculer les années d'opération d'une installation. Ces calculs seront présentés au paragraphe III.F.2.

Comparaison Jarytherm® DBT / Therminol® 66

L'objectif est ici de comparer les dégradations des deux huiles concurrentes Jarytherm® DBT et Therminol® 66, à 330°C et sur 3000h. Deux prélèvements ont été réalisés pour la Therminol® 66, à respectivement 1500 et 3000h de test. Les résultats obtenus par analyse chromatographique sont rassemblés dans le Tableau 53, accompagnés de ceux obtenus pour le vieillissement longue durée de l'huile Jarytherm® DBT à 330°C (Tableau 54). Contrairement à l'huile Jarytherm® DBT, la Therminol® 66 est un mélange de plusieurs composés, ce qui complexifie son analyse chromatographique et l'estimation de sa dégradation. Ainsi, deux groupements, considérés comme les composés majoritaires de l'huile, sont suivis au cours du temps : les terphényles et les terphényles hydrogénés.

Tableau 53 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile Therminol® 66 collectés – Vieillissement longue durée à 330°C

Essai	Fluide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	Terphényles (%)	Terphényles hydrogénés (%)	Lourds (%)
Neuve	T66	-	-	1,2 +/- 0,0	5,8 +/- 0,1	73,4 +/- 1,3	19,6 +/- 1,4
C12-6 1500h	T66	330	1500	5,9 +/- 0,0	6,1 +/- 0,0	69,8 +/- 0,4	18,3 +/- 0,4
C12-6 3000h	T66	330	3000	9,0 +/- 0,1	6,0 +/- 0,1	67,5 +/- 0,4	17,4 +/- 0,6

Tableau 54 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés – Vieillissement longue durée à 330°C

Essai	Fluide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
Neuve	JDBT	-	-	0,7 +/- 0,1	98,7 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3
C12-3 1500h	JDBT	330	1500	3,5 +/- 0,0	93,9 +/- 0,3	2,7 +/- 0,3
C12-3 2000h	JDBT	330	2000	2,5 +/- 0,0	93,0 +/- 0,1	4,5 +/- 0,1
C12-3 2500h	JDBT	330	2500	2,5 +/- 0,0	91,6 +/- 0,0	6,0 +/- 0,0
C12-3 3000h	JDBT	330	3000	3,0 +/- 0,0	89,2 +/- 0,1	7,8 +/- 0,1

Deux tendances de dégradation différentes apparaissent pour les fluides testés, et sont illustrées dans la Figure 77 :

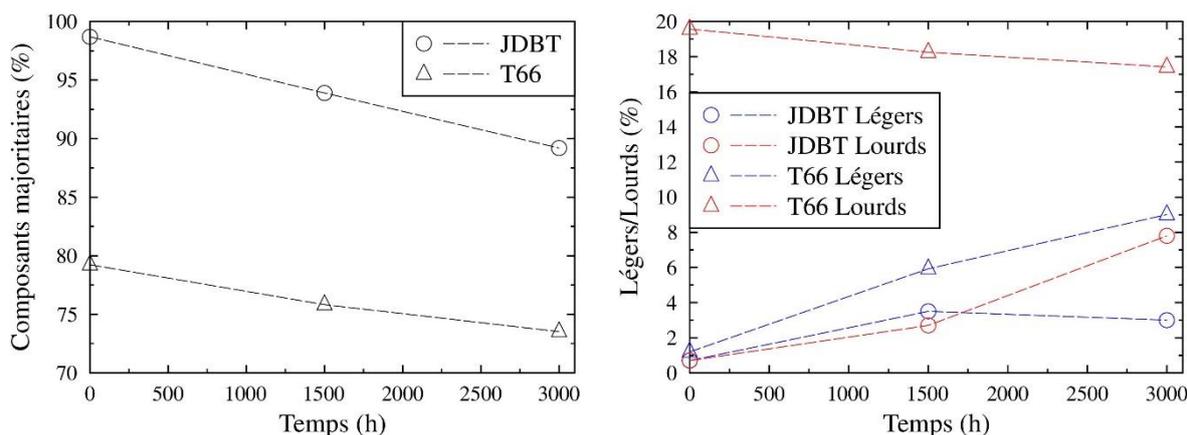


Figure 77 : Évolution des compositions respectives des huiles Jarytherm® DBT et Therminol® 66 en fonction du temps – Composés majoritaires (à gauche) ; Composés légers et lourds (à droite)

- d'une part la Jarytherm® DBT, qui produit au cours de son vieillissement des composés légers et lourds, dans des proportions similaires ;
- d'autre part l'huile Therminol® 66, qui semble se transformer préférentiellement en composés légers.

Ces deux tendances avaient déjà été mises en évidence dans la partie III.C.4, et se confirment ici sur de plus longues durées de vieillissement. Les deux mécanismes de dégradation observés sous-entendent une adaptation de l'exploitation de l'installation en fonction du fluide sélectionné. En effet, une forte production de composés légers nécessite la mise en place d'un système de purge, afin de limiter leur accumulation, et ainsi de mieux contrôler la sécurité : la formation de composés légers s'accompagne en effet d'une diminution de la viscosité du fluide, et donc généralement de sa température de point éclair. Une faible température de point éclair constitue un risque non négligeable en cas de fuite sur l'installation, une possible inflammation de l'huile pouvant se produire en présence d'une source d'ignition. À l'inverse, la formation de composés lourds, et leur accumulation dans le système, conduit à une augmentation de la viscosité, et donc des coûts de pompage du fluide. Sans contre-mesure, une polymérisation peut se produire dans l'huile, conduisant à la formation de particules solides, avec un risque d'encrassement des organes du système.

Ainsi, les deux mécanismes de dégradation présentent des inconvénients, qui peuvent être gérés avec la mise en place de contrôle et contre-mesures efficaces, et il n'est pas a priori possible de favoriser une huile par rapport à l'autre. En termes d'amplitude de dégradation, la composition de l'huile Therminol® 66 semble moins sensible au vieillissement à 330°C, mais ce résultat peut être faussé du fait d'une analyse plus complexe des chromatogrammes obtenus. Afin de conclure, l'évolution des propriétés de l'huile Therminol® 66 avec la dégradation a été évaluée. En effet, pour l'huile Jarytherm® DBT, le pourcentage de dibenzyltoluène restant dans le fluide est bien supérieur au seuil de dégradation identifié au paragraphe III.D.6, même après 3000h de vieillissement (89% de DBT restant).

Les mesures de chaleur spécifique pour chacun des échantillons de Therminol® 66 prélevés à 1500 et 3000h sont présentées dans la Figure 78. Les résultats obtenus sur l'huile neuve servent de référence afin d'évaluer la variation de chaleur spécifique avec la dégradation.

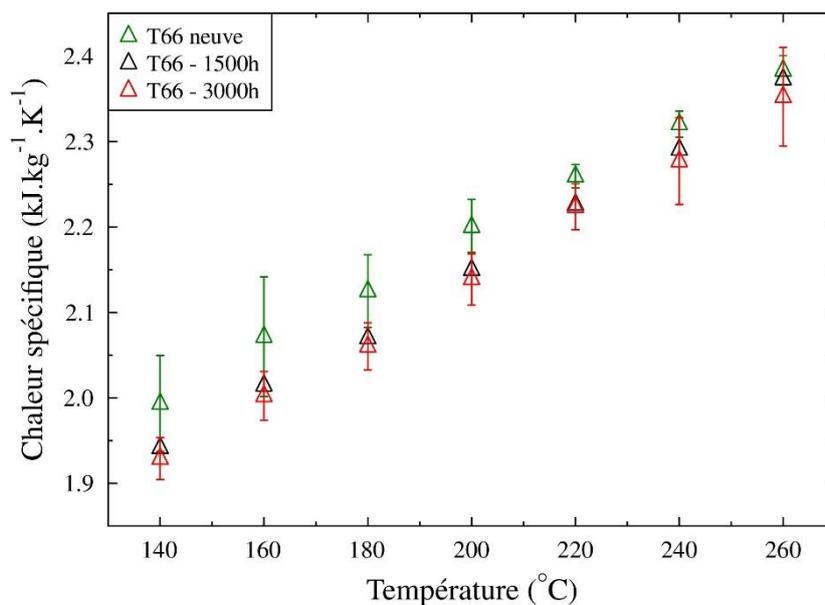


Figure 78 : Évolution expérimentale de la chaleur spécifique – Vieillessement longue durée de l’huile Therminol® 66 à 330°C

Comme c’est le cas pour l’huile Jarytherm® DBT, aucune évolution significative de la chaleur spécifique de l’huile Therminol® 66 n’est visible, sur la gamme de mesure étudiée. La variation de composition observée n’impacte donc pas cette propriété du fluide.

L’évolution de la masse volumique pour les mêmes échantillons est tracée dans la Figure 79. Comme pour la chaleur spécifique, ce sont les mesures conduites sur l’huile neuve qui permettent de détecter une déviation de cette propriété.

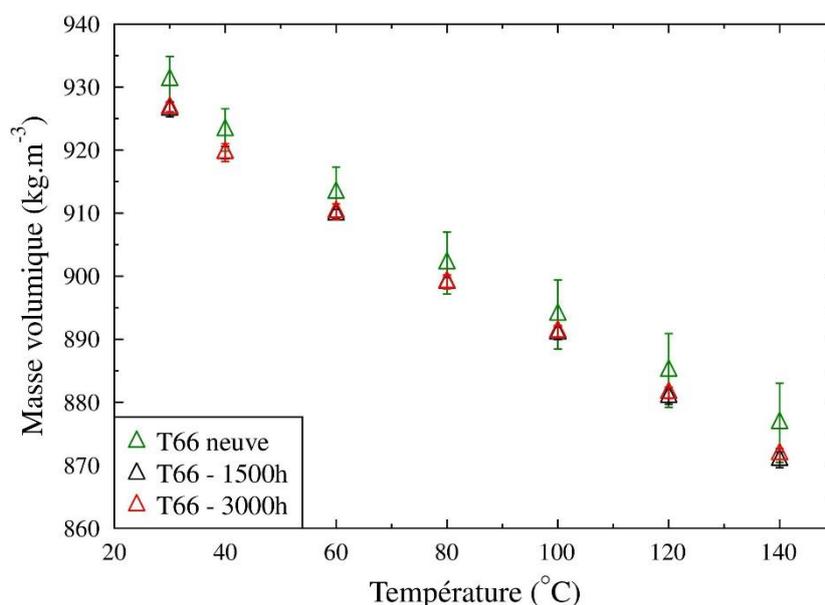


Figure 79 : Évolution expérimentale de la masse volumique – Vieillessement longue durée de l’huile Therminol® 66 à 330°C

Sur la gamme de température considérée, aucune variation significative de la masse volumique n’est observée après 3000h de vieillissement à 330°C. Ces résultats peuvent être comparés aux évolutions de la masse volumique observées dans la partie III.C.5, sur 500h de vieillissement

de l'huile Therminol® 66 seule (C4-5) et en présence de quartzite (C17-3). En effet, pour l'huile seule, dont la composition était très proche de l'huile neuve avec 73,7% de terphényles hydrogénés, une diminution de la masse volumique était observée. Pour l'huile vieillie en présence de quartzite, plus dégradée que les échantillons longue durée présentés ici (seulement 62,5% de terphényles hydrogénés restants), la masse volumique était supérieure à celle de l'huile neuve. La tendance semble donc être dans un premier temps à une diminution, suivie d'une augmentation avec l'accumulation de produits lourds dans le fluide. Les échantillons présentés dans la Figure 79 ayant des compositions « intermédiaires » entre celle de l'huile vieillie seule 500h et celle de l'huile vieillie en présence de quartzite, il semble cohérent que les valeurs obtenues soient légèrement inférieures à celle de l'huile neuve, mais dans l'incertitude de mesure.

Les valeurs obtenues pour la viscosité dynamique aux deux niveaux de température sélectionnés, 40 et 100°C, sont rassemblées dans le Tableau 55.

Tableau 55 : Viscosités dynamiques à 40 et 100°C – Vieillesse longue durée de l'huile Therminol® 66 à 330°C

Essai	Viscosité dynamique à 40°C (mPa.s)	Viscosité dynamique à 100°C (mPa.s)
T66 neuve	33,2 +/- 0,2	3,98 +/- 0,00
T66 – 1500h	29,6 +/- 0,1	3,78 +/- 0,03
T66 – 3000h	26,7 +/- 0,1	3,66 +/- 0,01

Une légère diminution de la viscosité dynamique est visible aux deux températures de mesure, en accord avec l'accumulation dans l'huile de composés légers. Les variations restent cependant minimes, et n'impacteront pas les performances du stockage à haute température. L'accumulation de légers dans l'huile doit cependant être surveillée afin de purger le système lorsque nécessaire, et ainsi limiter la diminution de la température du point éclair. Contrairement au cas de l'huile Jarytherm® DBT, pour laquelle la viscosité ne paraît pas être un indicateur de dégradation fiable du fait de la formation simultanée de composés légers et lourds, ce paramètre semble bien retranscrire l'évolution de l'huile Therminol® 66.

Les deux huiles considérées, Jarytherm® DBT et Therminol® 66, ont montré peu d'évolution de leurs propriétés sur un vieillissement à 330°C sur 3000h. Deux tendances de dégradation différentes ont cependant été observées, l'huile Jarytherm® DBT produisant simultanément des composés légers et lourds, alors que l'huile Therminol® 66 se dégrade majoritairement sous la forme de composés légers. Ces deux schémas de dégradation impliquent la mise en place de mesures de prévention adaptées, dont la facilité de réalisation en fonction des applications visées pourra arbitrer le choix de l'un ou l'autre fluide.

III.F. Étude du banc de vieillissement

Certains comportements observés lors des études précédentes ont mis en évidence l'importance du dispositif de test utilisé sur les résultats de vieillissement. Même si une comparaison avec les données de Fasquelle et al. et d'ARKEMA au chapitre II a permis de valider le dispositif par rapport à une installation similaire, la question de la transposition des résultats de vieillissement au fonctionnement d'un système de stockage se pose. Cette partie a notamment

pour but d'étudier la possibilité et la pertinence de cette équivalence entre dispositif laboratoire et système réel.

III.F.1. Reproductibilité des tests

Dans un premier temps, il s'agit de vérifier la cohérence des résultats de vieillissement obtenus, en évaluant leur reproductibilité. Pour ce faire, plusieurs essais conduits dans les mêmes conditions ont été comparés. Ces tests sont listés dans le Tableau 56, afin de faire ressortir les différents paramètres utilisés. Il est à noter que la comparaison sera également appliquée à des tests ayant fonctionnés à même température et durée, mais dans des cellules différentes, avec pour objectif de mettre en évidence l'influence ou non de la cellule utilisée.

Tableau 56 : Essais permettant l'évaluation de la reproductibilité des tests conduits au LaTEP

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Ratio massique huile/solide	Masse huile (g)
C5-8	JDBT	Quartzite	310	500	0,39	25,44
C11-8 bis	JDBT	Quartzite	310	500	0,42	27,43
C6-7	JDBT	Quartzite	320	500	0,41	26,83
C10-7	JDBT	Quartzite	320	500	0,41	26,99
C1-4	JDBT	-	330	500	-	38,90
C6-6	JDBT	-	330	500	-	40,03
C11-6	T66	-	330	1500	-	70,18
C12-6	T66	-	330	1500	-	70,60
C2-4	JDBT	-	340	500	-	40,31
C3-4	JDBT	-	340	500	-	39,97
C4-4	JDBT	-	340	1500	-	39,42
C12-4	JDBT	-	340	1500	-	68,35
C4-4	JDBT	-	340	3000	-	39,42
C12-4	JDBT	-	340	3000	-	68,35
C6-5	JDBT	-	350	500	-	50,64
C10-2	JDBT	-	350	500	-	40,66

Huit combinaisons vont ainsi être comparées, sur la base des résultats obtenus par chromatographie phase gaz. En effet, l'analyse chromatographique semble la plus à même de représenter de manière fidèle l'état de l'huile Jarytherm® DBT, à l'opposé de la chaleur spécifique, la masse volumique et la viscosité, qui ne sont pas directement liées à la composition du fluide. Ainsi, les résultats pour les échantillons listés dans le Tableau 56 sont rassemblés dans les Tableau 57 (Jarytherm® DBT) et Tableau 58 (Therminol® 66).

Tableau 57 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés – Évaluation de la reproductibilité des essais de vieillissement

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
C5-8	JDBT	Quartzite	310	500	7,7 +/- 0,1	81,2 +/- 0,3	11,2 +/- 0,3
C11-8 bis	JDBT	Quartzite	310	500	9,5 +/- 0,2	79,2 +/- 0,8	11,2 +/- 0,7
C6-7	JDBT	Quartzite	320	500	9,0 +/- 0,3	80,6 +/- 0,8	10,3 +/- 0,6

C10-7	JDBT	Quartzite	320	500	8,9 +/- 0,2	82,0 +/- 0,3	9,1 +/- 0,4
C1-4	JDBT	-	330	500	2,6 +/- 0,4	96,1 +/- 0,2	1,3 +/- 0,5
C6-6	JDBT	-	330	500	2,4 +/- 0,1	95,8 +/- 0,1	1,8 +/- 0,0
C2-4	JDBT	-	340	500	4,1 +/- 0,2	94,6 +/- 0,2	1,4 +/- 0,1
C3-4	JDBT	-	340	500	2,9 +/- 0,0	94,9 +/- 0,1	2,2 +/- 0,2
C4-4	JDBT	-	340	1500	6,3 +/- 0,1	85,7 +/- 0,3	8,0 +/- 0,3
C12-4	JDBT	-	340	1500	8,8 +/- 0,1	83,8 +/- 0,2	7,4 +/- 0,1
C4-4	JDBT	-	340	3000	27,6 +/- 0,1	53,7 +/- 0,5	18,7 +/- 0,6
C12-4	JDBT	-	340	3000	28,2 +/- 0,3	52,0 +/- 0,3	19,8 +/- 0,1
C6-5	JDBT	-	350	500	4,5 +/- 0,1	91,4 +/- 0,1	4,0 +/- 0,2
C10-2	JDBT	-	350	500	4,4 +/- 0,0	90,9 +/- 0,2	4,6 +/- 0,2

Tableau 58 : Analyse chromatographique des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés – Évaluation de la reproductibilité des essais de vieillissement

Essai	Fluide	T (°C)	Durée (h)	Légers (%)	Terphényls (%)	Terphényls hydrogénés (%)	Lourds (%)
C11-6	T66	330	1500	5,0 +/- 0,2	5,5 +/- 0,0	69,9 +/- 0,2	19,6 +/- 0,4
C12-6	T66	330	1500	5,9 +/- 0,0	6,1 +/- 0,0	69,8 +/- 0,4	18,3 +/- 0,4

Seule une combinaison, C1-4/C6-6, est parfaitement similaire aux incertitudes près. Pour les autres cas étudiés, les compositions sont proches, mais les écarts restent supérieurs aux incertitudes de mesure identifiées sur la chromatographie phase gaz. À ces incertitudes de mesure s'ajoutent en effet des incertitudes liées au dispositif expérimental en lui-même, et notamment aux températures réelles en paroi et à l'intérieur de la cellule. En fonction de la cellule utilisée et de son remplissage, des températures différentes de paroi pourront être nécessaires pour atteindre une même température au centre. Un autre facteur lié au dispositif est la réalisation ou non de purge de la cellule, en fonction de la pression lue au manomètre : lors de ces purges, il est envisageable qu'une part de l'huile et notamment des produits de dégradation légers soit évacuée.

En raison d'un problème d'écriture des fichiers d'enregistrement sur l'ordinateur associé à l'installation, seules les données relatives aux essais les plus récents ont pu être récupérées et analysées. Elles permettent de comparer les conditions de test utilisées pour C11-6 et C12-6, en particulier les températures vues par les huiles sur les 1500h de vieillissement. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 59.

Tableau 59 : Comparaison des températures de cœur et paroi utilisées pour le vieillissement de l'huile Therminol® 66 sur 1500h à 330°C

Essai	C11-6	C12-6
T _{moy} intérieur (°C)	330,6 +/- 0,5	330,3 +/- 0,7
T _{moy} paroi (°C)	349,0 +/- 3,2	355,7 +/- 1,7

Si les températures à l'intérieur des cellules sont bien égales, et correspondent à la consigne de 330°C imposée pour le test, des températures de paroi distinctes ont été appliquées pour les

deux essais. La température la plus élevée est observée pour l'essai C12-6, qui correspond également à un échantillon légèrement plus dégradé (davantage de composés légers) que C11-6. Ainsi, l'écart noté sur le vieillissement peut s'expliquer par cette différence sur les températures de paroi. Afin de confirmer cette hypothèse, il aurait néanmoins fallu davantage de comparaisons disponibles.

Dans tous les cas, les dégradations observées sur les huiles sont similaires, à même température et durée de test, et indépendamment de la cellule utilisée. Ceci permet de mettre en évidence une certaine cohérence des essais entre eux, malgré la présence d'incertitudes non quantifiées sur le dispositif.

III.F.2. Comparaison du cyclage au mode isotherme

La majorité des tests de vieillissement réalisés l'ont été en mode isotherme, c'est-à-dire en maintenant l'échantillon à une température fixe pour une durée donnée. Ce fonctionnement, s'il présente des avantages de facilité de mise en œuvre, reste très éloigné de l'opération réelle d'un système de stockage, dans lequel l'huile sera en circulation et à différents niveaux de température. Partant de ces différences, plusieurs questions peuvent se poser. D'une part, le mode isotherme retranscrit-il correctement les dégradations observées dans un système de stockage, ou doit-on s'attendre à une surestimation ou une sous-estimation ? Et d'autre part, comment extrapoler des résultats obtenus sur 500h en isotherme à un fonctionnement de plusieurs années sous forme de cycles ? Afin de trouver quelques éléments de réponse, des tests de vieillissement en cyclage ont été mis en place. L'objectif est de voir si une « simple » équivalence peut être définie entre durée isotherme et durée de palier à haute température, ou si les phases de chauffe et de refroidissement doivent être prises en compte dans le calcul de cette équivalence.

Les cycles choisis fonctionnent entre 190 et 350°C, avec des durées variables pour le palier chaud. Une température haute de 350°C permet d'accélérer les réactions de dégradation de l'huile et ainsi de mieux différencier les résultats obtenus sur les différents cyclages. La durée du palier chaud a été variée afin d'évaluer l'influence des phases de chauffe et de refroidissement sur le vieillissement global de l'huile. Afin de réaliser ces tests dans un temps acceptable, tous les essais de cyclage se sont limités à une durée totale de 500h. Pendant ces 500h, en fonction de la durée de palier chaud choisie, un nombre plus ou moins grand de cycles a pu être réalisé, et chaque cyclage correspond donc à un temps « équivalent » passé à 350°C sur ces 500h d'essai. Un cycle type, pour un palier à haute température de 2h30, est présenté dans la Figure 80.

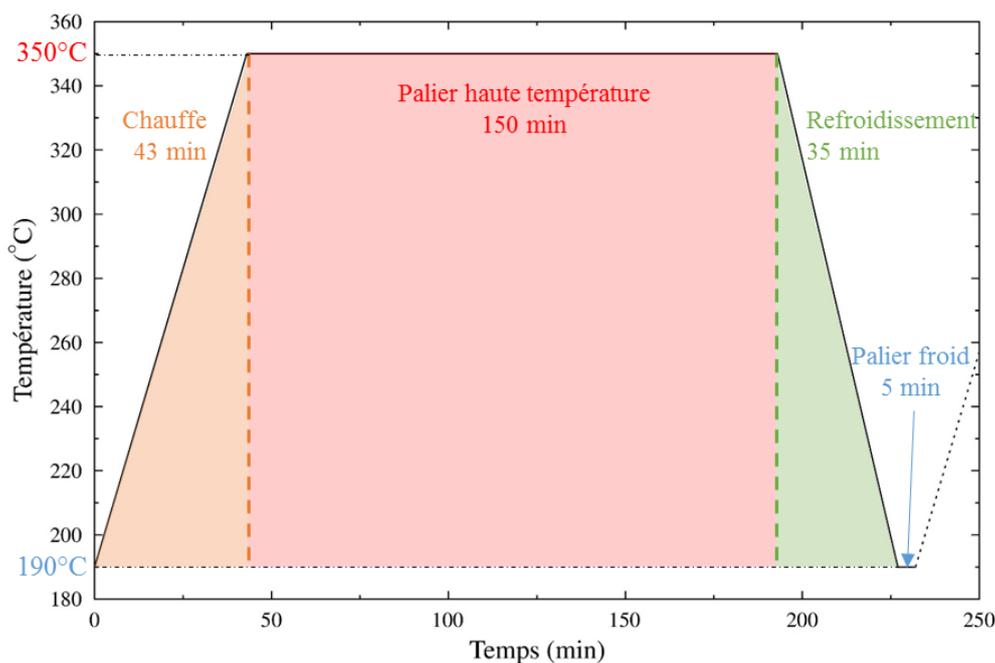


Figure 80 : Cyclage type utilisé entre 190 et 350°C

Les conditions des différents tests, ainsi que le nombre de cycles et le temps passé à 350°C sur les paliers, sont rassemblés dans le Tableau 60. Tous les essais sont réalisés avec l'huile Jarytherm® DBT seule, afin de s'affranchir de tout autre facteur de dégradation que le cyclage.

Tableau 60 : Vieillessement en cyclage de l'huile Jarytherm® DBT seule

Essai	T _{froid} (°C)	T _{chaud} (°C)	Palier froid (min)	Palier chaud (min)	Nombre de cycles réalisés	Temps équivalent à 350°C (h)
C13-2	190	350	5	360	68	408
C18-2	190	350	5	150	134	335
C16-2	190	350	5	60	198	198
C13-1	190	350	5	30	266	133
C16-7	190	350	5	15	285	71,25

Les résultats obtenus en cyclage sont comparés à une étude réalisée en isotherme, à 350°C et sur 500h. En faisant l'hypothèse d'une dégradation linéaire, il est possible de remonter aux pourcentages de dibenzyltoluène attendus aux différents temps équivalents correspondants aux cyclages. Cette comparaison est présentée dans le Tableau 61, et graphiquement dans la Figure 81.

Tableau 61 : Comparaison des pourcentages de dibenzyltoluène réels et attendus après vieillissement en cyclage de l'huile Jarytherm® DBT

Essai	Palier chaud (min)	Temps équivalent à 350°C (h)	DBT réel (%)	DBT attendu (%)	Écart (% DBT)
C10-2	30000	500	90,9 +/- 0,2	90,9 +/- 0,2	-
C13-2	360	408	92,2 +/- 0,2	92,3 +/- 0,1	0,1
C18-2	150	335	92,5 +/- 0,2	93,4 +/- 0,0	0,9
C16-2	60	198	94,3 +/- 0,2	95,6 +/- 0,1	1,3
C13-1	30	133	95,3 +/- 0,2	96,6 +/- 0,2	1,3
C16-7	15	71,25	95,6 +/- 0,2	97,6 +/- 0,2	2,0

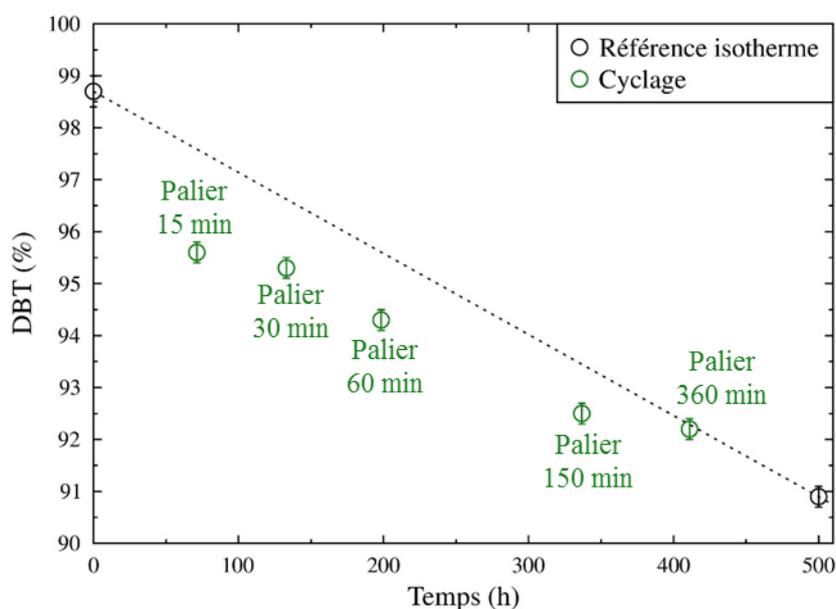


Figure 81 : Comparaison des pourcentages de dibenzyltoluène réels et attendus après vieillissement en cyclage de l'huile Jarytherm® DBT

Il est clairement visible sur la Figure 81 que l'écart au résultat isotherme est d'autant plus grand que le palier haute température est court. Seuls les résultats avec un palier chaud de 6h s'accordent au cas isotherme. En-dessous de ce seuil, les dégradations obtenues en cyclage sont plus marquées que celles attendues par le mode isotherme : ainsi, lorsque la durée du palier est du même ordre de grandeur que les phases de chauffe et refroidissement, il n'est plus possible de considérer uniquement le palier chaud pour l'équivalence. Plusieurs auteurs ont proposé des équivalences entre leurs tests conduits en isotherme et un fonctionnement de stockage en cyclage. Parmi eux, Hallet et Gervais ont considéré que, le gradient thermique dans le stockage étant très fin, la moitié du temps de chauffe et de refroidissement pouvait être considérée à température haute [64]. Afin d'évaluer la pertinence de cette simple équivalence, les temps de vieillissement nécessaires à retrouver le fonctionnement isotherme ont été estimés, en utilisant la Figure 81. Il s'agit simplement de modifier les temps correspondants aux différentes dégradations jusqu'à atteindre l'isotherme, tel que présenté dans la Figure 82. Ces temps

équivalents permettant que tous les points expérimentaux se retrouvent sur la prédiction isotherme sont rassemblés dans le Tableau 62.

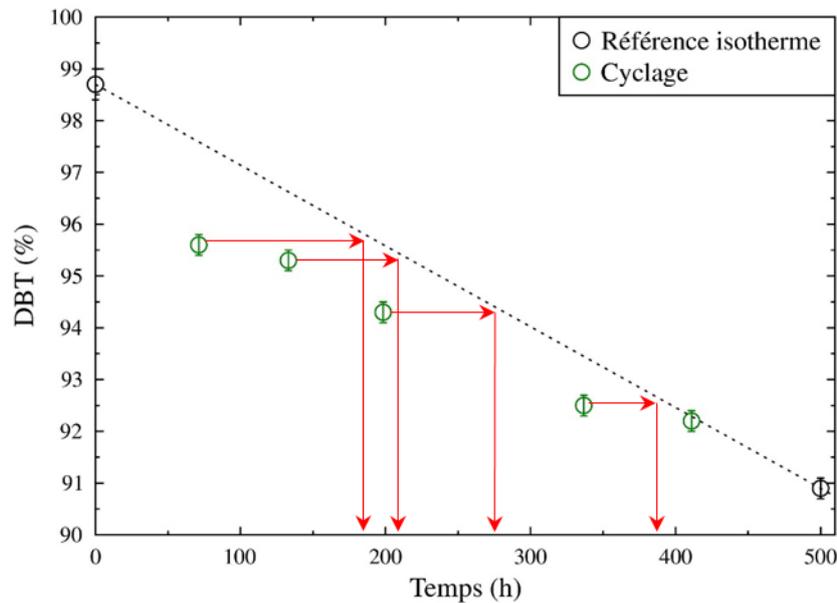


Figure 82 : Méthode d'estimation des temps équivalents nécessaires pour rejoindre la prédiction isotherme

Tableau 62 : Évaluation des temps « optimaux » permettant de retrouver les résultats du mode isotherme

Essai	Palier chaud (min)	Temps équivalent à 350°C (h) - Réel	Temps équivalent à 350°C (h) - Optimal	Écart total (h)	Temps à ajouter par cycle (min)
C10-2	30000	500	-	-	-
C13-2	360	408	-	-	-
C18-2	150	335	390	53	24
C16-2	60	198	280	82	25
C13-1	30	133	210	77	17
C16-7	15	71,25	190	119	25

En accord avec les observations précédentes entre les pourcentages de dibenzyltoluène réel et attendu, l'écart de temps est d'autant plus grand que le palier haute température est court. Cependant, une fois cette valeur ramenée à un temps à ajouter par cycle, une valeur similaire est obtenue pour trois des essais, indépendamment du type de cyclage utilisé. En comparaison avec la durée totale des phases de chauffe et de refroidissement présentées dans la Figure 80, soit 78 min, cette durée par cycle d'environ 25 min est bien inférieure. Le pourcentage à prendre en compte pour l'équivalence cyclage/isotherme semble tendre vers les 33% pour le banc d'essai LaTEP, contrairement aux 50% proposés par Hallet et Gervais. Sur la base de ces résultats, une équivalence devrait maintenant être possible entre vieillissement obtenu en suivant le mode isotherme et comportement du fluide en système de stockage. Cette équivalence dépend cependant de la présence ou non de paliers chauds, et de leur durée : si celle-ci est très supérieure à celle des phases de chauffe et refroidissement, alors seule la durée passée sur le palier haute température doit être considérée. Dans le cas contraire, un temps supplémentaire lié aux phases transitoires du système devra être calculé.

Application de l'équivalence cyclage/isotherme sur le pilote de Bertin Technologies

Comme précisé précédemment, un pilote de stockage thermocline dual-media a été développé et exploité par Bertin Technologies. Ce pilote a notamment permis de tester en fonctionnement les deux combinaisons huile/solide identifiées lors des tests de vieillissement. Une première campagne d'essai a été réalisée avec un remplissage en billes d'acier, et une seconde avec des billes de verre soda-lime. Plusieurs échantillons ont été prélevés au cours de ces campagnes, et envoyés au LaTEP pour analyse par chromatographie phase gaz : les résultats sont présentés dans le Tableau 63. Il serait intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues sur le banc de vieillissement, afin d'évaluer le décalage entre fonctionnement dans un stockage en cyclage et cellule isotherme en statique. Le pilote de stockage opérait en cyclage entre 180 et 330°C, alors que les tests LaTEP sur la compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT avec le verre et l'acier ont été réalisés à 340°C. Une équivalence est donc nécessaire entre 330 et 340°C, et c'est la relation proposée par ARKEMA, selon laquelle « 10°C d'augmentation divise la durée de vie du fluide par 2 » qui est utilisée. Cette relation a été vérifiée au paragraphe III.D.3 pour l'huile Jarytherm® DBT vieillie seule, mais hypothèse est faite qu'elle reste valable pour les solides considérés, acier et verre, qui ont montré une bonne compatibilité avec le fluide, les dégradations obtenues étant similaires à celles de l'huile vieillie seule.

L'installation pilote développé par Bertin Technologies a fonctionné sur une alternance de charges et décharges, sans palier isotherme, à l'opposé des tests conduits au LaTEP. En l'absence de palier haute température, les tests réalisés en cyclage sur le banc d'essai ont montré que 33% du temps de fonctionnement devait être pris en compte pour l'équivalence cyclage/isotherme. Avec cette donnée, des temps équivalents aux différents prélèvements réalisés ont été calculés, et sont listés dans le Tableau 63. La première campagne conduite par Bertin Technologies s'est étendue sur 485h de fonctionnement, soit 160h à 330°C, et donc 80h à 340°C. Pour la seconde campagne d'essai, réalisée sur 252h, une durée équivalente à 340°C de 42h est prise en compte. Entre les deux campagnes d'essai, l'huile n'a pas été remplacée, et totalise donc 122h équivalentes à 340°C.

Tableau 63 : Échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés sur le pilote de Bertin Technologies (Tarnos)

Essai	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)	Temps équivalent à 340°C (h)
Tarnos avril 2017 (état initial)	0,9 +/- 0,0	98,5 +/- 0,1	0,6 +/- 0,0	0
Tarnos juillet 2017 (fin campagne 1)	1,8 +/- 0,2	97,3 +/- 0,3	0,9 +/- 0,0	80
Tarnos octobre 2017 (début campagne 2)	1,5 +/- 0,0	97,5 +/- 0,1	1,0 +/- 0,1	80
Tarnos novembre 2017 (fin campagne 2)	2,9 +/- 0,0	96,1 +/- 0,0	1,0 +/- 0,0	122

Les temps de fonctionnement sur le pilote de Bertin Technologies sont inférieurs à ceux expérimentés par le LaTEP, mais il reste cependant intéressant de les comparer. Cette comparaison est réalisée dans la Figure 83. Pour les essais LaTEP, le test de compatibilité entre l'huile Jarytherm® DBT et l'acier sur 500h à 340°C (C3-8) est utilisé comme référence.

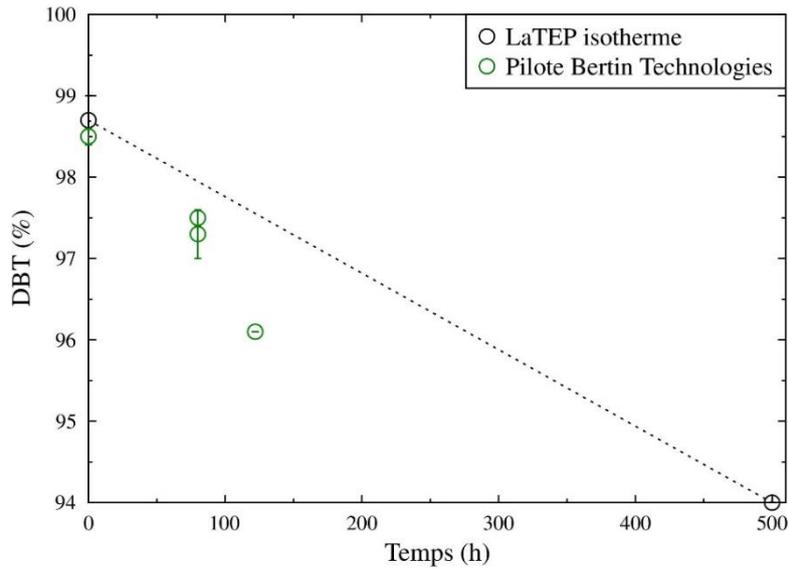


Figure 83 : Comparaison des compositions des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés sur le pilote de Bertin Technologies aux tests isotherme du LaTEP

Il semble d'après la Figure 83 que la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT soit plus marquée dans le pilote que sur le dispositif de vieillissement. Cependant, les dégradations étant relativement faibles, la comparaison est très sensible à l'équivalence de temps faite entre le cyclage réalisé sur l'installation et le mode isotherme des tests LaTEP. Ce temps est directement lié à la température de fonctionnement considérée pour le système de stockage de Bertin Technologies. Or, si le réservoir opère bien entre 180 et 330°C, la chauffe de l'huile est réalisée à plus haute température, 340°C, afin de compenser les pertes thermiques et de garantir en entrée de stockage la température cible, soit 330°C. Ainsi, en considérant la chauffe au niveau de la chaudière et non en entrée du stockage, la température de fonctionnement est de 340°C, et l'équivalence devient donc directe entre pilote et dispositif de vieillissement, en considérant que 33% du temps de fonctionnement est passé à 340°C. Avec ces nouveaux temps équivalents, la Figure 84 est obtenue.

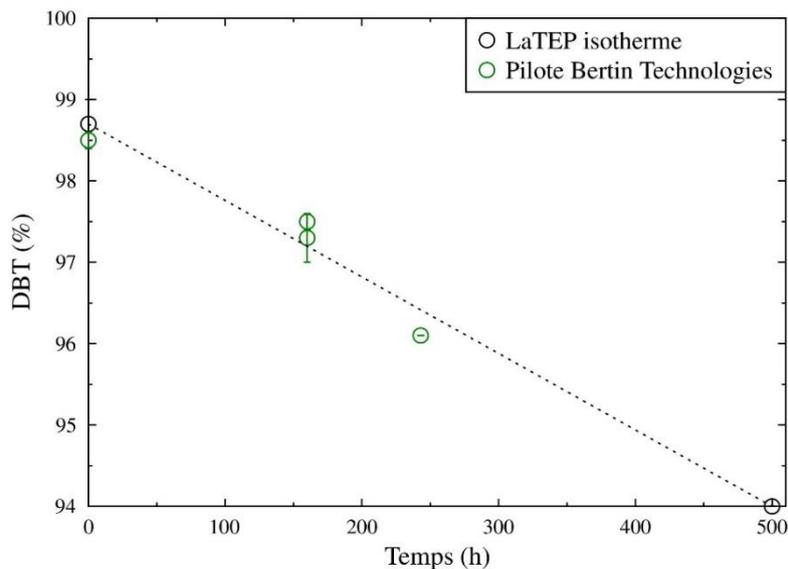


Figure 84 : Comparaison des compositions des échantillons d'huile Jarytherm® DBT collectés sur le pilote de Bertin Technologies aux tests isotherme du LaTEP – Température de fonctionnement à 340°C

Dans ce cas, la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT sur le pilote est similaire à celle observée sur le dispositif de vieillissement, ce qui souligne l'importance de la température de fonctionnement considérée pour le pilote. Les dégradations et temps considérés restent cependant très faibles, et sont donc fortement soumis aux incertitudes de mesure. L'équivalence cyclage/isotherme définie pour le banc d'essai semble néanmoins cohérente, pour une application sur les résultats issus du pilote de Bertin Technologies.

Application de l'équivalence cyclage/isotherme aux tests longue durée

Sur la base de l'équivalence déterminée sur les études en cyclage, et les données de vieillissement obtenues sur les tests longue durée, il est possible de calculer un temps de fonctionnement de l'installation, avant arrêt pour remplacement du fluide. En effet, un seuil limite d'utilisation de 50% de dibenzyltoluène a été défini avec l'étude en vieillissement accéléré (III.D.6), afin notamment d'éviter l'accumulation de composés lourds dans l'huile et donc un encrassement du système.

Le fonctionnement investigué se compose d'un palier chaud de 6h, pour lequel l'étude réalisée sur le banc d'essai a montré qu'il était possible de négliger les périodes de chauffe et refroidissement. Hypothèse est faite qu'un cycle est réalisé par jour, 330 jours par an (quelques jours d'arrêt dans l'année pour des raisons de maintenance ou d'absence de source thermique).

Les données de vieillissement longue durée sont utilisées dans une extrapolation linéaire, afin de déterminer le temps mis par l'huile à atteindre la limite des 50% de dibenzyltoluène. Cette durée isotherme est ensuite traduite en un temps de fonctionnement, selon l'équivalence définie précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 64.

Tableau 64 : Équivalence cyclage/isotherme – Extrapolation des tests longue durée au fonctionnement dans un système de stockage

Essai	Fluide	Solide	T (°C)	Temps pour atteindre 50% DBT	Temps équivalent Fonctionnement stockage
C12-7	JDBT	-	320	25506 h 2,9 ans	11,6 ans
C12-3	JDBT	-	330	16246 h 1,9 an	7,4 ans
C12-4	JDBT	-	340	3528 h 0,4 an	1,6 an
C4-1	JDBT	Acier	340	5073 h 0,6 an	2,3 ans
C4-2	JDBT	Verre borosilicaté	340	4870 h 0,6 an	2,2 ans
C4-3	JDBT	Verre soda-lime	340	6859 h 0,8 an	3,1 ans

Les trois premières lignes du tableau correspondent à un vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT seule à trois températures différentes. Le passage d'une température haute de 340 à 330°C permet d'augmenter la durée de fonctionnement en stockage d'un facteur 5 (de 1,6 à 7,4 ans), et peut donc être très intéressante d'un point de vue économique. Pour le passage de 330 à

320°C, le gain sur la durée de vie de l'huile est plus limité, mais permet néanmoins un fonctionnement sur 4 années supplémentaires.

Sur les essais de la campagne 4, en présence de solides, les extrapolations sont réalisées sur la base des résultats à 1500h de vieillissement. Les résultats obtenus sont donc améliorés par rapport à l'huile seule à 340°C (C12-4) pour laquelle l'extrapolation est réalisée sur les données à 3000h, et est donc pénalisée par l'accélération de la dégradation. Une hiérarchisation des trois matériaux est observée, le plus intéressant étant le verre soda-lime. Les durées de fonctionnement en stockage restent cependant faibles, du fait de la température de 340°C utilisée.

III.F.3. Autres facteurs d'éloignement au fonctionnement dans un système de stockage

D'autres facteurs propres au dispositif développé au LaTEP, et responsables d'écarts avec un fonctionnement réel de stockage, ont été brièvement évoqués dans les études précédentes. Il s'agit d'une part de la chauffe réalisée en paroi, et d'autre part de l'absence de circulation du fluide dans l'installation. L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer l'écart induit par ces conditions de test, afin d'estimer si les résultats obtenus tendent plutôt vers une surestimation ou une sous-estimation de la dégradation de l'huile.

En ce qui concerne la chauffe en paroi, son influence a été notée dans une étude réalisée par Hallet et Gervais, en 1977, dans l'avant-projet de la centrale Solar One [64]. Les tests de compatibilité ont été conduits par les auteurs avec deux méthodes de chauffe différentes : un chauffe-ballon dans un premier temps, et un bain de sels fondus sur une seconde vague d'essais. Le chauffe-ballon n'enserme que la partie basse de la cellule de test, laissant une zone libre pour la condensation du fluide au-dessus. À l'inverse, lors de l'utilisation du bain de sels fondus, l'intégralité du ballon est plongée dans le bain, et donc chauffée, ne laissant aucune place à la condensation des vapeurs produites.

Ces deux méthodes de chauffe ont conduit à des dégradations différentes des huiles thermiques testées, les dégradations étant plus marquées avec le bain de sels fondus, tel qu'illustré dans la Figure 85.

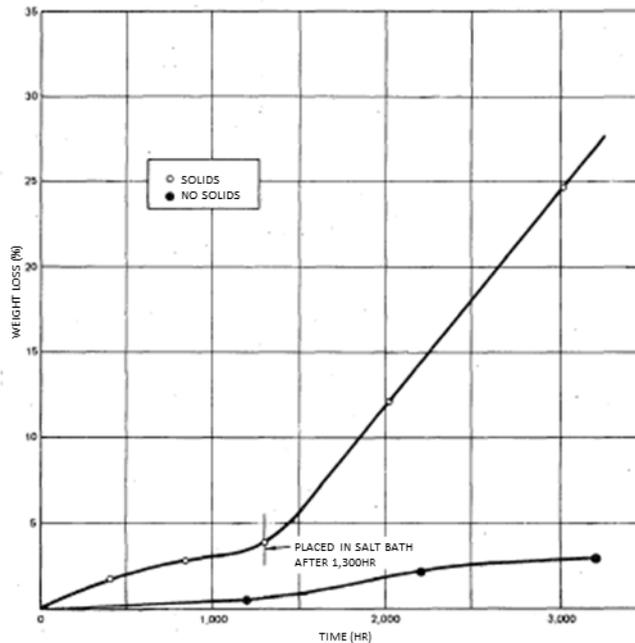


Figure 85 : Influence de la méthode de chauffe sur la dégradation de l'huile – Vieillissement de la Thermoil® 66 à 315°C

Sur le dispositif LaTEP, la chauffe est réalisée en paroi, à l'aide d'un collier chauffant enserrant la base de la cellule, sur une hauteur de 6 cm. Ainsi, une zone « libre » se situe au-dessus du fluide testé, comme ce fut le cas avec le chauffe-ballon de Hallet et Gervais. Les dégradations du fluide avec cette configuration seront donc moindres, et pourraient conduire à une sous-estimation de l'évolution réelle du fluide.

Afin d'évaluer l'influence de la chauffe en paroi sur la dégradation de l'huile dans le banc de test, un essai longue durée a été mis en place, en intégrant un « fond » supplémentaire de 2 cm de haut. Ce cylindre est réalisé en utilisant la même nuance d'acier inoxydable que la cellule de test, afin de ne pas ajouter d'autres facteurs de dégradation. La présence de ce fond permet de surélever l'huile de 2 cm, et donc de réduire la surface en contact direct avec la paroi chauffée d'environ 25%, tel qu'illustré dans la Figure 86. Ce test a notamment pour but d'expliquer les résultats obtenus sur le test longue durée avec le verre soda-lime, pour lequel une dégradation plus faible que celle de l'huile seule était obtenue. En réduisant la surface de contact avec la paroi chauffée, il deviendra également possible d'estimer si cette chauffe est responsable de l'accélération observée sur le vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT seule à 340°C.

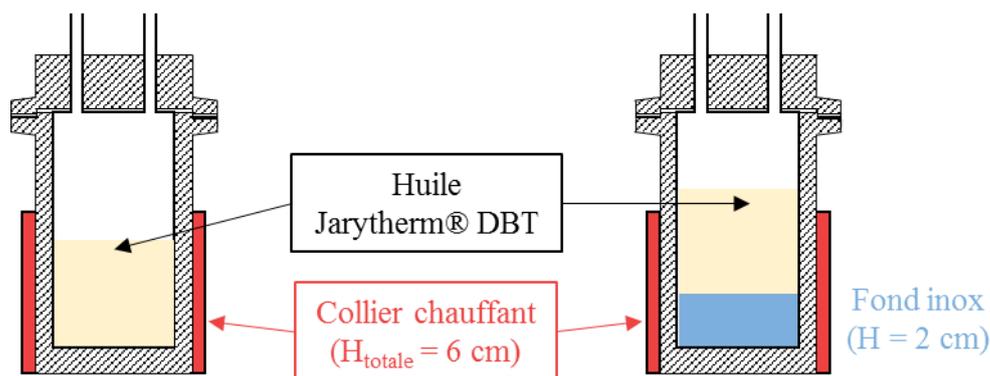


Figure 86 : Impact de l'ajout d'un fond en acier inoxydable sur la surface de contact huile/paroi chauffée

L'essai C16-4, incluant le fond supplémentaire en acier inoxydable, a pu être réalisé sur 2500h, avec des prélèvements intermédiaires à 1500 et 2000h. Les résultats obtenus pour les différents échantillons par analyse chromatographique sont rassemblés dans le Tableau 65, accompagnés des résultats obtenus précédemment sur le vieillissement longue durée de l'huile Jarytherm® DBT à 340°C.

Tableau 65 : Analyse chromatographique – Vieillesse longue durée de l'huile Jarytherm® DBT à 340°C, influence de la surélévation du niveau d'huile

Durée (h)	Essai C16-4 (avec fond inox)			Essai C12-4 (sans fond inox)		
	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)	Légers (%)	DBT (%)	Lourds (%)
1500	8,2 +/- 0,0	83,9 +/- 0,4	7,9 +/- 0,4	8,8 +/- 0,1	83,8 +/- 0,2	7,4 +/- 0,1
2000	10,4 +/- 0,2	78,9 +/- 0,1	10,7 +/- 0,2	12,0 +/- 0,3	76,8 +/- 0,1	11,2 +/- 0,3
2500	10,8 +/- 0,2	69,4 +/- 0,1	19,8 +/- 0,2	17,8 +/- 0,0	66,6 +/- 0,1	15,6 +/- 0,1

Les pourcentages de dibenzyltoluène restant dans l'huile après 1500h de vieillissement sont identiques pour les deux essais. Sur les durées suivantes, un écart apparaît, la dégradation dans la cellule intégrant le fond inox étant légèrement plus faible. Cependant, la différence observée est de seulement quelques pourcents, décalage qui a déjà été observé pour deux tests réalisés dans les mêmes conditions et cellule. En effet, dans le Tableau 57, les essais longue durée C4-4 et C12-4, pourtant réalisés à la même température, aboutissent à des pourcentages de dibenzyltoluène de respectivement 85,7% et 83,8% après 1500h, et 53,7% et 52,0% après 3000h. Ainsi, les écarts observés dans le Tableau 65 ne sont pas significatifs, et ne peuvent être utilisés pour conclure sur l'influence de la surélévation de l'huile dans la cellule. De plus, la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT sur 2500h, même en l'absence de fond inox, suit une évolution quasi-linéaire, le décrochage observé au paragraphe III.E.3 se produisant entre 2500 et 3000h. Des tests sur des durées plus longues, aussi bien avec que sans surélévation de l'huile, seraient donc nécessaires pour évaluer l'influence de ce phénomène sur la dégradation.

La question reste cependant de savoir quelle configuration de test se rapproche le plus d'un système de stockage réel : les tests de vieillissement menés, aussi bien par Hallet et Gervais que par le LaTEP, sont réalisés en isotherme et sans circulation de fluide. Sur une installation, le fluide sera en mouvement, et alternera des phases de chauffe et de refroidissement. Si l'équivalence entre comportement isotherme et cyclage a été traitée au paragraphe précédent, l'importance de la circulation du fluide n'a pas encore été abordée.

En tant que fournisseur de l'huile Jarytherm® DBT, ARKEMA a réalisé de nombreux tests de vieillissement sur ce fluide, et notamment des tests longue durée, dont les résultats ont été présentés précédemment (Figure 76). L'entreprise dispose également de nombreux retours sur des cas industriels, ce qui lui permet de suivre la dégradation du fluide dans des systèmes réels, et de la comparer aux essais réalisés en laboratoire. Des données sur 18 mois de fonctionnement à 325°C sur un site industriel ont été fournies au LaTEP. La comparaison de ces données avec les tendances de dégradation observées sur les bancs d'essai du LaTEP et d'ARKEMA est présentée dans la Figure 87. Pour les valeurs LaTEP, aucun test n'a été conduit à 325°C, et ce sont donc les extrapolations basées sur les essais longue durée à 320 et 330°C qui sont intégrées dans la Figure 87.

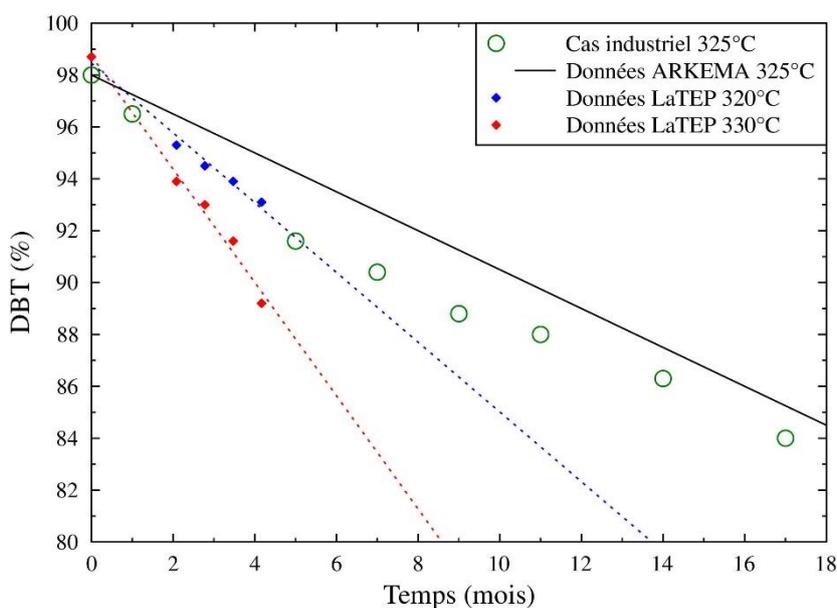


Figure 87 : Comparaison du vieillissement de l'huile Jarytherm® DBT en laboratoire et sur un site industriel

Les données expérimentales issues du site industriel se situent entre les données d'ARKEMA et celles du test LaTEP à 320°C. Les dégradations obtenues sur le banc d'essai du laboratoire sont donc à priori surestimées par rapport au fonctionnement dans un circuit réel. Le banc d'essai d'ARKEMA utilisé pour générer leurs données est équipé d'un agitateur, et la présence de cette « circulation » de fluide permet de mieux représenter le vieillissement de l'huile, qui est proche de celui du cas industriel.

Ainsi, les résultats obtenus sur le dispositif du LaTEP semblent effectivement impactés par l'absence de circulation de l'huile qui, conjuguée avec la chauffe en paroi, aboutit à des dégradations plus marquées qu'en système réel. Cette surestimation permet cependant de conserver une marge de sécurité vis-à-vis des performances qui seront constatées sur une installation industrielle.

III.G. Etudes de vieillissement et de compatibilité – Bilan

La compatibilité de l'huile Jarytherm® DBT a été évaluée avec plusieurs familles de matériaux, sur 500h, à des températures de 330°C et 340°C. Cette compatibilité a été estimée sur la base de plusieurs critères, liés aux évolutions de la composition du fluide, et notamment du

pourcentage de dibenzyltoluène, et de ses propriétés (chaleur spécifique, masse volumique et viscosité dynamique). Parmi les solides testés, l'acier, le verre et l'alumine ont conduit à des résultats prometteurs, les dégradations observées sur l'huile vieillie en présence de ces particules étant similaires à celle de l'huile vieillie seule. À l'inverse, à la température considérée, une incompatibilité forte a été mise en évidence avec les roches et le sable, du fait d'une diminution marquée du pourcentage de dibenzyltoluène.

Cette accélération de la dégradation de l'huile a été attribuée à des mécanismes catalytiques, initiés par un ou plusieurs composés présents dans les matériaux. Suite à une analyse de leur composition, les oxydes de fer III ont été identifiés comme l'un des catalyseurs de la dégradation de l'huile Jarytherm® DBT. Afin de détecter une possible résistance à ce phénomène catalytique, les autres huiles thermiques sélectionnées lors du chapitre II ont été testées, en contact direct avec le quartzite, une roche contenant des oxydes de fer. Aucun des fluides n'a cependant montré de résistance particulière à la dégradation.

La température joue également un rôle dans le vieillissement de l'huile, et une étude à différentes températures a été réalisée sur l'huile Jarytherm® DBT. Les résultats ont montré une dégradation exponentielle avec l'augmentation de température, le pourcentage de dibenzyltoluène chutant de plus en plus rapidement. Aucune variation significative des propriétés du fluide n'a cependant été observée, comme pour la première étude sur l'influence du solide. Cette absence d'évolution a mené à une étude en vieillissement accéléré, afin d'obtenir des échantillons d'huile à différents pourcentages de dibenzyltoluène. La comparaison des propriétés pour ces fluides de différentes compositions a permis de définir un seuil limite d'utilisation pour l'huile Jarytherm® DBT, fixé à 50%. Pour des pourcentages de dibenzyltoluène inférieurs, une accumulation de dépôts solides a été observée, et conduit à une forte augmentation de la viscosité.

Un autre paramètre d'influence sur le vieillissement de l'huile est la durée du test. La majorité des études ont été réalisées sur 500h, soit 3 semaines, ce qui reste très limité par rapport à la durée de vie envisagée pour un stockage thermique, de l'ordre de 10 ans. Des études longue durée, jusqu'à 3000h, ont permis de mieux évaluer les tendances de dégradation, et notamment la linéarité de la diminution du pourcentage de dibenzyltoluène. Ce comportement linéaire a été observé sur les essais à 320 et 330°C, mais une déviation a été détectée à 340°C. Ce décalage peut être attribué à la température de fonctionnement, proche de la limite du fluide, et/ou à des artefacts de mesure liés au dispositif, qui ont justifié une étude du banc de vieillissement.

Dans un premier temps, la reproductibilité des tests a été évaluée, en comparant les pourcentages de dibenzyltoluène obtenus après des vieillissements dans des conditions identiques. Une certaine cohérence a été observée d'un test à l'autre, des incertitudes sur les températures réelles de vieillissement existant néanmoins. L'étude s'est ensuite centrée sur la définition d'une équivalence entre les tests réalisés en isotherme et le fonctionnement réel d'un système de stockage, en cyclage. À l'aide de plusieurs tests conduits en cyclage sur le banc de vieillissement, une corrélation entre les durées isotherme et les durées sous cyclage a pu être établie, et dépend de la durée du palier haute température. Pour des paliers suffisamment longs devant les temps de chauffe et refroidissement, seules les durées passées sur le palier peuvent être considérées. Dans le cas contraire, 33% du temps passé en transitoire doit être ajouté au

palier haute température. Enfin, une comparaison a été effectuée avec un cas industriel, grâce à des données fournies par ARKEMA : les résultats obtenus sur le banc de vieillissement, en raison notamment de l'absence de circulation de fluide, semblent surestimer la dégradation, et permettent donc de conserver une marge de sécurité vis-à-vis d'un fonctionnement réel.

Chapitre IV - Développement d'un modèle de stockage thermocline dual-media

La revue de la littérature sur les systèmes de stockage thermocline dual-media en huile au chapitre I a permis de mettre en évidence l'importance de la modélisation dans la compréhension de cette technologie. En effet, les études numériques sont plus nombreuses que les prototypes expérimentaux, et permettent dans la majorité des cas d'extrapoler des données obtenues à petite échelle à des tailles industrielles. L'introduction des différents phénomènes de transfert jouant un rôle dans le comportement du stockage permet également de mieux comprendre ce comportement, et d'anticiper les performances des futurs systèmes.

Ainsi, un volet modélisation a été ajouté à la thèse afin d'une part de réaliser cette extrapolation des données expérimentales, ici obtenues grâce au pilote développé par Bertin Technologies, et d'autre part de créer un lien entre les résultats des tests de vieillissement et la performance d'un système de stockage.

Ce chapitre s'articule dans un premier temps autour de la présentation du modèle développé, et sa validation sur plusieurs jeux de données expérimentales, avant d'intégrer les résultats obtenus sur le banc de vieillissement.

IV.A. Présentation du modèle

IV.A.1. Choix des hypothèses

Une large gamme de modèles de stockage thermocline dual-media a été développée dans la littérature, simulant plus ou moins finement les performances de tels systèmes. Le choix s'est ici porté sur une modélisation en une seule dimension, le comportement du stockage pouvant être ramené à son axe vertical du fait d'un écoulement piston dans le lit huile/solide. Le domaine modélisé se limite au lit de matériaux de stockage, et ne prend donc pas en compte les zones de distribution dans le réservoir. Plusieurs hypothèses ont été posées, en accord avec les options les plus couramment rencontrées dans la littérature :

- modélisation des deux phases, une pour le fluide et une pour le solide, afin de conserver le terme d'échange convectif ;
- des propriétés du fluide dépendant de la température et des propriétés du solide constantes ;
- la prise en compte de la conduction axiale, en utilisant une conductivité thermique effective ;
- la prise en compte des pertes thermiques vers l'extérieur sur la paroi latérale du réservoir. Ces pertes sont particulièrement importantes pour des stockages de faible volume, qui présentent un ratio aire d'échange sur volume de stockage très élevé ;
- l'absence de gradient thermique à l'intérieur des particules solides, leur diamètre étant suffisamment faible pour les considérer « thermiquement minces ».

Le domaine de modélisation sélectionné ainsi que les différents flux rencontrés sur une maille sont illustrés dans la Figure 88.

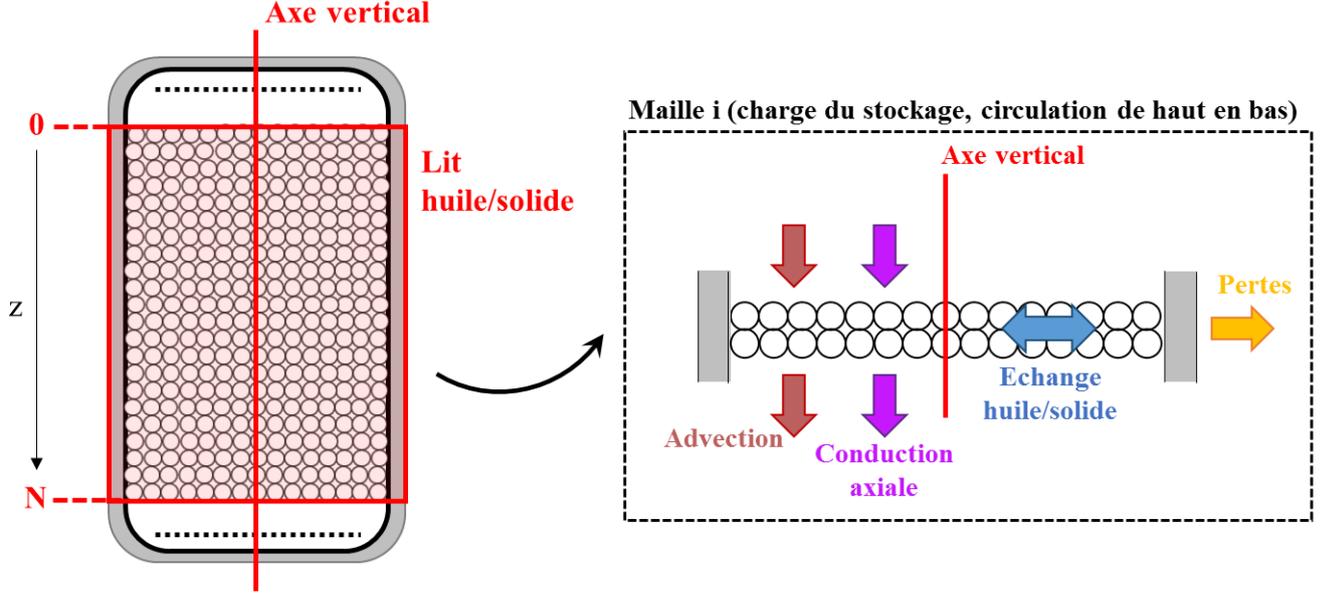


Figure 88 : Domaine de modélisation et détail des flux sur une maille du lit huile/solide

IV.A.2. Equations obtenues

Le modèle développé comporte deux phases, et deux équations doivent donc être résolues simultanément. Côté fluide, l'équation fait apparaître un terme d'**advection**, un terme d'**échange avec le solide**, un terme lié à la **conduction thermique** et les **pertes vers l'extérieur**.

$$\varepsilon \rho_f C_{p,f} \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) = h_v (T_s - T_f) + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} + \frac{(T_f - T_{ext})}{R_{th, glob} V} \quad (IV.1)$$

En ce qui concerne les particules solides, elles sont considérées comme un milieu poreux homogène et isotrope, avec l'équation suivante, comprenant un terme d'**échange avec le fluide**.

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_v (T_f - T_s) \quad (IV.2)$$

Les deux équations sont liées par l'échange convectif entre le fluide et la matrice solide, lui-même dépendant d'un coefficient d'échange volumique h_v . Plusieurs corrélations ont été proposées dans la littérature, et celle de Wakao et Kagei [97] a fait ses preuves dans plusieurs modèles de stockage thermocline. Le coefficient d'échange volumique s'exprime alors suivant :

$$h_v = \frac{6(1 - \varepsilon) \lambda_f (2 + 1,1 Re^{0,6} Pr^{1/3})}{D_p^2} \quad (IV.3)$$

Cette corrélation fait appel à deux nombres adimensionnels, le nombre de Reynolds et le nombre de Prandtl. Pour le premier, un nombre de Reynolds « particulaire », basé sur le diamètre des particules solides et non le diamètre hydraulique, est utilisé.

$$Re = \frac{\rho_f U D_p}{\mu_f} \quad (IV.4)$$

$$Pr = \frac{C_{p,f}\mu_f}{\lambda_f} \quad (IV.5)$$

Comme pour le coefficient d'échange convectif fluide/solide, plusieurs corrélations ont été proposées dans la littérature pour la conductivité thermique effective d'un milieu fluide/solide. Les particules solides utilisées dans le pilote de Bertin Technologies étant sphériques, la conduction d'une particule à une autre se fera uniquement par point de contact, et peut donc être négligée. La corrélation de Gonzo a montré une bonne cohérence avec les données expérimentales de la littérature, pour des systèmes dans lesquels la conduction du fluide est très inférieure à celle des solides [90]. Ceci étant le cas pour les combinaisons utilisées dans le pilote, c'est cette corrélation qui a été intégrée au modèle.

$$\lambda_{eff} = \lambda_f \frac{1 + 2\beta_{Gonzo}\varphi + (2\beta_{Gonzo}^3 - 0,1\beta_{Gonzo})\varphi^2 + \varphi^3 0,05\exp(4,5\beta_{Gonzo})}{1 - \beta_{Gonzo}\varphi} \quad (IV.6)$$

$$\beta_{Gonzo} = \frac{\lambda_s - \lambda_f}{\lambda_s + 2\lambda_f} \quad (IV.7)$$

$$\varphi = 1 - \varepsilon \quad (IV.8)$$

Les pertes thermiques vers l'extérieur intègrent trois phénomènes de transfert au travers d'une résistance thermique : la conduction dans la paroi de la cuve de stockage, la conduction dans l'isolant, et les transferts avec l'air extérieur. Cette résistance globale se décompose donc en trois termes, directement dépendants des propriétés de l'enveloppe et du milieu extérieur :

$$R_{th,glob} = R_{th,cond\ paroi} + R_{th,cond\ is} + R_{th,ext} \quad (IV.9)$$

$$R_{th,cond\ paroi} = \frac{\ln(D_{ext}/D_{int})}{2\pi\lambda_{paroi}H_{lit}} \quad (IV.10)$$

$$R_{th,cond\ is} = \frac{\ln[(D_{ext} + 2ep_{is})/D_{ext}]}{2\pi\lambda_{is}H_{lit}} \quad (IV.11)$$

$$R_{th,ext} = \frac{1}{h_{ext}\pi(D_{ext} + 2ep_{is})H_{lit}} \quad (IV.12)$$

Le coefficient h_{ext} d'échange avec le milieu extérieur fait partie des paramètres d'entrée du modèle. En l'absence de convection forcée, une valeur entre 5 et 10 $W.m^{-2}.K^{-1}$ est couramment acceptée pour l'air. Afin d'évaluer l'influence de cette valeur, qui est considérée constante quelle que soit la température du stockage, plusieurs modélisations ont été réalisées en faisant varier ce paramètre. Le cas étudié est celui d'une charge sur le pilote de Bertin Technologies (installation décrite en partie IV.C) : la charge est choisie car des températures plus élevées y sont rencontrées, et maximisent donc l'écart de température entre le stockage et l'extérieur. Le pilote Bertin, de par sa taille, offre une grande surface d'échange pour un volume réduit, ce qui permet là aussi d'augmenter l'influence des pertes thermiques sur le comportement du stockage. La comparaison est réalisée sur le profil de température obtenu sur la hauteur du réservoir à un temps donné. Deux temps sont considérés ici : le premier est pris en milieu de charge, après 10 min de fonctionnement, et le second en fin de charge, après 18

min. Pour le premier profil, l'intégralité du gradient thermique est encore dans la cuve, et permettra donc d'estimer l'influence du coefficient d'échange h_{ext} sur la forme de ce gradient. En fin de charge, c'est l'influence des pertes sur le palier chaud qui peut être évaluée. Cinq valeurs différentes pour le coefficient d'échange avec l'extérieur ont été testées : 0,1 / 1 / 10 (valeur choisie pour le modèle) / 100 / 1000 $W.m^{-2}.K^{-1}$. Les résultats sont présentés dans la Figure 89, aux deux temps sélectionnés.

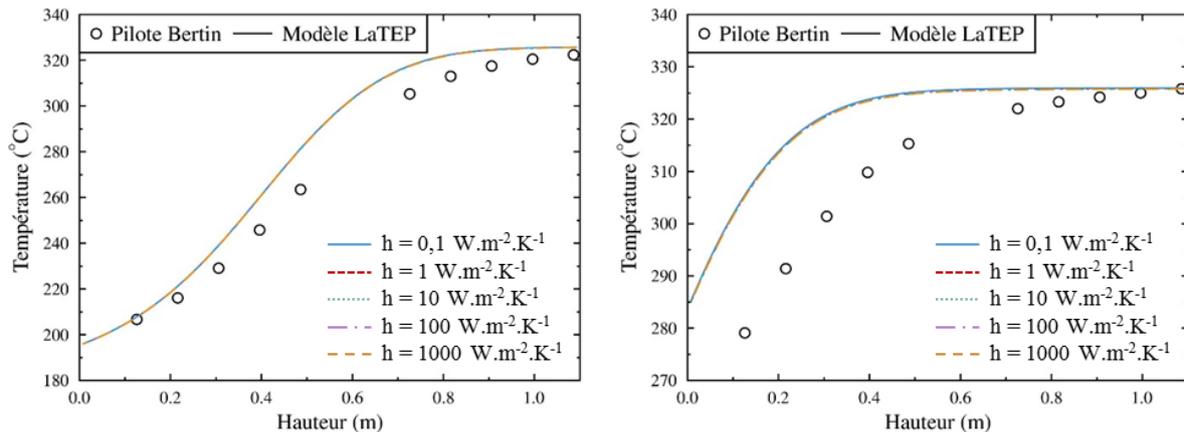


Figure 89 : Influence du coefficient d'échange avec l'extérieur h_{ext} sur les profils de température prédits par le modèle. À gauche, profil de température sur la hauteur du lit huile/solide après 10 min de charge ; à droite, profil de température sur la hauteur du lit huile/solide après 18 min de charge

Aucune variation n'est visible sur les profils de température, quelle que soit la valeur sélectionnée pour le coefficient d'échange extérieur. Ce résultat semble indiquer l'efficacité de l'isolation du pilote de stockage, qui prédomine sur les autres phénomènes impliqués dans les pertes thermiques. En effet, trois termes sont pris en compte dans le calcul de la résistance thermique globale : la résistance de la paroi, la résistance de l'isolant, et la résistance à l'échange avec l'extérieur. En utilisant les caractéristiques du pilote de Bertin Technologies, les valeurs suivantes sont obtenues pour ces trois résistances :

- $R_{th, cond\ paroi} = 5,7.10^{-5} K.W^{-1}$
- $R_{th, cond\ is} = 1,1 K.W^{-1}$
- $R_{th, ext} = 0,04 K.W^{-1}$ (avec un coefficient d'échange de $10 W.m^{-2}.K^{-1}$)

Ainsi, la résistance liée à l'isolant est effectivement la plus grande, minimisant ainsi l'effet des deux autres phénomènes de transfert, d'où l'absence de variation des profils avec les différents coefficients d'échange. Ce résultat permet de confirmer que ce paramètre aura peu d'influence sur les résultats du modèle développé, et que la valeur de $10 W.m^{-2}.K^{-1}$ sélectionnée initialement peut être conservée.

IV.A.3. Résolution

Les équations obtenues sont résolues à l'aide de la méthode des différences finies, en considérant des discrétisations décentrées pour les dérivées d'ordre 1 et centrées pour les dérivées d'ordre 2. La hauteur de stockage est divisée en N volumes de contrôle, dans lesquels hypothèse est faite que la température du fluide est uniforme. La température au pas de temps

t+1 et dans la maille « i » est ensuite calculée sur la base des températures dans cette maille au temps t, et des propriétés correspondantes.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_i^{t+1} - T_i^t}{\Delta t} \quad (\text{IV.15})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_i^t - T_{i-1}^t}{\Delta z} \quad (\text{IV.16})$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{T_{i+1}^t - 2T_i^t + T_{i-1}^t}{\Delta z^2} \quad (\text{IV.17})$$

IV.A.4. Architecture du programme sous l'environnement C++

Le modèle développé a été implémenté sous l'environnement C++, en cohérence avec des travaux précédents réalisés pendant la thèse de Sacha Rigal [161]. En effet, un premier modèle, destiné au stockage latent dans des matériaux encapsulés, avait été développé. L'une des forces du C++ étant sa modularité, les travaux présentés ici ont pour but d'ajouter une brique dédiée au stockage sensible thermocline dans l'architecture déjà existante. L'objectif à terme est de doter le LaTEP d'un outil polyvalent permettant d'évaluer les mérites de plusieurs technologies de stockage sur un même cas d'application.

L'architecture actuelle du modèle de stockage thermocline dual-media est présentée dans la Figure 90.

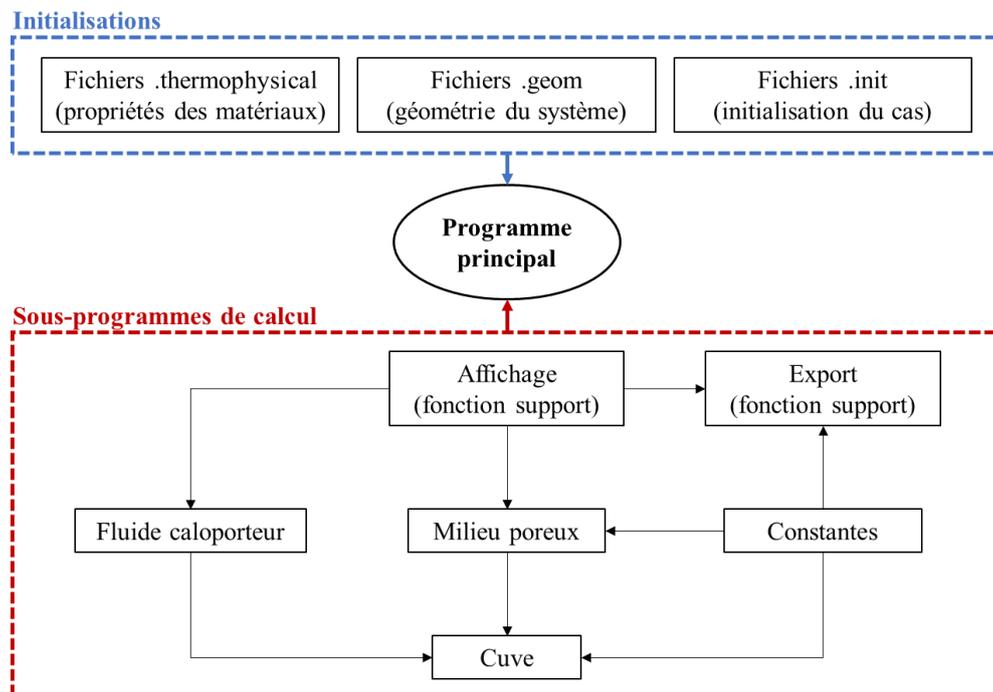


Figure 90 : Architecture schématique du modèle développé au LaTEP pour le stockage thermocline dual-media

La modularité du langage C++ permet de réaliser les calculs propres au milieu poreux et au fluide caloporteur dans deux sous-programmes dédiés, qui fournissent ensuite les données au bloc « Cuve », dans lequel les équations présentées au paragraphe IV.A.2 sont résolues. Le

nouveau profil de température obtenu est ensuite renvoyé au programme principal, dans lequel est implémentée la condition d'arrêt du calcul. Pour les charges ou décharges simples en temps, ce critère d'arrêt consiste en l'atteinte d'un temps total de fonctionnement défini par l'utilisateur. Pour les cyclages, c'est un nombre de cycles à effectuer. Dans ce dernier cas, l'alternance entre les conditions de charge et décharge est également gérée par le programme principal, qui détecte les fins de charge et décharge et met à jour débit et température d'entrée.

Le modèle développé contient également plusieurs fonctions « support », qui permettront l'affichage de certaines données d'entrée, à des fins de vérification du cas, ou l'export des profils de température obtenus et des énergies stockées et déstockées.

Le bloc « Initialisations » de la Figure 90 montre la répartition des données d'entrée dans plusieurs fichiers, qui alimentent le programme principal. Les premiers fichiers, « .thermophysical », sont dédiés aux propriétés des matériaux, aussi bien pour le fluide caloporteur que pour le matériau de remplissage et celui de l'enceinte. Les fichiers « .geom » renseignent sur la géométrie du stockage étudié, ainsi que sur la porosité du milieu solide et le diamètre des particules, et l'isolation thermique du réservoir. Enfin, le fichier .Init rassemble toutes les conditions d'opération du système, notamment le débit de fluide caloporteur et la température d'entrée.

IV.B. Validation du modèle sur les données de la littérature

L'étude bibliographique sur les modèles de stockage thermocline dual-media a permis de mettre en évidence l'utilisation quasi-exclusive d'un seul jeu de données expérimentales pour la validation des simulations. Il s'agit de la publication de Pacheco et al., rapportant un fonctionnement en décharge d'un réservoir de sels fondus et mélange de roches [19]. Cependant, d'autres jeux de données sont disponibles dans la littérature [64], [72], [90], même si certains souffrent de quelques imprécisions dues à des données d'entrée manquantes.

Le modèle développé au LaTEP a ainsi été validé sur trois dispositifs différents, permettant de confronter la simulation à plusieurs volumes de stockage et gammes de fonctionnement.

IV.B.1. Validation sur les données de Pacheco et al. [19]

Tel que précisé plus haut, les données publiées par Pacheco et al. en 2001 correspondent à une décharge d'une cuve de stockage contenant des sels fondus et un mélange de roches (quartzite) et de sable siliceux. Si la plupart des données géométriques sont disponibles dans la publication, certains paramètres d'entrée essentiels au modèle sont absents, notamment le débit utilisé et le diamètre des particules solides. Plusieurs auteurs ont réalisé des validations de leurs modèles respectifs sur les données de Pacheco et al., et aucun consensus ne semble exister sur ces paramètres manquants, tel que l'illustre le Tableau 66.

Tableau 66 : Paramètres utilisés par différents auteurs de la littérature pour la validation de leur modèle sur les données expérimentales de Pacheco et al. [19]

Paramètre	Yang et al. [99]	Van Lew et al. [77]	Bayón et al. [93]	Flueckiger et al. [100]	Fasquelle [73]
Débit (kg.s ⁻¹)	3,4	7,0	3,7	5,9	5,5
D _p (m)	0,091	0,015	-	0,015	0,019
ρ sels fondus (kg.m ⁻³)	1938 - 0,732 * [T(K)-200]	1733	1857	2090 - 0,636.T	-
C _p sels fondus (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1562	1550	1500	1520	-
ρ solide (kg.m ⁻³)	2500	2640	2690	2500	-
C _p solide (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	830	1050	840	830	-

Malgré les différences observées sur les paramètres d'entrée, des résultats cohérents sont obtenus par les différents modèles. J.E. Pacheco étant l'un des co-auteurs de la publication par Flueckiger et al. [100], ce sont les paramètres issus de ce papier qui ont été implémentés dans le modèle du LaTEP. Ces paramètres sont tous récapitulés dans le Tableau 67.

Tableau 67 : Paramètres d'entrée du modèle LaTEP pour la validation sur les données expérimentales de Pacheco et al. [19]

D_{int} (m)	3	Fluide caloporteur	NaNO ₃ , KNO ₃
H_{lit} (m)	5,2	ρ_f (kg.m⁻³)	2090 - 0,636.T
Débit (kg.s⁻¹)	5,9	C_{p,f} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	1520
Durée (h)	2	v_f (mm².s⁻¹)	10,881 - 0,0547.T + 9,822.10 ⁻⁵ .T ² - 5,856.10 ⁻⁸ .T ³
T_{froid} (°C)	290	Solide	Quartzite et sable
T_{chaud} (°C)	390	D_p (m)	0,015
		ε	0,22
		ρ_s (kg.m⁻³)	2500
		C_{p,s} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	830
		λ_s (W.m⁻¹.K⁻¹)	5

Dans un premier temps, une étude de sensibilité au maillage et au pas de temps a été réalisée. Trois pas de temps et trois pas d'espace sont comparés dans la Figure 91. Les données expérimentales sont également incluses sous forme de points afin de servir de référence. Les profils de température sur la hauteur du stockage sont représentés à différents temps au cours du processus de décharge.

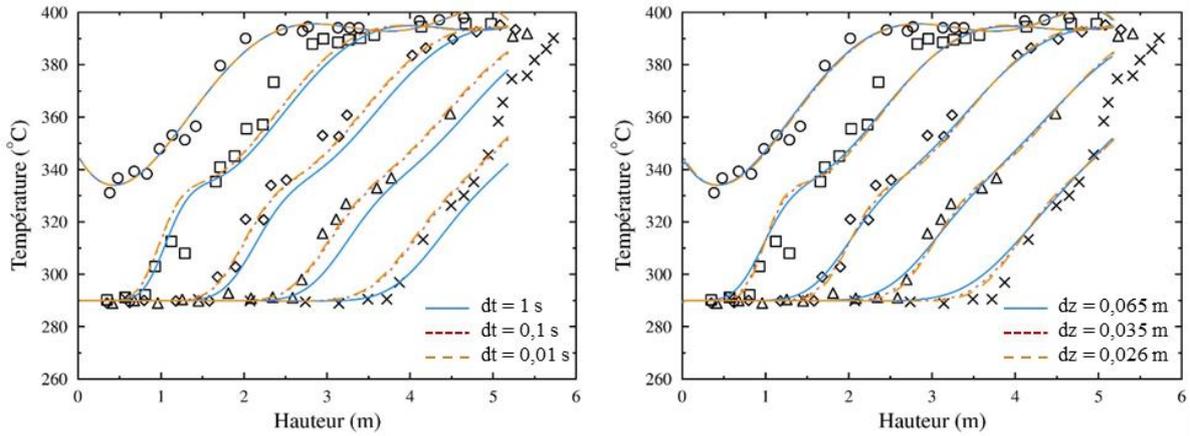


Figure 91 : Sensibilité des prédictions du modèle à la discrétisation – Application aux données issues de Pacheco et al. A gauche, influence du pas de temps ; à droite, influence du pas d'espace

L'influence du pas de temps sur les profils de température modélisés devient négligeable à partir de 0,1 s, et c'est donc cette valeur qui sera conservée par la suite pour les comparaisons avec le démonstrateur. Pour le pas d'espace, les valeurs testées correspondent respectivement à 80, 150 et 200 mailles. Dès 150 mailles, le modèle semble affranchi de l'influence du pas d'espace. Pour les données de Pacheco et al., une discrétisation de 0,1 s en temps et 150 mailles ($dx = 0,035$ m) en espace est donc adoptée.

La validation du modèle se fait sur les profils de température obtenus à différents temps et tracés sur la hauteur du stockage. L'accord doit donc se vérifier à la fois sur l'allure des courbes et sur l'avancée du profil de température au cours du temps. L'état initial du stockage avant la décharge n'étant pas précisé, le premier pas de temps expérimental est utilisé comme initialisation du modèle. Les données expérimentales sont issues de la publication de Flueckiger et al. [100]. La comparaison est présentée dans la Figure 92.

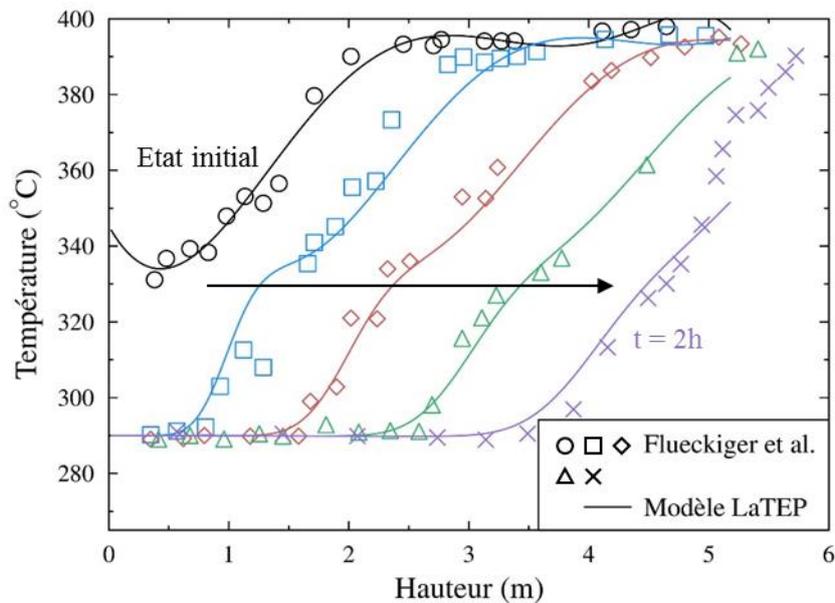


Figure 92 : Validation du modèle LaTEP sur les données expérimentales du démonstrateur de Pacheco et al. [19] – Données issues de la publication de Flueckiger et al. [100]

Chaque courbe présentée dans la Figure 92 correspond à l'état du lit sels fondus/solide à un instant donné au cours de la décharge, sur toute sa hauteur. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de la température dans le lit au cours du temps, et notamment le déplacement du gradient thermique. Le modèle parvient à représenter correctement les profils expérimentaux, aussi bien sur leur forme que sur leur développement dans le temps. Le modèle semble également conserver les « déformations » initialement présentes, et correctement représenter leur atténuation au cours de l'avancée du gradient thermique dans le stockage. Sur le dernier temps, après deux heures de décharge, un décalage apparaît cependant entre les points expérimentaux et le profil numérique, en partie haute du stockage : le démonstrateur est toujours à la température haute en sortie, alors que le modèle prédit une température de l'ordre de 350°C. Cet écart pourrait s'expliquer par les incertitudes sur les mesures expérimentales, une certaine dispersion des données étant visible pour tous les profils, et notamment en partie haute du stockage, au-dessus du lit de solide ($z > 5,2$ m).

Dans leur publication, Pacheco et al. communiquent également l'énergie déstockée lors de l'essai présenté, 2,44 MWh. Cette valeur peut être comparée aux prédictions du modèle LaTEP. Sur la décharge modélisée, l'énergie extraite du stockage atteint 1,75 MWh : ce résultat est donc inférieur de 30% à l'expérimental, et met en évidence les limitations de la modélisation du lit de solide seul. En effet, pour le modèle LaTEP, seule la hauteur de solide a été considérée, soit 5,2 m. Or le réservoir a une hauteur totale de 6,1 m, et donc des capacités de stockage supplémentaires, qui ne sont pas prises en compte dans le modèle. Entre 290 et 390°C, l'énergie maximale pouvant être stockée dans le lit sels fondus/solide est de 2,3 MWh, en accord avec le dimensionnement du système donné par les auteurs : il est donc impossible de déstocker plus que ces 2,3 MWh en considérant uniquement le lit de particules. Par contre, en faisant l'hypothèse qu'une hauteur de sels fondus existe au-dessus du milieu poreux, soit $6,1 - 5,2 = 0,9$ m, il est possible d'atteindre une capacité totale de 2,8 MWh, donc supérieure à la valeur de 2,44 MWh obtenue par Pacheco et al.

Malgré l'écart sur les énergies déstockées, l'accord obtenu sur les profils de température dans le lit de solide constitue une première validation du modèle, sur un stockage à échelle démonstrateur. Cette validation souligne néanmoins l'influence de zones autres que le lit de solide en lui-même, qui peuvent constituer des capacités de stockage complémentaires non négligeables.

IV.B.2. Subsystem Research Experiments (SRE – projet Solar One)

Dans le cadre d'une pré-étude réalisée pour le projet Solar One, un stockage thermocline a été construit et testé, notamment afin de valider les choix de design effectués, et les matériaux de stockage sélectionnés. Ce système est d'une taille plus réduite que le prototype construit dans la seconde phase de ce projet, mais correspond néanmoins à un volume de 100 m³. De plus, de nombreux tests sur ce système ont été publiés, contrairement au cas du démonstrateur Solar One. La combinaison de matériaux utilisée est la même, soit de l'huile Caloria® HT43 et un mélange de roches et sable.

Parmi un grand nombre de données expérimentales publiées, trois tests, une charge et deux décharges, ont été choisis pour la validation du modèle. La première décharge, correspondant

au Test 32, se présente sous la forme d'une évolution très « propre » des profils de température au cours du temps, le gradient thermique obtenu étant très fin. Pour les deux autres essais, les données expérimentales sont intéressantes de par la présence d'irrégularités sur le profil de température initial, qui vont se propager et s'effacer au cours du processus. Le but sera donc d'évaluer la capacité du modèle à gérer ces perturbations et à retranscrire leur évolution dans le temps.

La validation est cependant soumise à l'obtention du débit d'huile utilisé lors des tests, qui n'est pas mentionné par les auteurs. Seules des données sur les puissances de charge et décharge sont disponibles, et permettent de calculer un ordre de grandeur du débit de fluide, en se basant sur la relation suivante :

$$\dot{m} = \frac{\text{Puissance (W)}}{\int_{T_{\text{entrée}}}^{T_{\text{sortie}}} C_p(T) dT} \quad (\text{IV.18})$$

Hypothèse est faite que les températures en entrée et sortie correspondent respectivement aux températures haute et basse du stockage pour la charge, et aux températures basse et haute pour la décharge. Cependant, la valeur obtenue à l'aide de cette hypothèse conduit à une sous-estimation du débit, l'écart de température entre l'entrée et la sortie se réduisant lorsque le gradient thermique est extrait du stockage, ce qui n'est pas pris en compte dans le calcul. Une correction pourra donc être nécessaire afin d'assurer la cohérence en temps entre le modèle et les différents essais.

Les paramètres d'entrée du modèle LaTEP tels que la géométrie du stockage et les propriétés des matériaux sont communs aux trois essais, et rassemblés dans le Tableau 68.

Tableau 68 : Paramètres d'entrée du modèle communs aux trois validations sur les essais SRE

D_{int} (m)	3,2	Fluide caloporteur	Caloria® HT43
H_{lit} (m)	12,5	ρ_f (kg.m⁻³)	- 0,7.T + 870,3
Solide	Roches et sable	C_{p,f} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	3,49.T + 1815,3
D_p (m)	0,025	v_f (mm².s⁻¹)	24911.T ^{-1,834}
ρ_s (kg.m⁻³)	2656	ε	0,25
C_{p,s} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	995	Pas d'espace (m)	0,025 (500 mailles)
λ_s (W.m⁻¹.K⁻¹)	5	Pas de temps (s)	1

Pour chaque essai, le débit de circulation a été recalculé à partir de la puissance donnée par les auteurs, des températures de charge et décharge et de l'expression de la chaleur spécifique en fonction de la température. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 69.

Tableau 69 : Conditions de fonctionnement de chaque test SRE utilisé pour la validation du modèle LaTEP

Paramètre	Test 32	Test 35	Test 36
Puissance (MW)	1,3	0,6	0,6
T _{froid} (°C)	218	190	218
T _{chaud} (°C)	302	302	302
Débit (kg.s ⁻¹)	5,7	2,0	2,6
Durée théorique (h)	4,7	7,2	5,2
Durée données (h)	4,2	7,6	4,6

Une distinction est faite dans le Tableau 69 entre la durée théorique des essais, donnée par Hallet et Gervais, et la durée recalculée à partir des temps auxquels ont été relevées les températures, qui correspond au temps écoulé entre le premier profil expérimental et le dernier. Ce sont ces derniers temps qui ont été intégrés dans le modèle. L'état initial n'étant pas connu pour les tests présentés, le premier profil expérimental est utilisé comme point de départ pour la modélisation.

La comparaison expérimental/numérique pour le Test 32 est présentée dans la Figure 93. Le modèle est évalué à la fois sur la cohérence des profils de température, dans leur forme et leur avancée dans la cuve, et sur la puissance extraite du stockage, en lien avec la valeur donnée par les auteurs, et utilisée pour calculer le débit de circulation.

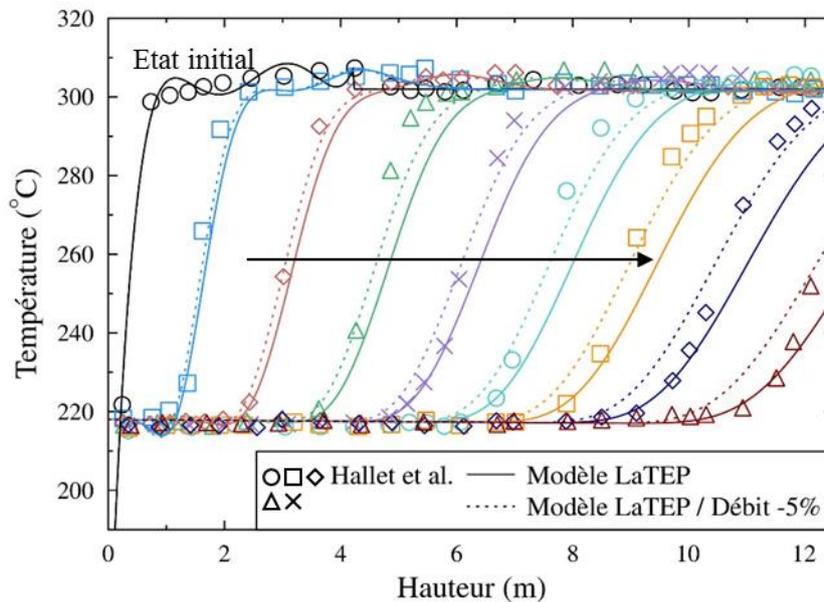


Figure 93 : Validation du modèle LaTEP sur les données expérimentales du stockage SRE – Décharge, Test 32 [64]

Les prédictions du modèle sont cohérentes vis-à-vis des données expérimentales, notamment sur les premiers temps de la décharge (profils les plus à gauche dans la figure). Au cours du temps, le modèle se décale, l'avancée des profils numériques étant plus rapide que dans le démonstrateur. Une réduction du débit de circulation de 5% permet d'améliorer l'accord sur les derniers instants de la décharge, sans dégrader la cohérence sur les premiers profils. La méthode employée pour calculer le débit devrait pourtant conduire à une sous-estimation, car le calcul

considère un écart $T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}}$ constant le long de la décharge, alors que cet écart se réduit au cours du temps. La correction à réaliser reste néanmoins relativement faible, et pourrait être attribuée aux incertitudes de mesure liées au dispositif expérimental.

En ce qui concerne l'énergie déstockée pendant la décharge, des valeurs de 1,22 et 1,19 MW sont obtenues, avec respectivement le débit calculé et le débit corrigé de 5%. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que la valeur de 1,3 MW donnée par les auteurs, et confirment la capacité du modèle à prédire le comportement et les performances d'une cuve de stockage, pour un fonctionnement « propre ».

La comparaison pour un processus de charge, le Test 35, est présentée dans la Figure 95. L'état initial est pris sur le deuxième profil expérimental. En effet, très peu de variations de la température sont visibles entre les temps t_1 et t_2 expérimentaux, comme le montre la Figure 94, issue du rapport de Hallet et Gervais [64]. Ceci peut provenir d'une phase transitoire, le débit n'ayant pas encore atteint sa valeur nominale au début de la charge. Au temps t_2 , supposition est faite que le régime permanent a été atteint.

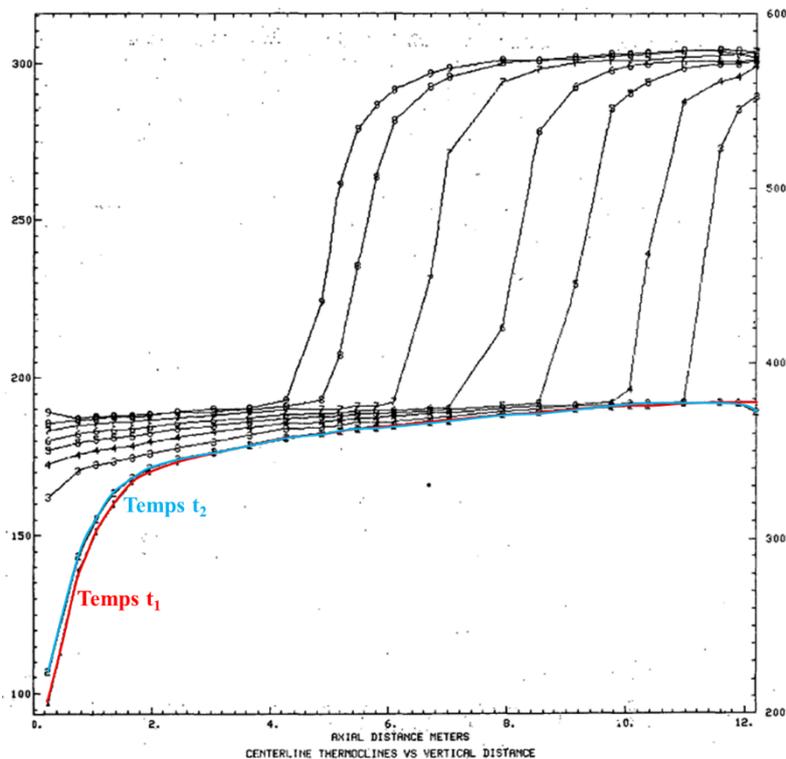


Figure 94 : Profils de température expérimentaux du stockage SRE – Test 35 [64]

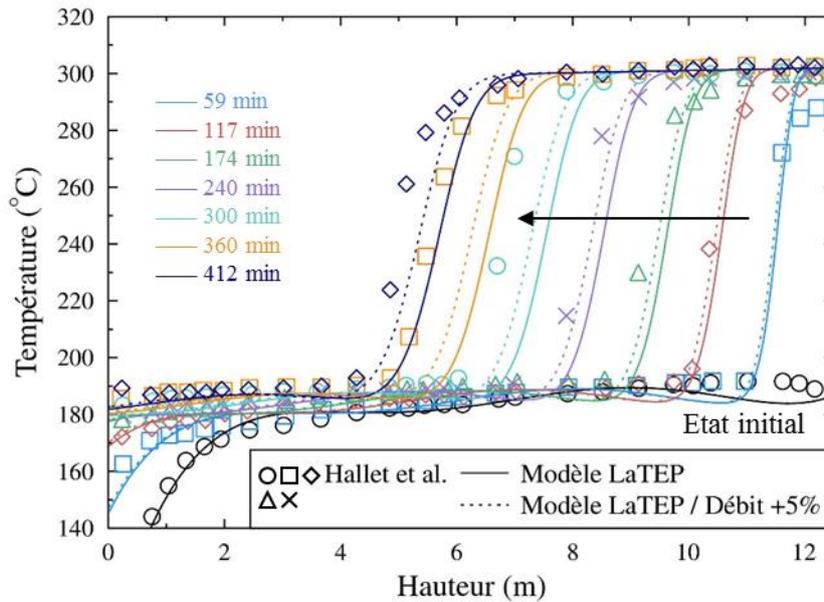


Figure 95 : Validation du modèle LaTEP sur les données expérimentales du stockage SRE – Charge, Test 35 [64]

La validation du modèle est de nouveau réalisée à la fois sur la cohérence des profils de température, et sur la puissance de charge. Comme pour la décharge, une correction du débit de fluide caloporteur permet d'améliorer l'accord entre les profils expérimentaux et numériques. De nets décalages restent néanmoins visibles, sur les trois derniers temps, et semblent liés à des variations du débit expérimental : en effet, le même pas de temps de mesure est conservé, soit environ 60 min, mais des écarts plus ou moins larges apparaissent entre les profils de température. Le modèle fonctionnant à débit constant, les prédictions sont logiquement dégradées sur ces derniers profils. Sans accès aux conditions de fonctionnement pendant l'essai, la comparaison avec le modèle doit se limiter aux premiers pas de temps, pour lesquels le débit semble constant. Sur ces profils, le modèle prédit correctement l'avancée du gradient thermique dans la cuve. Cependant, en partie haute du stockage, il existe un décalage entre les données numériques et expérimentales. Ces dernières n'atteignent la température de charge, 302°C, que sur le troisième pas de temps, soit après 174 min de charge. Cet écart semble indiquer la présence d'un volume « tampon » en amont du stockage, qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

La puissance de charge est évaluée à 0,64 MW, sans correction du débit, et est donc cohérente avec celle de 0,6 MW donnée par Hallet et Gervais [64]. Cet accord malgré le décalage observé sur les derniers profils vient du fait que le modèle prédit correctement la variation de la température de sortie, notamment sur les premiers temps de la charge. Comme c'est l'écart entre la température d'entrée et la sortie qui est utilisé pour calculer la puissance, il est cohérent que les prédictions du modèle soient du même ordre de grandeur que l'expérimental.

La dernière validation est réalisée sur le Test 36, et est présentée dans la Figure 96. Il s'agit d'une décharge réalisée après une charge à 50% de la cuve, et une période de standby de 1 heure. Ce temps de stagnation a conduit à une dégradation de la température en partie basse du stockage, qui est tombée en dessous de la température de décharge de 218°C. La décharge étant réalisée par le bas du stockage, cette zone de fluide plus froid (température d'environ 200°C)

va être transportée sur la hauteur de la cuve, et progressivement absorbée par remélange du fait de la convection naturelle. Sur le dernier profil expérimental à 276 min, cette zone a complètement disparu, et tout le bas du stockage est à la température de décharge, soit 218°C.

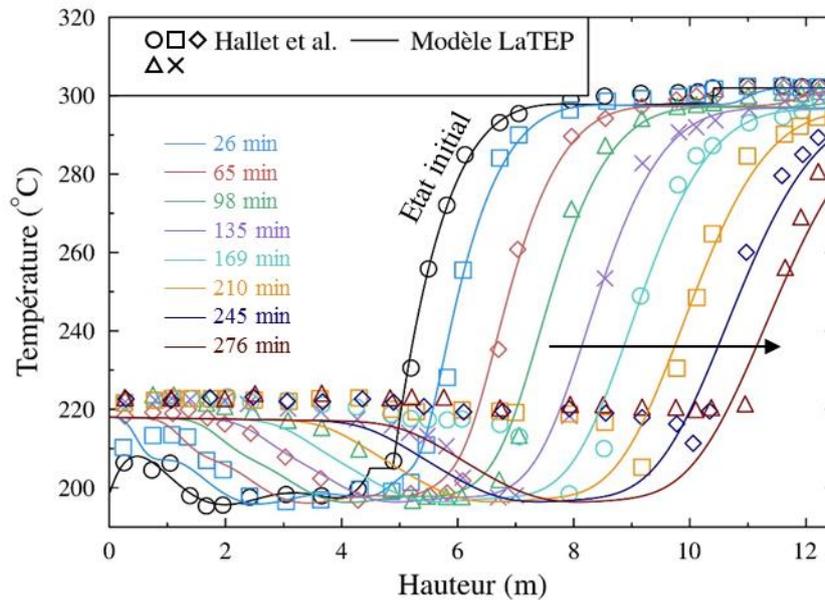


Figure 96 : Validation du modèle LaTEP sur les données expérimentales du stockage SRE – Décharge, Test 36 [64]

La comparaison du modèle aux données expérimentales permet de mettre en évidence que la dissolution de cette zone de fluide froid n'est pas correctement représentée par le code, qui « transporte » l'irrégularité initiale sur chaque profil. Cette limitation du modèle a déjà été identifiée par T. Esence dans son travail de thèse, et est attribuée à l'absence de la convection naturelle dans les équations [90]. En effet, la présence d'une zone à 200°C au-dessus d'une zone à 218°C est contraire à la stratification naturelle, et devrait donc donner lieu à des mouvements convectifs localisés jusqu'au retour à un état stable.

En partie haute du stockage, le modèle prédit correctement la forme et l'avancée des profils de température, sans correction du débit. La puissance de décharge est de 0,55 MW, donc du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale de 0,6 MW.

La validation du modèle développé au LaTEP sur trois tests conduits sur un démonstrateur de 100 m³ a permis d'une part de vérifier la cohérence des prédictions numériques, aussi bien sur des processus de charge que de décharge, et d'autre part de mettre en évidence certaines limitations. En effet, le modèle n'intégrant pas le phénomène de convection naturelle, il n'est pas capable de prendre en charge une zone de fluide plus froid dans le stockage, et sa dissolution par remélange. Il s'agit cependant de conditions exceptionnelles, qui sont généralement évitées par les opérateurs pour ne pas dégrader les performances du stockage.

Une seconde limite vient du fait que le modèle est centré exclusivement sur le lit de solide, et ne peut donc reproduire l'effet « retard » causé par la présence d'un volume tampon en amont du milieu poreux, ce qui peut donner lieu à un décalage sur les premiers temps. Le modèle prédit néanmoins correctement la forme et l'avancée des profils de température pour des

conditions de fonctionnement « propres », et les ordres de grandeur des puissances de charge et décharge sont respectés.

Les deux stockages étudiés jusqu'à maintenant correspondent à des installations de grand volume, pour lesquelles les pertes thermiques vers l'extérieur ont peu d'impact sur le comportement moyen du système. De plus, pour l'instant, seules des « étapes » isolées, charge ou décharge, ont été considérées, négligeant le fonctionnement en cyclage du système. Afin de combler ce manque, le modèle développé au LaTEP va maintenant être comparé à des données de cyclage générées sur une cuve de plus petite taille, STONE, pilote de stockage de 2,35 m³ développé par le CEA Grenoble.

IV.B.3. STONE (installation CEA Grenoble)

Le pilote développé au CEA Grenoble a fait l'objet de plusieurs publications, et d'une étude approfondie au cours de la thèse de T. Esence, et de nombreuses données expérimentales sont donc disponibles dans la littérature [70], [76], [90]. L'objectif est ici de valider le modèle développé au LaTEP sur des essais de cyclage : les cycles réalisés se composent d'enchaînements de périodes de charge et décharge, sans standby, le passage d'une étape à la suivante étant conditionné par la température dans le lit de stockage. En effet, la charge est stoppée lorsqu'une certaine « température de fin de charge » est atteinte sur le niveau de mesure le plus bas (hauteur = 12 cm), alors que la décharge s'arrête pour une « température de fin de décharge » donnée sur le niveau le plus haut (hauteur = 2,87 m). Ainsi, contrairement aux validations précédentes pour lesquelles l'accord expérimental/numérique était évalué sur la cohérence en temps, ici la comparaison portera sur les profils de température en fin de charge et fin de décharge, et sur leur stabilisation au cours des cycles. Les différents paramètres liés au fonctionnement en cyclage sont illustrés dans la Figure 97, sur un jeu de données expérimentales extrait de la thèse de T. Esence [90].

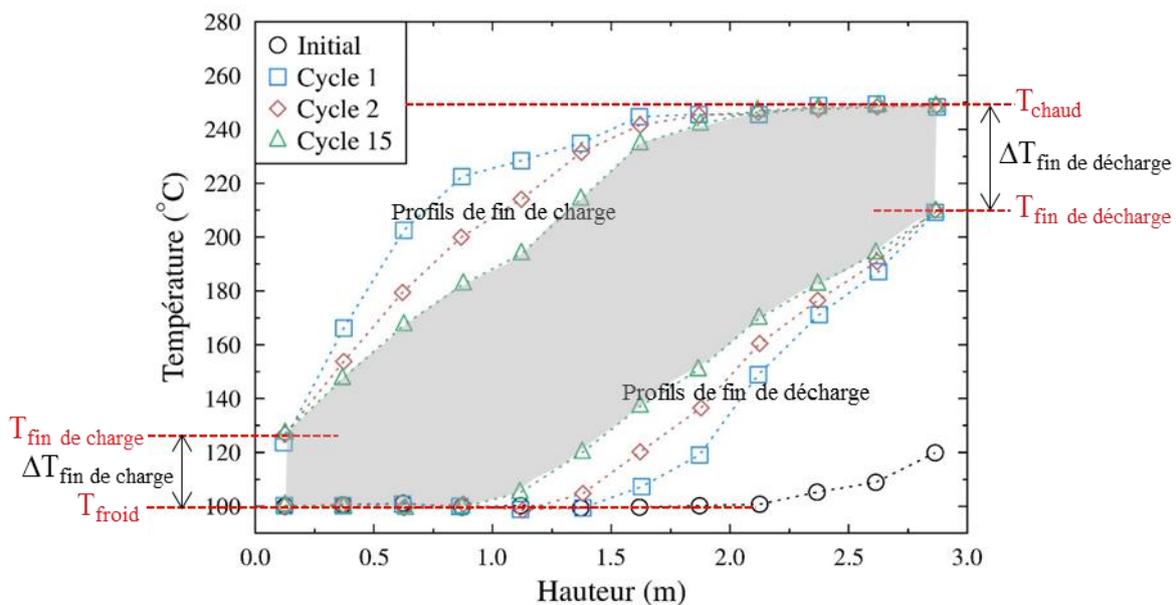


Figure 97 : Profils de température obtenus sur la hauteur du stockage pour un fonctionnement en cyclage, et conditions de fonctionnement – Données expérimentale issues de [90]

En complément des conditions de fonctionnement, une visualisation graphique du taux d'utilisation est présentée dans la Figure 97. Ce paramètre caractérise le volume utile au stockage, par opposition au volume total disponible, et correspond à l'espace compris entre les profils de fin de charge et de décharge. Une valeur élevée, donc des profils de fin de charge et de décharge éloignés, est souhaitable afin d'optimiser l'utilisation de la cuve de stockage. La formule, présentée au chapitre I, est rappelée ci-après :

$$Taux\ d'utilisation\ (TU) = \frac{\int_0^{H_{lit}} T_{fin\ de\ charge} dz - \int_0^{H_{lit}} T_{fin\ de\ décharge} dz}{(T_{chaud} - T_{froid})H_{lit}} \quad (IV.19)$$

Une évolution des profils de fin de charge et de fin de décharge est visible au cours des cycles dans la Figure 97. Après un certain nombre de cycles, ces profils de température n'évoluent plus, et le stockage est alors considéré stabilisé.

Deux cycles réalisés sur STONE ont été sélectionnés, correspondant à des conditions de fin de charge et de décharge différentes. Le premier est un cycle « intermédiaire », représentatif des seuils qui pourraient être rencontrés pour un stockage associé à une centrale solaire, soit une température de fin de charge de 127°C ($\Delta T_{fin\ de\ charge}$ de 27°C) et une fin de décharge à 210°C ($\Delta T_{fin\ de\ décharge}$ de 40°C). Le second, le cycle « long », est dit « moins contraint » car les écarts de température tolérés en sortie sont plus élevés, et laisse donc plus de « liberté » de fonctionnement au système. Ceci donne lieu à des charges et décharges plus longues, mais aussi à une stabilisation des profils de température plus rapide.

Les paramètres d'entrée du modèle sont rassemblés dans le Tableau 70.

Tableau 70 : Paramètres d'entrée du modèle pour la validation sur l'installation STONE

D_{int} (m)	1	Fluide caloporteur	Therminol® 66
H_{lit} (m)	3	ρ_f (kg.m⁻³)	- 0,000321.T ² - 0,614254.T + 1020,62
Solide	Roches et sable	C_{p,f} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	8,970785.10 ⁻⁴ .T ² + 3,313.T + 1496,005
D_p (m)	0,03	v_f (mm².s⁻¹)	exp [586,375/(T+62,5) - 2,2809]
ρ_s (kg.m⁻³)	2500	ϵ	0,27
C_{p,s} (J.kg⁻¹.K⁻¹)	900	Pas d'espace (m)	0,0375 (80 mailles)
λ_s (W.m⁻¹.K⁻¹)	2	Pas de temps (s)	0,1

Les conditions de fonctionnement pour chacun des cycles étudiés sont présentées dans le Tableau 71.

Tableau 71 : Conditions opératoires pour les deux jeux de données expérimentales utilisés pour la validation du modèle

Paramètre	Cycle intermédiaire	Cycle long
Débit de charge (kg.s^{-1})	0,235	0,235
Débit de décharge (kg.s^{-1})	0,266	0,266
T_{froid} ($^{\circ}\text{C}$)	100	100
T_{chaud} ($^{\circ}\text{C}$)	250	250
$T_{\text{fin de charge}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	127	160
$T_{\text{fin de décharge}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	209,5	170,5
Nombre de cycles	15	5

La comparaison du modèle aux données expérimentales pour le cycle « intermédiaire » est présentée dans la Figure 98. Les données expérimentales sont extraites du manuscrit de thèse de T. Esence, figure 139, pour l'état initial (réservoir vide, essentiellement à la température de décharge), et les cycles 1, 2 et 15. Des valeurs sont également disponibles pour les énergies de charge et décharge, les durées de chaque étape et le taux d'utilisation, et pourront donc compléter la validation du modèle.

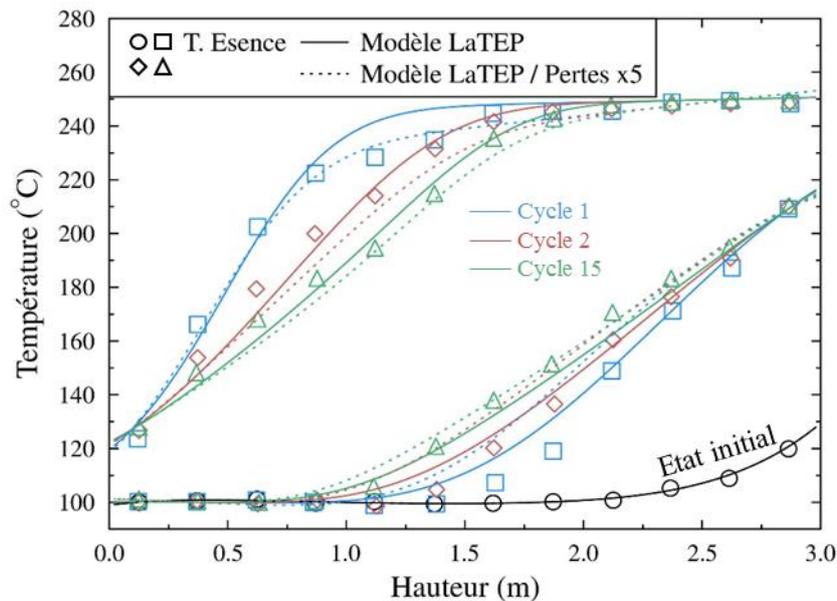


Figure 98 : Validation du modèle LaTEP sur les données expérimentales de STONE – Cycle intermédiaire

Le modèle développé au LaTEP prédit correctement l'évolution des profils de température au cours des cycles, les courbes de fin de charge et décharge se rapprochant l'une de l'autre jusqu'à atteindre un état stabilisé (cycle 15). L'état stabilisé numérique est cohérent avec les données expérimentales, avec des écarts entre les températures expérimentales et modélisées inférieurs à 5%. Le modèle est par contre moins performant sur la première charge du cycle, un large écart étant visible entre 0,75 et 1,75 m. Ce décalage provient notamment d'une sous-estimation des pertes thermiques vers l'extérieur : en effet, lorsque ces pertes sont artificiellement augmentées d'un facteur 5, l'accord expérimental/numérique est amélioré sur la charge. Les prédictions du

modèle sont cependant dégradées sur la décharge, preuve que la modélisation des pertes thermiques est trop simplifiée par rapport à la réalité.

Les performances du stockage sur ce cyclage ont été extraites de la thèse de T. Esence, pour l'état stabilisé. Les valeurs obtenues sont comparées aux résultats fournis par le modèle dans le Tableau 72.

Tableau 72 : Comparaison expérimental/numérique des performances du stockage sur un cycle intermédiaire

Paramètre	T. Esence	Modèle LaTEP	Écart (%)
Énergie de charge (kWh)	126,0	100,0	20,7
Énergie de décharge (kWh)	111,9	94,1	15,9
Temps de charge (min)	104,6	83,1	20,5
Temps de décharge (min)	82,3	72,2	12,3
Taux d'utilisation	48,5	47,1	2,8

Le modèle développé au LaTEP est plus rapide que l'expérimental : ce décalage en temps conduit naturellement à un décalage sur les énergies de charge et décharge, qui sont inférieures pour le modèle, avec des écarts jusqu'à 20%. Les résultats numériques restent cependant cohérents, la charge demandant plus d'énergie et de temps que la décharge. Les taux d'utilisation expérimental et numérique sont quant à eux très proches, avec seulement 3% d'écart, confirmant l'accord sur les profils de température stabilisés. Ainsi, le cycle étant contrôlé sur des conditions de température et non de temps, il est possible d'obtenir une prédiction cohérente des profils de température, mais des valeurs sous-estimées des énergies et des temps. Ce décalage peut notamment être dû à des capacités de stockage non implémentées dans le modèle, par exemple la paroi du réservoir, ou les volumes de fonds bombés encadrant le lit de solide, qui sont autant de zones à charger et décharger.

La validation du modèle sur le cycle « long » est présentée dans la Figure 99. Ici, seuls les profils stabilisés étaient disponibles dans le manuscrit de T. Esence. L'état initial est un réservoir « plein », donc à température haute sur la majorité de sa hauteur.

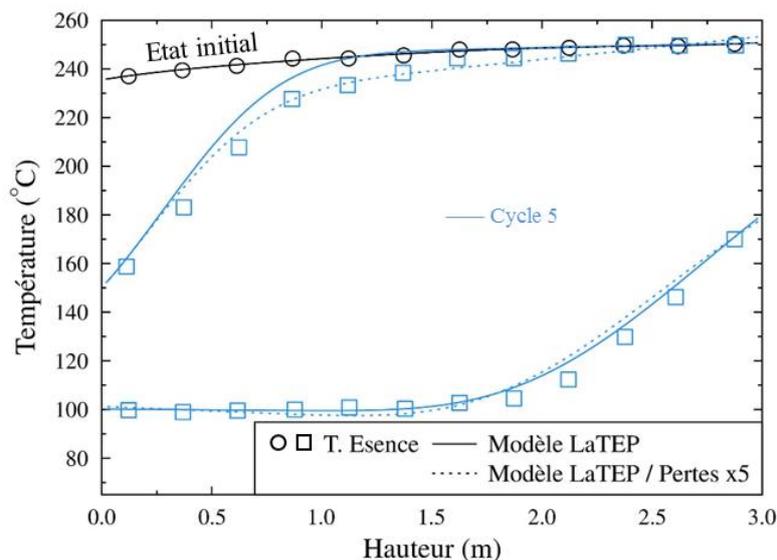


Figure 99 : Validation du modèle LaTEP sur les données expérimentales de STONE – Cycle long

Comme pour le cycle « intermédiaire », le modèle prédit correctement les profils de température stabilisés, mais un écart est visible sur la charge. Une augmentation des pertes thermiques d'un facteur 5 permet de résorber ce décalage, confirmant que l'influence de ce phénomène est sous-estimée par le modèle. Ceci est d'autant plus vrai sur ce cycle « long », pour lequel les temps de charge et décharge sont allongés du fait de contraintes de fin de charge et de décharge plus faibles. En ce qui concerne les performances du cycle, le taux d'utilisation atteint par l'expérimental est de 78,7%, contre 77,8% pour le modèle.

Ainsi, malgré une sous-estimation des pertes thermiques, le modèle LaTEP parvient à prédire correctement les profils de température stabilisés de l'installation STONE, et leur évolution vers cet état stable.

IV.B.4. Validation du modèle LaTEP sur les données de la littérature - Bilan

Le modèle de stockage thermocline dual-media développé a pu être validé sur trois installations expérimentales reportées dans la littérature. Malgré des incertitudes sur certains des paramètres d'entrée du modèle, les profils de température numériques sont en accord avec les données expérimentales et prédisent correctement le comportement thermique de ces systèmes. Certaines limitations ont cependant été mises en évidence sur ces validations. D'une part, le modèle est centré sur le lit de solide, et ne peut donc reproduire l'effet retard dû à la présence de capacités de stockage supplémentaires, comme par exemple une hauteur liquide en amont du milieu poreux. D'autre part, le modèle n'intègre pas de composante liée à la convection naturelle, et sera donc décalé si la stratification naturelle n'est pas respectée dans la cuve. Enfin, sur des installations de volume réduit, une sous-estimation des pertes thermiques vers l'extérieur est visible, et peut être source de décalage, notamment sur les profils de température en charge.

IV.C. Pilote de stockage thermocline dual-media développé par Bertin Technologies

Avant de détailler les validations réalisées grâce aux données fournies par Bertin Technologies, cette partie a pour but de présenter l'installation pilote construite, et les principales études qui ont pu être menées sur ce système.

IV.C.1. Design de l'installation

L'un des objectifs du pilote de stockage imaginé et construit par Bertin Technologies était de prendre en main la technologie thermocline dual-media, et donc d'être capable de tester plusieurs logiques de fonctionnement afin d'évaluer la réponse du système à ces différentes sollicitations. Le système est donc associé à des organes de chauffe (chaudière gaz) et de refroidissement (aéro-refroidisseur) permettant un contrôle complet des paramètres de fonctionnement.

Une vue d'ensemble du pilote est présentée dans la Figure 100.



Figure 100 : Pilote de stockage thermocline dual-media développé par Bertin Technologies (site de Tarnos)

Le réservoir de stockage en lui-même est constitué de deux viroles en acier P265GH maintenues par des brides et entourées de deux fonds bombés, dans lesquels sont installés les distributeurs. Afin de limiter les pertes thermiques vers l'extérieur, une épaisseur de laine de roche de 16 cm a été ajoutée autour des viroles et des brides.

Pour ce réservoir, une simple granulométrie du matériau solide a été choisie, afin notamment de simplifier le remplissage du système. Cette matrice solide est soutenue dans le stockage à l'aide d'une grille de support, placée quelques dizaines de centimètres au-dessus du distributeur bas. Cet espace laisse la place à une zone entièrement fluide, qui permet une homogénéisation de la distribution de l'huile avant son entrée dans le lit de solide. La même configuration est présente en partie haute du stockage, une zone uniquement fluide s'intercalant entre le haut du lit solide et le distributeur.

En termes d'instrumentation, des mesures de température axiales et radiales ont été mises en place, avec des thermocouples de type K d'une précision évaluée à $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$. Leurs positions respectives sont présentées dans la Figure 101, avec sur l'axe vertical les sondes TR001 à TR010. La mesure TR001 se situe à l'extrémité haute du lit huile/solide, alors que la mesure TR010 correspond à la limite basse du lit de particules.

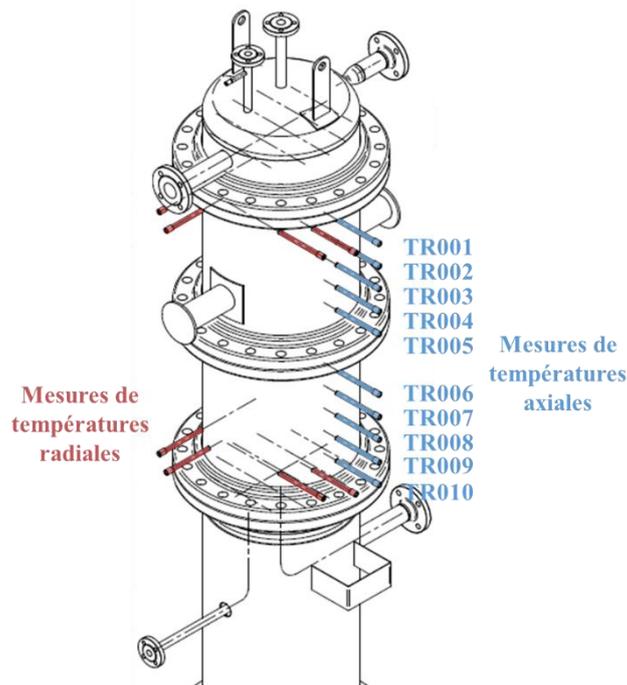


Figure 101 : Implantation des thermocouples dans la cuve de stockage de l'installation de Bertin Technologies

Les débits en phase de charge et de décharge sont quant à eux mesurés avec une précision d'environ 0,04%, à l'aide de débitmètres à orifice. La gamme de débit atteignable sur l'installation est comprise entre 0,4 et 1,5 m³.h⁻¹. Le fonctionnement du système est illustré dans la Figure 102, qui met en évidence les deux circuits propres aux phases de charge et de décharge. Sur chaque circuit, des mesures de température en entrée et sortie de la cuve sont réalisées, quelques mètres de canalisations séparant ces capteurs de l'entrée du réservoir. Lors du fonctionnement du pilote en cyclage, une alternance de charges et décharges est utilisée, une phase transitoire, dite de « pré-décharge », prenant place avant le début de la décharge : le réservoir de stockage est by-passé le temps de préchauffer les canalisations du circuit, afin d'éviter le transport d'une zone de fluide froid dans le système.

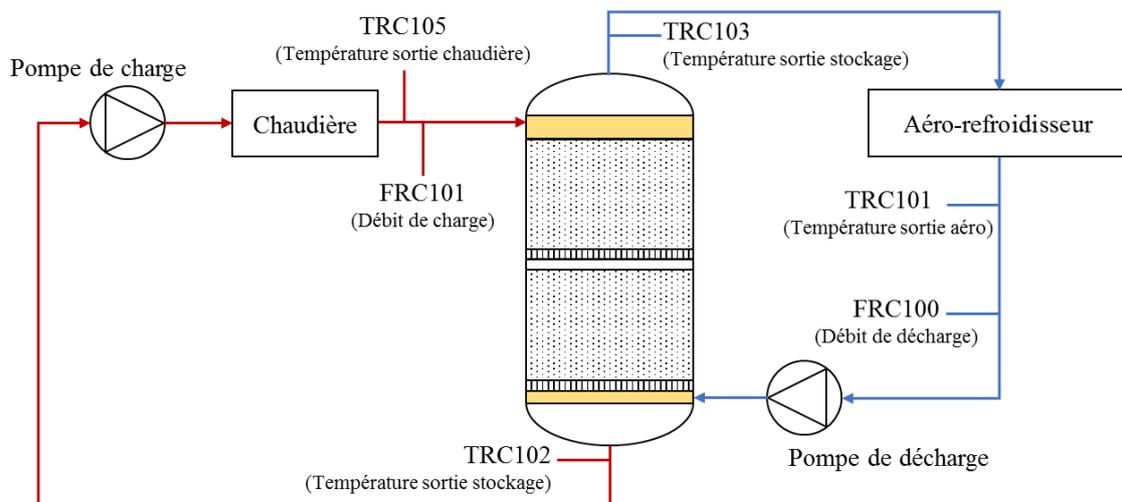


Figure 102 : Schéma de fonctionnement du pilote de stockage thermocline dual-media de Bertin Technologies

Les matériaux utilisés pour ce pilote ont été définis à l'aide des tests de vieillissement et de compatibilité réalisés au laboratoire LaTEP et présentés dans les chapitres précédents. Dans un premier temps, une combinaison de l'huile Jarytherm® DBT avec des billes d'acier de 7 mm de diamètre a été testée, avant de remplacer l'acier par des billes de verre soda-lime de même diamètre. Lors du remplacement du solide, l'huile initialement chargée dans le système a été conservée et seul un ajout a été réalisé afin de compléter les pertes observées, notamment lors du démarrage de l'installation.

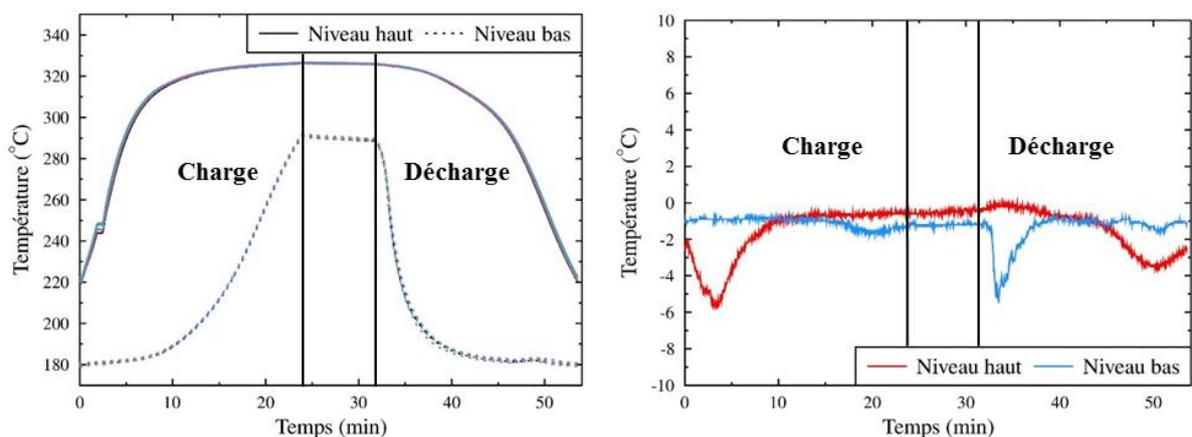
IV.C.2. Comportement du pilote de stockage thermocline

Les données expérimentales obtenues par Bertin Technologies sur certaines campagnes d'essai ont été communiquées au LaTEP, et ce paragraphe a pour but de résumer le comportement qui a pu être observé lors du fonctionnement du pilote.

Comportement monodimensionnel du pilote de stockage

En complément des 10 thermocouples placés sur l'axe vertical de la cuve de stockage, des mesures de températures radiales sont réalisées sur les niveaux haut et bas, avec 4 thermocouples supplémentaires sur chacun de ces niveaux (Figure 101). Ces mesures complémentaires, placées aux extrémités du lit huile/solide, permettent notamment d'évaluer la forme du front thermique, afin de vérifier son homogénéité sur la section, synonyme d'un comportement monodimensionnel.

Les résultats obtenus sur 4 essais, à différents débits, sont présentés dans la Figure 103 : deux essais avec un remplissage en acier, à débit nominal et débit $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et deux essais avec le remplissage en verre, à débit nominal et débit $1,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pour chacun, les cinq mesures de température à chaque niveau sont suivies en fonction du temps, ainsi que les écarts maximums sur les niveaux haut et bas.



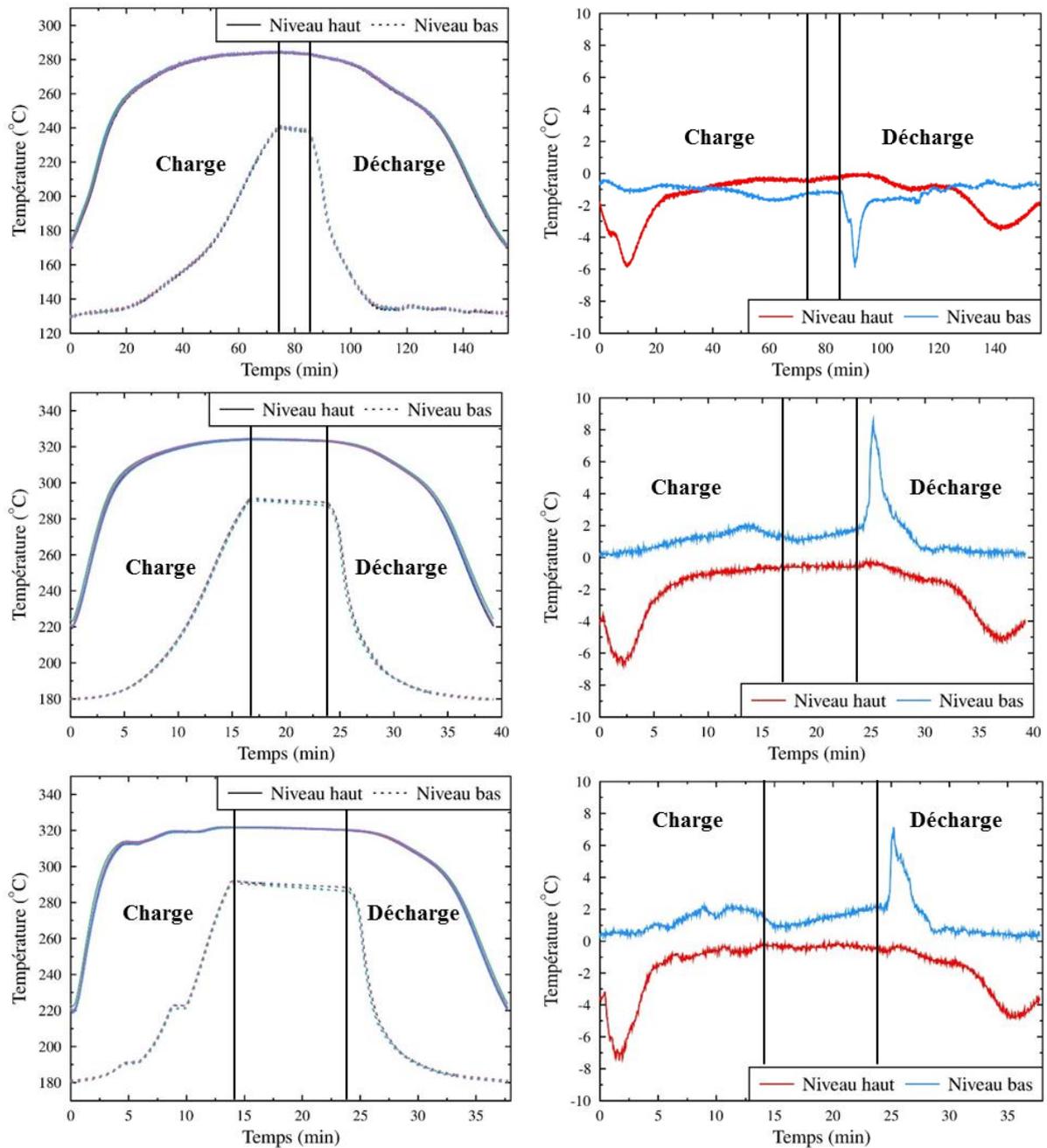


Figure 103 : Evaluation du comportement radial de la cuve de stockage. À gauche, évolution des dix mesures de température (cinq par niveau) au cours du temps ; à droite, évolution de l'écart de température maximum au cours du temps. De haut en bas, essais du 03/05, 31/05, 21/09 et 03/10

Les tracés des mesures en fonction du temps mettent en valeur l'homogénéité des températures sur les deux niveaux considérés, en charge et en décharge, indépendamment du débit de circulation utilisé. Le suivi des écarts de température permet pour chaque essai de détecter les pics pour lesquels un décalage relativement important apparaît sur la section. Dans le cas du remplissage en acier, deux pics sont détectés sur le niveau haut, et un sur le niveau bas. Pour le niveau haut, les décalages interviennent au passage du front thermique, donc en début de charge et fin de décharge. Pour le niveau bas, seul le pic correspondant au début de la décharge est visible, le passage du front thermique au cours de la charge provoquant une augmentation plus diffuse de l'écart sur ce niveau.

Les tendances observées sont les mêmes pour le remplissage en verre, à l'exception du pic sur le niveau bas, qui est cette fois positif. Cette variation traduit un arrangement différent des billes de verre, par rapport au premier remplissage en acier : ici, les chemins préférentiels semblent être localisés en périphérie du pilote, la température au centre diminuant moins rapidement.

Dans tous les cas, exception faite des écarts ponctuels dus au passage du front thermique, la température sur les deux niveaux peut être considérée uniforme, avec moins de 2°C d'écart en moyenne. Ces résultats permettent ainsi de valider le comportement monodimensionnel du pilote de stockage.

Comportement du pilote en cyclage

Tous les essais communiqués par Bertin Technologies ont été réalisés en cyclage. Pour la majorité d'entre eux, les débits et les températures en charge et décharge sont maintenus d'un cycle à l'autre, ainsi que les conditions de fin de cycle. Le maintien de ces paramètres permet d'aboutir après plusieurs cycles à un état dit « stabilisé », pour lequel les profils de température en fin de charge et fin de décharge n'évoluent plus. Cette stabilisation a déjà été mise en évidence dans la littérature, notamment par les travaux de Bruch et al. [70], et a été discutée lors de la validation du modèle sur STONE (paragraphe IV.B.3).

Elle est illustrée pour le pilote de Bertin Technologies dans la Figure 104, pour les essais du 12/06/2017 (remplissage en acier) et du 03/10/2017 (remplissage en verre).

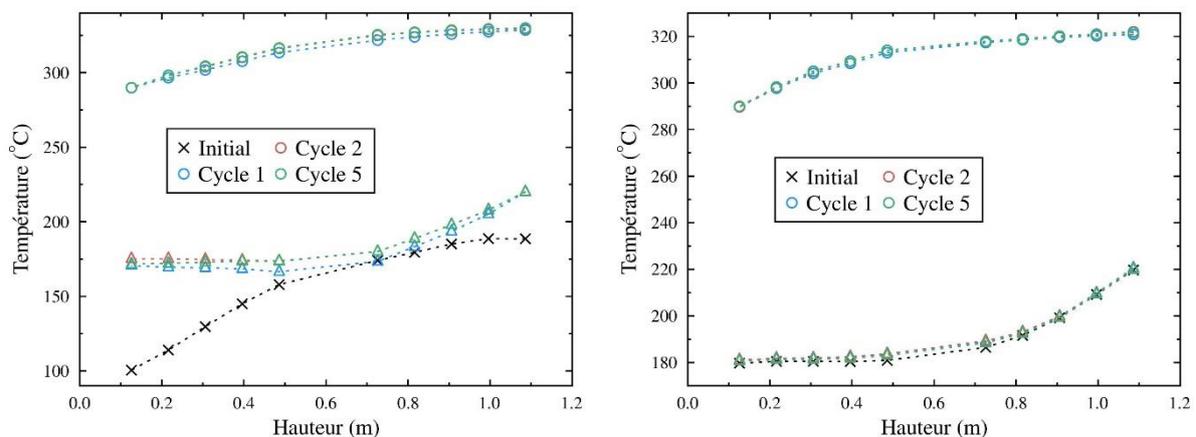


Figure 104 : Evolution des profils de température dans la cuve du pilote de Bertin Technologies au cours des cycles. À gauche, essai du 12/06/2017 ; à droite, essai du 03/10/2017

Pour l'essai du 12/06/2017, la stabilisation est atteinte dès le 2^e cycle, alors que pour celui du 03/10/2017, la stabilisation est immédiate, l'état initial étant déjà très proche du profil de fin de décharge final. Ces observations permettent de valider la cohérence du comportement du pilote, qui parvient à atteindre un état stabilisé lorsque les conditions opératoires sont maintenues d'un cycle à l'autre.

Comportement du pilote de stockage thermocline lors des périodes de standby

Quelques tests « avec perturbations » ont été conduits par Bertin Technologies, afin d'évaluer la réponse du système à des phénomènes tels que des périodes de standby, ou des interruptions en cours de charge.

Le premier essai présenté ici correspond à l'étude des phases de standby, et de leur impact sur les profils de température à l'intérieur du réservoir de stockage. Pour ce faire, une alternance de charges et décharges en temps a été réalisée, avec entre chaque étape une période d'arrêt d'une durée variable. La séquence a été répétée trois fois, afin de détecter une possible stabilisation du système. Les évolutions avec le temps des températures haute et basse dans la cuve, respectivement TR001 et TR010, sont présentées dans la Figure 105, et permettent de mettre en évidence le fonctionnement défini.

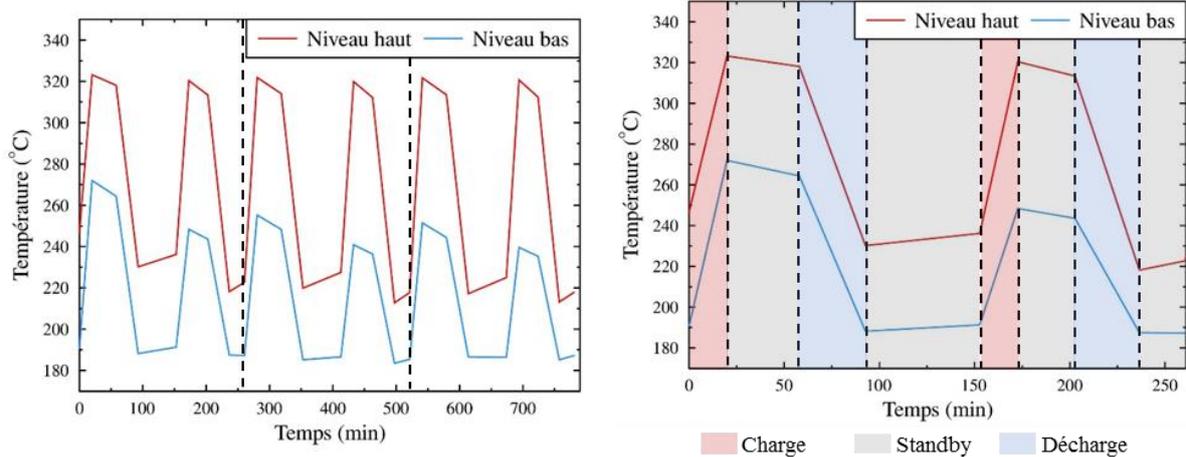


Figure 105 : Evolution des températures sur les niveaux haut et bas au cours du temps. À gauche, totalité de l'essai ; à droite, zoom sur une séquence

Chaque séquence se compose donc d'une première charge de 20 min (notée Charge 1 pour la suite), d'un temps de standby de 38 min, d'une décharge de 35 min (Décharge 1), d'un standby d'une heure, d'une nouvelle charge de 20 min (Charge 2), d'un standby de 30 min, d'une décharge de 34 min (Décharge 2) et enfin d'un standby de 24 min. Les périodes de décharge considérées ici incluent la phase de pré-décharge, qui permet de préchauffer les circuits avant la mise en circulation de l'huile dans le stockage. En réalité, les décharges seules sont réalisées sur 20 minutes, donc une durée identique à celle des charges.

L'analyse des résultats obtenus sur cet essai doit permettre d'évaluer l'influence du standby sur la température dans la cuve, mais peut également estimer la capacité du pilote à atteindre un état stabilisé, même dans des conditions perturbées. Ainsi, l'évolution des profils de température en fin de charges et décharges pour les trois séquences est présentée dans la Figure 106, pour d'une part les charge et décharge 1, et d'autre part les charge et décharge 2.

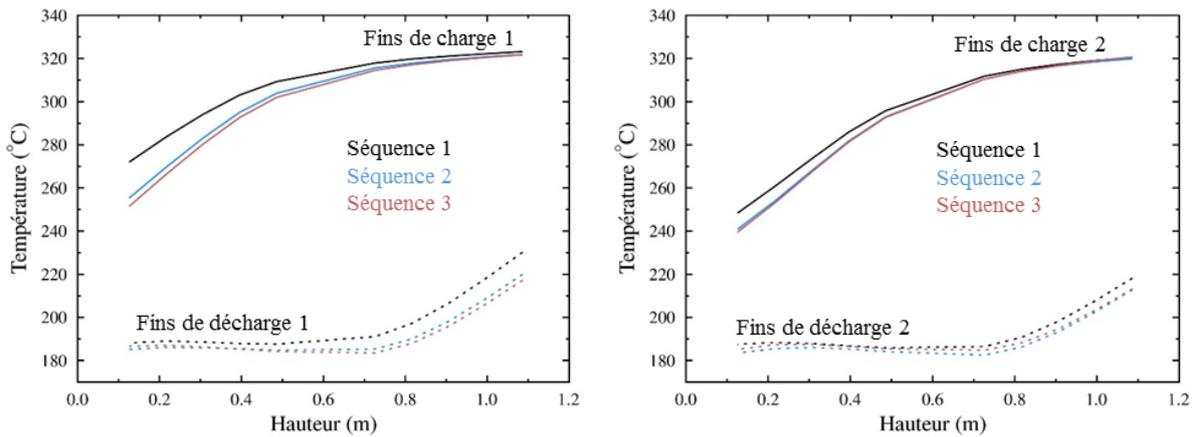


Figure 106 : Profils de température en fin de charge et décharge pour les trois séquences. A gauche, charge et décharge 1 ; à droite, charge et décharge 2

Malgré les perturbations induites par les périodes de standby, les profils de température en fin de charge et décharge semblent tendre vers un état stabilisé. Ainsi, même pour une séquence incluant des perturbations cycliques, une stabilisation peut être observée après un certain nombre de répétitions. Il serait également intéressant de prolonger l'étude sur un plus grand nombre de séquences, afin de confirmer l'obtention d'un état stable, et d'introduire des standbys de durées aléatoires, et non reproductibles comme ça a été le cas ici.

En ce qui concerne l'influence du standby sur les profils de température dans la cuve de stockage, elle est évaluée en comparant les profils en début et fin de standby, pour la charge et pour la décharge. Cette comparaison est présentée dans la Figure 107, pour les profils en fin de charge 1 et fin de décharge 1 sur la 3^e séquence.

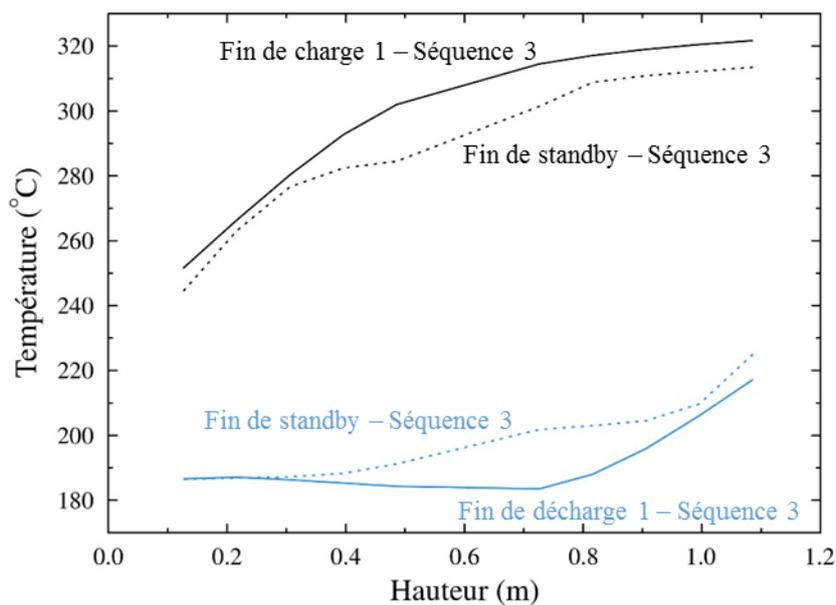


Figure 107 : Evolution des profils de température de fin de charge et fin de décharge au cours des périodes de standby

Plusieurs phénomènes se développent pendant le standby de la cuve. Le premier correspond aux pertes thermiques vers l'extérieur, et est particulièrement visible sur le profil de fin de charge, en partie haute du stockage, avec une diminution de 8°C en 38 min de standby. Au milieu du réservoir, des transferts par conduction tendent à homogénéiser la température,

réduisant la taille des paliers haute et basse température au profit du gradient thermique : cette réduction est particulièrement visible sur le palier basse température, qui atteint 0,7 m avant le standby contre seulement 0,3 m après. À ces phénomènes s'ajoutent, dans le cas du pilote de Bertin Technologies, de possibles ponts thermiques, une bride étant en place à mi-hauteur de cuve, ainsi que des oreilles de levage, qui représentent une masse d'acier non négligeable. Les évolutions observées sur le pilote en période de standby sont donc largement attribuables à sa géométrie, et seront réduites dans le cas d'un réservoir de taille industrielle.

Le second test réalisé avec des perturbations consiste en une charge par paliers, entrecoupée de périodes de standby, et suivie d'une décharge. Comme pour l'essai précédent, les étapes sont régies en temps, et la séquence a été répétée trois fois. Le détail est présenté dans la Figure 108, à l'aide des évolutions temporelles des températures sur les niveaux haut et bas, soit respectivement TR001 et TR010.

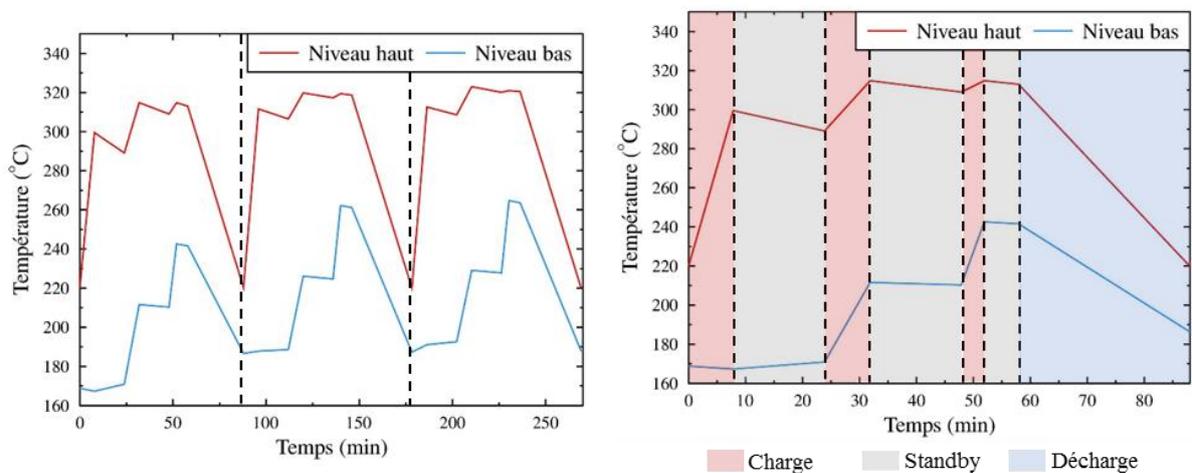


Figure 108 : Evolution des températures sur les niveaux haut et bas au cours du temps. A gauche, totalité de l'essai ; à droite, zoom sur une séquence

La charge est réalisée en trois montées, de respectivement 8, 8 et 4 minutes, séparées par des paliers en standby de 16, 16 et 6 minutes. Comme pour le test précédent, la répétition de trois séquences identiques permet d'une part d'évaluer la stabilisation du système, et d'autre part d'estimer l'influence d'une interruption de la charge sur le fonctionnement du stockage.

Pour la stabilisation, les profils de fin de charge et fin de décharge sont tracés dans la Figure 109, pour chacune des séquences. Côté charge, seul le profil de température obtenu à la fin de la dernière montée est considéré.

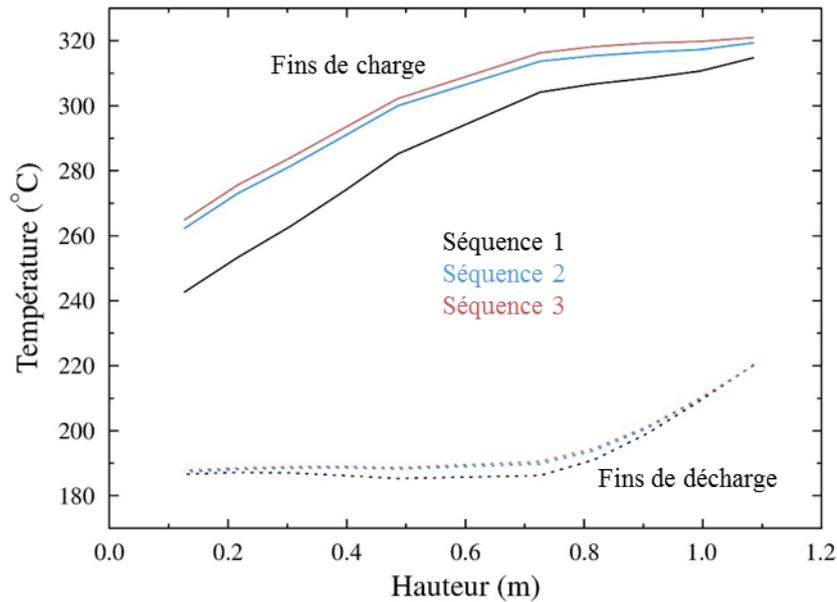


Figure 109 : Profils de température en fin de charge et fin de décharge pour les trois séquences

Les profils de température en fin de charge semblent tendre vers un état stabilisé, alors que pour la décharge cette stabilisation est obtenue dès la deuxième séquence. La répétition de conditions opératoires identiques conduit donc une nouvelle fois à un comportement prévisible du système de stockage.

L'influence du standby lors de la charge est illustrée dans la Figure 110, pour les trois fins de charge de la dernière séquence. Les durées respectives des standby sont de 16, 16 et 6 minutes, donc une dégradation moindre devrait être observée sur la troisième charge.

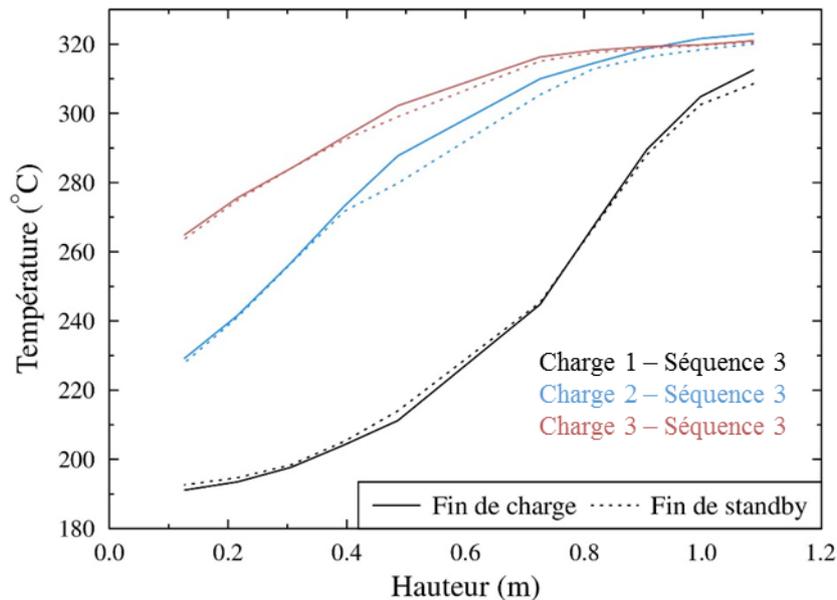


Figure 110 : Evolution des profils de température de fin de charge au cours des périodes de standby

Les évolutions des profils de température pendant les phases d'arrêt sont cohérentes avec les niveaux de température et leurs durées respectives. En effet, peu de variations sont visibles sur la fin de la première charge, le gradient thermique occupant une large part du volume de

stockage. L'influence des pertes thermiques est néanmoins visible en partie haute, avec une diminution de 4°C en 16 minutes. En fin de deuxième charge, le comportement observé est similaire à celui sur l'étude précédente, avec une dégradation en haut du stockage du fait des pertes et une homogénéisation à mi-hauteur. Enfin, la durée réduite du troisième standby conduit à de plus faibles variations du profil de température.

Le fort impact des périodes de standby observé sur les deux essais présentés est majoritairement lié à la géométrie du pilote de Bertin Technologies, qui favorise les pertes thermiques. Le stockage répond néanmoins favorablement aux différentes perturbations, qui, si elles sont reproductibles, conduisent à un état stabilisé.

IV.C.3. Comportement du pilote de stockage thermocline - Bilan

Le pilote de stockage thermocline dual-media développé par Bertin Technologies a pu être caractérisé sur plusieurs aspects, afin d'améliorer la compréhension de ces systèmes et leur dépendance aux conditions opératoires. Ainsi, le comportement monodimensionnel du réservoir de stockage a pu être vérifié, en utilisant les mesures de température aux extrémités du lit de billes. Pour des conditions opératoires répétées de manière cyclique, l'installation a démontré sa capacité à atteindre un état stabilisé, pour lequel les profils de température à l'intérieur de la cuve n'évoluent plus d'un cycle à l'autre. Le pilote a également montré une certaine robustesse vis-à-vis des perturbations et des périodes de standby, malgré une sensibilité forte aux pertes thermiques du fait de sa taille réduite.

IV.D. Exploitation des données expérimentales issues du pilote et application du modèle de stockage thermocline

IV.D.1. Paramètres du modèle propres à la validation sur le pilote de Bertin Technologies

Propriétés du fluide caloporteur

Comme indiqué au paragraphe IV.A.1, le modèle développé au LaTEP intègre des propriétés fonction de la température pour le fluide caloporteur, donc ici l'huile Jarytherm® DBT. Certaines de ces propriétés ont été mesurées au laboratoire, lors de la phase de sélection des matériaux de stockage. Il a donc semblé cohérent d'utiliser ces mesures, lorsque cela était possible, plutôt que les données « fournisseur » d'ARKEMA. Ainsi, les corrélations traduisant l'évolution de la chaleur spécifique et de la masse volumique sont issues des mesures LaTEP. Ces mesures n'ont cependant pas été réalisées sur la gamme de température complète utilisée par le pilote (jusqu'à 340°C contre 280°C pour les mesures de chaleur spécifique et 200°C pour la masse volumique). Deux extrapolations linéaires, une pour la chaleur spécifique et une pour la masse volumique, ont donc été réalisées afin de couvrir la plage entière de température. Une comparaison entre la capacité de stockage (produit de la chaleur spécifique et de la masse volumique) issue des extrapolations basées sur les mesures LaTEP et celle calculée à partir des données « fournisseur » est présentée dans la Figure 111.

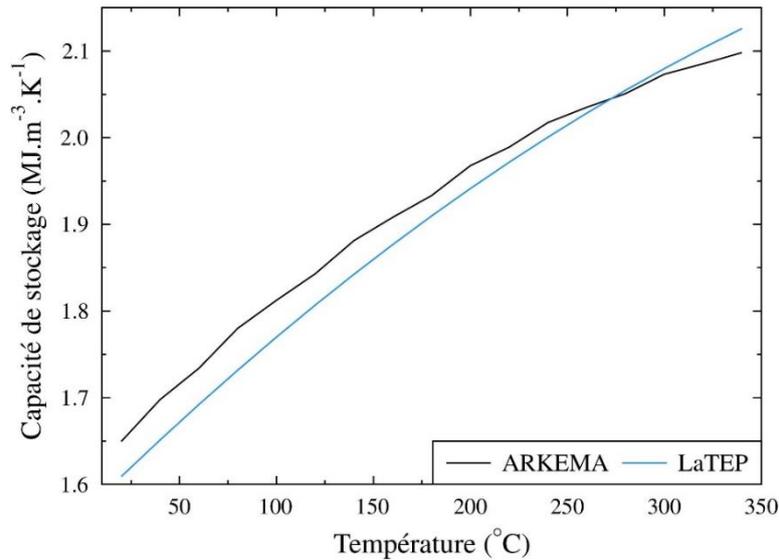


Figure 111 : Comparaison de la capacité de stockage calculée à partir des données fournisseur à l'extrapolation basée sur les mesures LaTEP

La Figure 111 confirme la cohérence des mesures LaTEP vis-à-vis des données fournies par ARKEMA, avec un écart maximum de 3% à 80°C. Ce sont donc les corrélations LaTEP qui seront utilisées dans le modèle, pour les grandeurs chaleur spécifique et masse volumique.

En ce qui concerne la viscosité dynamique, également mesurée au laboratoire, la plage de mesure semble limitée par rapport aux températures rencontrées dans le modèle, 175°C contre 340°C. De plus, une incertitude existe sur les mesures à haute température du fait des seuils de détection du rhéomètre, la viscosité de l'huile étant très faible, de l'ordre de 1 mPa.s. Or ce sont ces derniers points qui influenceront l'extrapolation à plus haute température. Une comparaison des données « fournisseur » d'ARKEMA et de l'extrapolation à partir des mesures LaTEP est présentée dans la Figure 112, pour la viscosité cinématique, propriété utilisée dans le modèle.

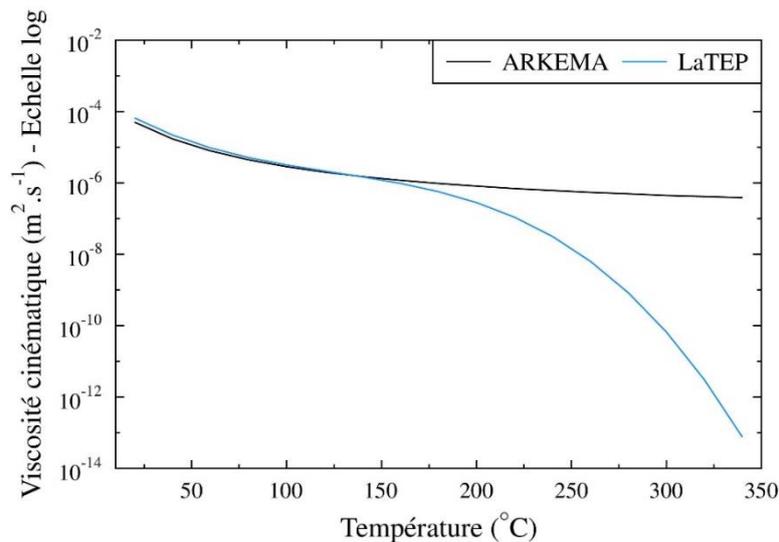


Figure 112 : Comparaison de la viscosité cinématique issue des données fournisseur à l'extrapolation basée sur les mesures LaTEP

Un net décrochage est visible pour la corrélation correspondant aux mesures LaTEP, qui atteint à 340°C des viscosités de l'ordre de 10^{-14} mPa.s. Ces valeurs ne sont pas physiques, et introduiront une erreur croissante dans le modèle si elles sont intégrées, la viscosité impactant directement les nombres de Reynolds et Prandtl, et donc le coefficient d'échange convectif huile/solide. Avec la valeur de viscosité obtenue à 340°C, ce coefficient vaut environ $14000 \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, contre une valeur de $280000 \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ obtenue avec les données d'ARKEMA. Ainsi, ce sont les données d'ARKEMA qui seront utilisées dans le modèle pour la viscosité cinématique. En l'absence de mesure réalisée au laboratoire, les données « fournisseur » sont également utilisées pour la conductivité thermique.

Intégration de capacités de stockage supplémentaires

Plusieurs des validations du modèle sur les données de la littérature ont mis en évidence les limites liées à la modélisation du lit huile/solide seul. En effet, dans l'étude sur les données de Pacheco et al., un fort décalage a pu être observé entre l'énergie extraite du lit et la valeur obtenue par les auteurs, qui prend en compte des capacités de stockage supplémentaires, telles que par exemple un volume de fluide seul au-dessus du lit de particules. Pour la validation sur les tests SRE, l'absence d'un volume tampon en entrée du lit huile/solide a introduit un décalage sur la température d'entrée du lit, pour les premiers temps de fonctionnement, et donc une avancée plus rapide du modèle. L'intégration de ces volumes tampon semble donc intéressante, dans une optique d'amélioration du modèle, aussi bien pour l'accord sur les profils de température que sur les énergies effectivement chargées et déchargées. Elle suppose cependant une connaissance de la géométrie et du volume de ces zones, données qui ont pu être recueillies pour le pilote de Bertin Technologies.

Sur ce pilote de stockage, des zones contenant de l'huile seule sont présentes aux deux extrémités du lit huile/solide, avec d'une part une zone liquide, destinée à l'homogénéisation de la distribution sur la section, et un fond bombé, dans lequel est intégré le distributeur. Des phénomènes de remélange, ainsi que des pertes thermiques, sont observés dans ces volumes, et impacteront les températures en entrée et sortie du lit de particules. Un schéma de la cuve intégrant ces zones, et leurs volumes respectifs, est présenté dans la Figure 113.

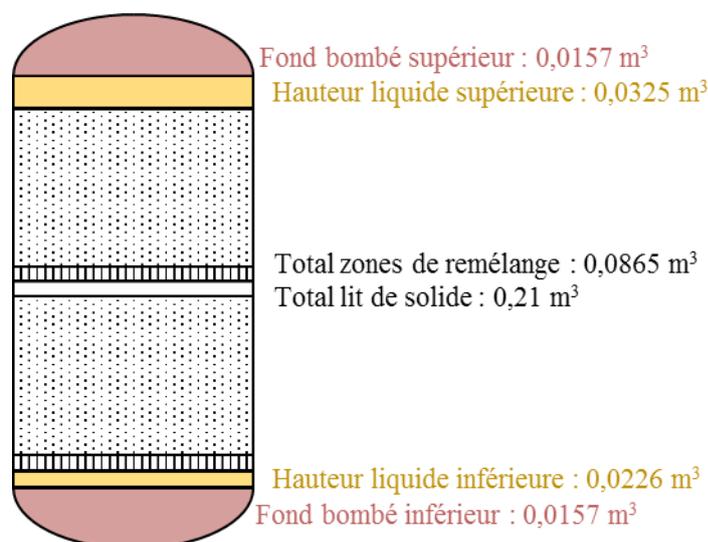


Figure 113 : Représentation des zones de remélange dans la cuve de stockage de Bertin Technologies

Comme indiqué dans la Figure 113, le volume combiné des quatre zones de remélange atteint environ $0,09 \text{ m}^3$, et n'est donc pas négligeable par rapport au volume du lit huile/solide.

Les « zones de remélange » sont considérées comme des volumes tampons, créant un décalage entre la température en entrée de la cuve de stockage et l'entrée du lit de solide. En effet, par exemple pour une décharge, l'huile froide entrante doit dans un premier temps refroidir ces zones, avant que la température de décharge n'atteigne le lit de solide. Cet « effet retard » est mis en évidence dans la Figure 114.

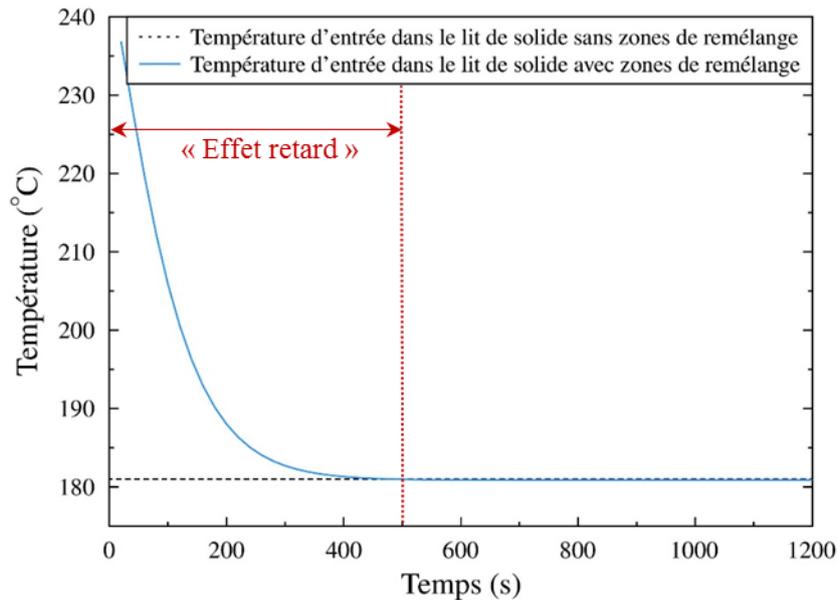


Figure 114 : Illustration de l'effet retard induit par la prise en compte de zones de remélange en amont du lit de solide

Lorsque les zones de remélange ne sont pas intégrées dans le modèle, la température d'entrée dans le lit de solide est directement la température froide, soit 181°C ici. En ajoutant des volumes tampon, la température d'entrée dans le lit reste supérieure à la consigne tant que ces volumes n'ont pas été refroidis, ce qui prend environ 500 s pour la modélisation présentée dans la Figure 114. L'ajout de ce décalage temporel dans le modèle devrait ainsi ralentir l'avancée du gradient thermique dans la cuve, et donc améliorer les prédictions numériques.

L'implémentation des zones de remélange est réalisée à travers une approche simplifiée, qui considère uniquement quatre volumes à température uniforme : le fond bombé supérieur, la zone liquide au-dessus du lit solide, la zone liquide en dessous du lit et le fond bombé inférieur. Le détail pour les parties haute et basse du stockage est présenté dans la Figure 115.

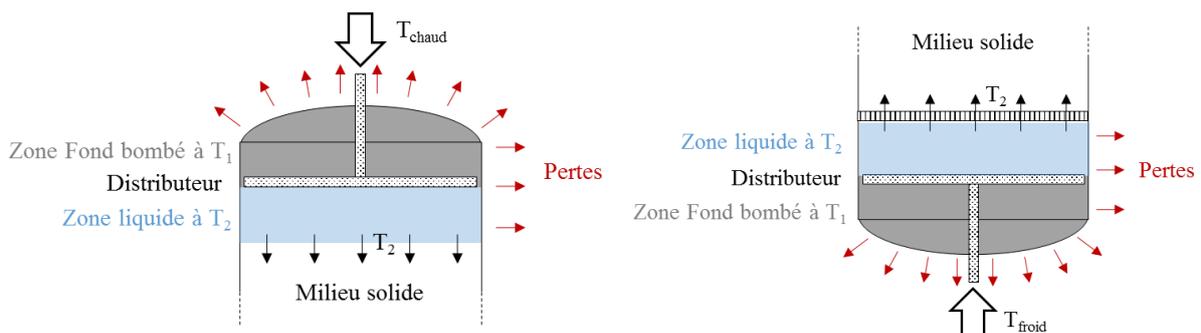


Figure 115 : Détail des zones de remélange et des flux entrants et sortants

Le premier principe en système ouvert est appliqué sur chacun des volumes définis. Les variations d'énergies cinétiques et potentielles sont négligées, et aucun travail n'est produit, ce qui aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{dU_{int}}{dt} = \dot{m}C_p(T_{entrée} - T_{sortie}) + pertes \quad (IV.21)$$

La température d'entrée correspond pour le fond bombé à la température d'entrée dans la cuve, et pour la zone liquide à la température de sortie du fond bombé. Pour chaque volume, la température de sortie à l'instant t est considérée identique à celle du volume à l'instant t. Ainsi, les équations suivantes sont obtenues pour les deux types de zone définis :

$$\begin{aligned} \text{- pour le fond bombé :} \quad & \frac{m_{fb}C_p[T_{fb}(t+1) - T_{fb}(t)]}{\Delta t} \\ & = \dot{m}C_p[T_{entrée} - T_{fb}(t)] + pertes \end{aligned} \quad (IV.22)$$

$$\begin{aligned} \text{- pour la zone liquide :} \quad & \frac{m_{liq}C_p[T_{liq}(t+1) - T_{liq}(t)]}{\Delta t} \\ & = \dot{m}C_p[T_{fb}(t) - T_{liq}(t)] + pertes \end{aligned} \quad (IV.23)$$

À partir de ces bilans, les températures au temps t+1 du fond bombé et de la hauteur liquide peuvent être calculées :

$$\text{- pour le fond bombé :} \quad T_{fb}(t+1) = \frac{(\dot{m}[T_{entrée} - T_{fb}(t)] + pertes/C_p)\Delta t}{m_{fb}} \quad (IV.24)$$

$$\text{- pour la zone liquide :} \quad T_{liq}(t+1) = \frac{(\dot{m}[T_{entrée} - T_{liq}(t)] + pertes/C_p)\Delta t}{m_{liq}} \quad (IV.25)$$

Les masses de fluide présentes dans les fonds bombés et zones liquides sont nécessaires, et sont calculées à partir des volumes définis dans la Figure 113 et de la température initiale de chacune des zones. Ces températures initiales, en l'absence de mesure dans les zones de remélange, sont définies en fonction des températures expérimentales observées aux extrémités du lit de solide et sur la fin de l'essai précédant les données considérées.

Paramètres d'entrée du modèle

Certains paramètres d'entrée du modèle, propres à la géométrie du pilote ou aux matériaux de stockage utilisés, sont valables pour toutes les validations présentées par la suite, et rassemblés dans le Tableau 73.

Tableau 73 : Paramètres d'entrée du modèle pour la validation sur les données du pilote de Bertin Technologies

D_{int} (m)	0,498	Fluide caloporteur	Huile Jarytherm® DBT
H_{lit} (m)	1,1	ρ_f (kg.m ⁻³)	1060,2 - 0,5728.T
ε	0,44	$C_{p,f}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2,8818.T + 1476,6
Pas d'espace (m)	0,01375 (80 mailles)	ν_f (m ² .s ⁻¹)	$\exp(-8,3794 - 0,0791.T + 4,6274.10^{-4}.T^2 - 1,3162.10^{-6}.T^3 + 1,3993.10^{-9}.T^4)$
Pas de temps (s)	0,1	D_p (m)	0,007
Propriétés Acier		Propriétés Verre	
ρ_s (kg.m ⁻³)	7870	ρ_s (kg.m ⁻³)	2500
$C_{p,s}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	565	$C_{p,s}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1000
λ_s (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	49,8	λ_s (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1

Pour définir les discrétisations utilisées dans le modèle, une étude de sensibilité au maillage a été réalisée. Les résultats sont présentés dans la Figure 116. La comparaison porte sur une charge du stockage, avec un suivi de l'évolution des profils de température dans la cuve au cours du temps, chaque courbe correspondant à l'état du lit huile/solide à un instant donné.

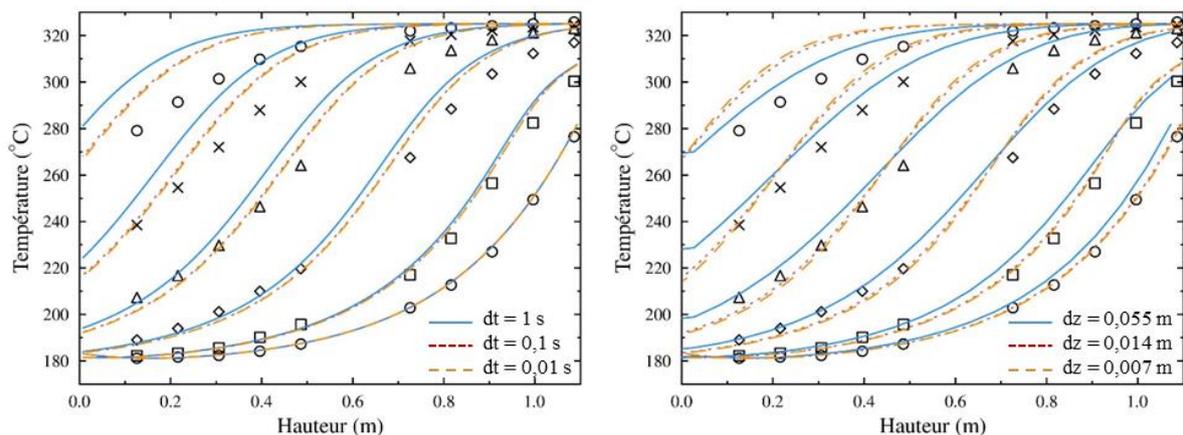


Figure 116 : Sensibilité des prédictions du modèle à la discrétisation – Application au pilote de Bertin Technologies.
À gauche, influence du pas de temps ; à droite, influence du pas d'espace

Pour le pas de temps, une valeur de 0,1 seconde est suffisante pour s'affranchir de l'influence de la discrétisation en temps sur les résultats du modèle. Pour le pas d'espace, les trois cas correspondent dans l'ordre à 20, 80 et 150 mailles. Dès 80 mailles, les profils de température numériques sont stabilisés. Pour les études suivantes sur le pilote de Bertin Technologies, la combinaison (0,1 s ; 80 mailles) sera donc utilisée.

IV.D.2. Indicateurs de performance pour la comparaison du modèle aux données expérimentales

Les données issues du pilote de stockage de Bertin Technologies correspondent à des fonctionnements en cyclage, et la comparaison sera donc réalisée sur les profils de température obtenus en fin de charge et décharge, comme dans le cas de la validation sur STONE. L'étude du comportement en cyclage du pilote a montré que la stabilisation des profils de température est quasi-immédiate, après seulement un ou deux cycles, et seuls les états stabilisés seront donc comparés au modèle.

En complément de cette comparaison sur les profils de température, plusieurs indicateurs ont été sélectionnés afin de comparer les prédictions du modèle aux valeurs expérimentales. Il s'agit du taux d'utilisation, des énergies de charge et décharge, du rendement énergétique et des temps de charge et décharge.

Le taux d'utilisation permet de caractériser le pourcentage du volume de cuve réellement utilisé pour le stockage. Sa formule est rappelée ci-après :

$$Taux\ d'utilisation\ (TU) = \frac{\int_0^{H_{lit}} T_{fin\ de\ charge} dz - \int_0^{H_{lit}} T_{fin\ de\ décharge} dz}{(T_{chaud} - T_{froid})H_{lit}} \quad (IV.26)$$

Il est également possible d'évaluer cet indicateur graphiquement, le taux d'utilisation correspondant à l'espace entre les profils de fin de charge et de décharge (Figure 97).

Pour les temps, le calcul est direct à partir des données expérimentales.

Pour les énergies, la formule est la suivante :

$$E = \int_0^t \dot{m} C_{p,f} (T_{entrée} - T_{sortie}) dt \quad (IV.27)$$

Il est donc nécessaire de connaître les températures entrée et sortie à chaque instant. Aucune mesure de température en entrée de réservoir n'étant en place, ce sont les mesures sur les premier et dernier niveaux du lit de solide qui ont été utilisées, soit les capteurs TR001 et TR010 (Figure 101). Les énergies calculées concerneront alors exclusivement le lit huile/solide. Le ratio de l'énergie de décharge sur l'énergie de charge permettra également de calculer le rendement énergétique du stockage, là encore uniquement du point de vue du lit huile/solide.

Parmi les essais conduits sur le pilote de Bertin Technologies, une série de tests a évalué l'influence du niveau de température sur le fonctionnement du stockage. Pour ce faire, la température de charge T_{chaud} a été maintenue, alors que la température de décharge T_{froid} était modifiée à chaque essai. Les gammes de température correspondant à ces essais sont donc différentes : une comparaison des profils de température tels quels est donc impossible, et nécessite de passer par un adimensionnement. Le fait d'adimensionner les températures consiste à diviser les valeurs expérimentales obtenues par l'écart de température $T_{chaud} - T_{froid}$, selon la formule suivante :

$$T^* = \frac{T - T_{froid}}{T_{chaud} - T_{froid}} \quad (IV.28)$$

L'apport de cette transformation des profils de température est illustré dans la Figure 117, pour la comparaison de deux essais de cyclage réalisés sur des gammes de température différentes.

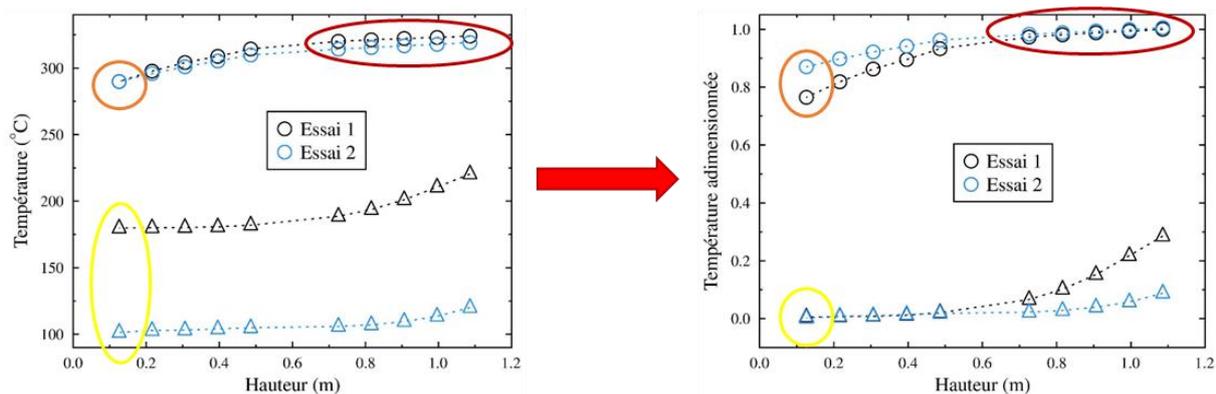


Figure 117 : Intérêt des températures adimensionnées pour la comparaison des essais réalisés sur le pilote de Bertin Technologies. A gauche, températures mesurées ; à droite, températures adimensionnées

Sur le graphique de gauche, les températures sont celles mesurées sur l'installation pour les deux essais : la comparaison des profils est difficilement réalisable, notamment sur la fin de décharge, entourée en jaune. Sur la figure de droite, le passage à des températures adimensionnées permet de gommer les écarts dus aux différentes conditions opératoires, et donc de comparer les profils de température obtenus. En effet, avec les températures adimensionnées, T_{chaud} et T_{froid} deviennent identiques pour les deux essais, avec des valeurs de respectivement 1 et 0. Par contre, si l'écart est bien corrigé sur les températures de charge et décharge, un décalage apparaît sur la température de fin de charge, entourée en orange. En effet, la température de fin de charge a été maintenue à 290°C pour les deux tests : les deux points sont donc superposés dans la figure de gauche, mais décalés à droite du fait d'un écart global $T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$ différent.

IV.D.3. Influence du matériau de remplissage

Le pilote a dans un premier temps fonctionné avec une combinaison de l'huile Jarytherm® DBT et de billes d'acier de 7 mm, avant que ce matériau ne soit remplacé par des billes de verre du même diamètre. Pour chacun de ces remplissages, un cycle de « référence » a été réalisé, à débit nominal. Les conditions de test sur ces deux essais de référence, servant également de paramètres d'entrée au modèle, sont rassemblées dans le Tableau 74.

Tableau 74 : Conditions de fonctionnement pour la validation sur les données de Bertin Technologies – Cas de cyclage

	Remplissage en acier (essai du 03/05/2017)	Remplissage en verre (essai du 21/09/2017)
Débit de charge ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	1,27	1,27
Débit de décharge ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	1,12	1,12
Débit de charge ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,308	0,309
Débit de décharge ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)	- 0,298	- 0,298
T_{chaud} ($^{\circ}\text{C}$)	326	324
T_{froid} ($^{\circ}\text{C}$)	181	179
$T_{\text{fin de charge}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	290	290
$T_{\text{fin de décharge}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	220	220
Nombre de cycles	5	5

Dans un premier temps, la comparaison expérimental/numérique est réalisée sur les profils de température stabilisés obtenus sur le dernier cycle, présentés dans la Figure 118, pour les deux matériaux de remplissage.

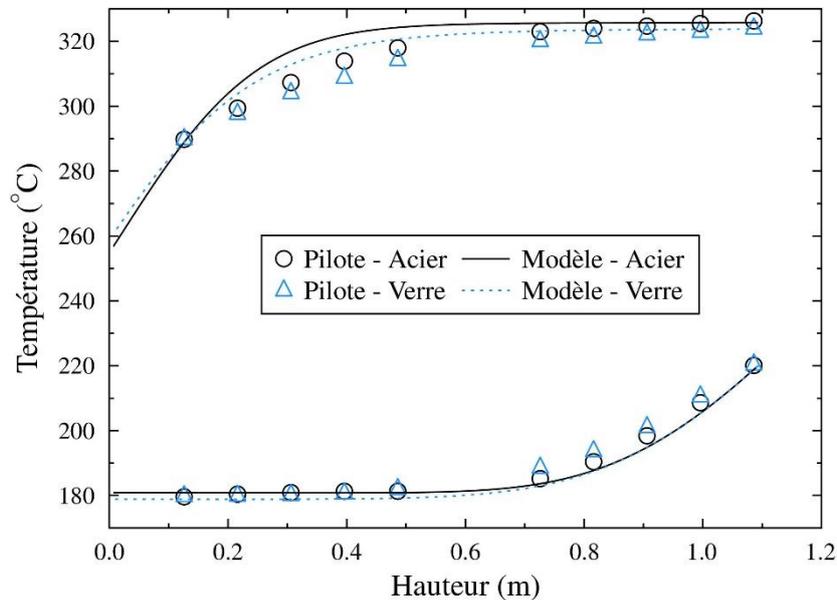


Figure 118 : Influence du matériau de remplissage sur les profils de température stabilisés et validation du modèle LaTEP

Les résultats obtenus pour les deux remplissages, acier ou verre, sont similaires : le modèle est capable de prédire les profils de température stabilisés en fin de charge et fin de décharge. Quelques écarts subsistent néanmoins, notamment sur le profil de fin de charge, pour lequel le modèle prédit un palier haute température plus long qu'en réalité (température maintenue à la température de charge jusqu'à environ 0,6 m pour le modèle contre 0,7 m pour l'expérimental).

En ce qui concerne l'influence du matériau de remplissage, elle apparaît plus marquée sur les profils de température prédits par le modèle que sur les valeurs expérimentales. En effet, le décalage observé en partie haute du stockage pour les données issues du pilote semble davantage lié à un écart sur les températures d'entrée (326°C pour l'essai avec l'acier contre 324°C pour le verre) qu'à une réelle influence du matériau de stockage. Ce léger décalage des conditions opératoires est probablement dû à l'influence des pertes thermiques, notamment entre la sortie de la chaudière et l'entrée de la cuve de stockage. Cette variabilité des conditions opératoires lors des essais, liée à la nature de l'installation expérimentale, est davantage détaillée en Annexe B.

Les profils de température, aussi bien modélisés qu'expérimentaux, semblent donc peu dépendre de la nature du remplissage. Afin d'analyser plus quantitativement l'influence du matériau, et l'accord expérimental/numérique, les indicateurs de performance présentés au paragraphe IV.D.2 sont détaillés dans le Tableau 75 ci-dessous. Les valeurs calculées concernent uniquement l'état stabilisé du stockage, donc les profils de température présentés dans la Figure 118.

Tableau 75 : Indicateurs de performance calculés pour les données expérimentales et le modèle – Influence du matériau de remplissage

	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
Expérimental acier	87,0	25,7	23,6	91,7	23,9	21,8
Expérimental verre	85,4	16,6	15,4	92,7	16,5	15,5
Modèle acier	92,3	23,4	23,2	99,1	18,5	20,6
Modèle verre	91,1	15,6	15,5	99,1	12,8	14,0

En accord avec les profils de température stabilisés similaires, les taux d'utilisation obtenus avec l'acier et le verre sont proches, indiquant une performance comparable du système indépendamment du remplissage. Un écart apparaît néanmoins entre les valeurs expérimentales, autour de 85-87%, et les valeurs prédites par le modèle, autour de 91-92%. Le modèle surestime donc le taux d'utilisation, le décalage venant principalement du profil de fin de charge, pour lequel le palier numérique se maintient sur une hauteur plus grande que dans le pilote. Ce décalage transparait également au niveau des énergies de charge, et donc du rendement énergétique, autour de 99% pour les deux modélisations, alors qu'il atteint seulement 91,7% pour l'essai avec l'acier et 92,7% pour l'essai avec le verre.

Afin de mieux comprendre ces écarts entre les rendements obtenus numériquement et expérimentalement, l'évolution des températures en entrée et sortie du lit huile/solide au cours du temps a été tracée. Ces deux températures entrent effectivement dans le calcul des énergies chargées et déchargées, et donc dans celui du rendement énergétique. La comparaison entre les températures expérimentales et numériques est présentée dans la Figure 119, pour le cas du remplissage en verre.

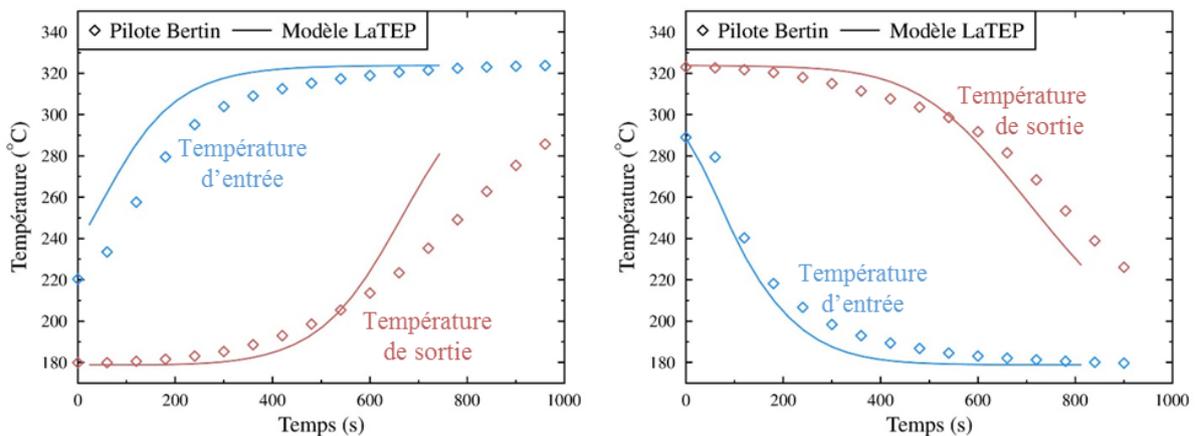


Figure 119 : Évolution des températures numériques et expérimentales au cours du temps. Cas du remplissage en billes de verre. À gauche : processus de charge ; à droite : processus de décharge

Le modèle prédit correctement les évolutions des températures entrée/sortie sur le processus de décharge, ce qui est cohérent avec les énergies proches observées (15,4 kWh pour l'expérimental contre 15,5 kWh pour le modèle). La durée plus longue de la décharge expérimentale compense en effet la diminution plus précoce de la température de sortie, le

gradient étant plus épais dans le cas du pilote. Sur le processus de charge, des décalages apparaissent aussi bien sur la température d'entrée que sur la température de sortie. Pour la première, les écarts doivent provenir de phénomènes manquants dans le modèle, et se déroulant en amont du lit huile/solide. Il peut donc s'agir d'une modélisation trop simplifiée des zones de remélange, d'une sous-estimation des pertes thermiques entre la chaudière et l'entrée du stockage, et/ou de l'absence de la paroi de la cuve, et de l'inertie associée. Dans le cas de la température de sortie, le décalage peut provenir de phénomènes manquants dans la modélisation du lit en lui-même, le gradient numérique étant plus fin que l'expérimental. L'absence de paroi peut expliquer les écarts observés, ainsi que des pertes thermiques plus importantes que modélisées, notamment au niveau des brides et des oreilles de levage (Figure 101). L'accord expérimental/numérique est donc étroitement lié à la capacité du modèle et de l'utilisateur à estimer correctement les conditions de fonctionnement expérimentales en entrée de cuve. L'utilisation de la phase de pré-décharge au niveau du pilote, qui permet de mettre en température la boucle de décharge, semble jouer un rôle dans l'obtention de ces conditions de fonctionnement stables, et favorise donc l'accord expérimental/numérique sur la décharge.

Si le matériau utilisé semble avoir peu d'impact sur les profils de température stabilisés, de larges variations sont par contre visibles sur les énergies et les temps, l'utilisation du verre aboutissant à des valeurs plus faibles. Ces résultats sont en accord avec les capacités de stockage respectives des matériaux. Pour l'acier, cette capacité est de l'ordre de $4,4 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, contre seulement $2,5 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour le verre soda-lime. À volume de stockage égal, davantage d'énergie peut donc être stockée dans l'acier, et davantage d'énergie doit donc être amenée ou retirée pour atteindre une température donnée. Cette capacité supplémentaire implique également des processus plus longs, le débit au cours de la charge étant constant. Le modèle retranscrit correctement l'influence du matériau de stockage sur les énergies et les temps, les ordres de grandeur étant respectés. Le modèle est par contre en avance sur l'expérimental, notamment pour le processus de charge, et prédit donc des temps plus courts qu'en réalité. Ce décalage en temps n'est pas visible sur les profils dans la Figure 118, car les conditions de fin de cycle sont définies en température, et non en temps : ainsi, le modèle est calé sur les mêmes températures haute et basse, et les mêmes températures de fin de charge et décharge, que l'installation expérimentale. Les écarts sur les temps de charge et décharge ont par contre été mis en évidence lors des validations du modèle sur une charge ou une décharge simple du pilote de Bertin Technologies, présentées en Annexes C et D.

IV.D.4. Influence du débit de fluide caloporteur

Lors des deux campagnes de test, plusieurs débits de fluide caloporteur ont pu être testés sur l'installation. Il s'agit ici de comparer les performances obtenues aux différents débits, et de vérifier la capacité du modèle à prédire correctement l'évolution de ces performances. L'une des difficultés est notamment de reproduire le comportement du stockage à faible vitesse de circulation, pour laquelle les pertes thermiques et la conduction dans le lit huile/solide deviennent plus influentes.

Pour l'acier, quatre débits ont été testés : $0,4 / 0,6 / 0,8$ et $1,27 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Pour le verre, trois débits ont été investigués : le minimum, $0,4$, le débit nominal, $1,27$ et le maximum, $1,5$. Les conditions de fonctionnement pour les différents essais, paramètres d'entrée du modèle LaTEP pour la

validation, sont rassemblées dans le Tableau 76. Les états initiaux ont à chaque fois été obtenus à partir des données expérimentales.

Tableau 76 : Conditions de fonctionnement pour la validation sur les données de Bertin Technologies – Influence du débit de fluide caloporteur

	Acier				Verre		
Débit de charge (m³.h⁻¹)	0,4	0,6	0,8	1,27	0,4	1,27	1,5
Débit de décharge (m³.h⁻¹)	0,34	0,52	0,7	1,12	0,35	1,12	1,25
Débit de charge (kg.s⁻¹)	0,100	0,145	0,193	0,308	0,101	0,309	0,365
Débit de décharge (kg.s⁻¹)	- 0,093	- 0,139	- 0,186	- 0,298	- 0,096	- 0,298	- 0,332
T_{chaud} (°C)	285	330	331	326	266	324	321
T_{froid} (°C)	131	173	178	181	123	179	181
T_{fin de charge} (°C)	240	290	290	290	240	290	290
T_{fin de décharge} (°C)	170	220	220	220	170	220	220
Nombre de cycles	4	5	5	5	5	5	5

Pour les deux tests à faible débit, 0,4 m³.h⁻¹, un ajustement du niveau de température a été nécessaire du fait du surdimensionnement de l'aéro-refroidisseur (voir Annexe B). En effet, le débit étant réduit, les temps d'échange au niveau de cet aéro-refroidisseur en sont d'autant allongés, et complexifient le maintien d'une température constante en sortie. Le fait de diminuer la température de fonctionnement permet de diminuer l'écart de température avec l'extérieur, et donc de réduire les transferts au sein de l'échangeur.

Deux gammes de température ont donc été utilisées, et la comparaison des profils de température à l'état stabilisé se fera en adimensionnel, selon la formule présentée au paragraphe IV.D.2. Les profils adimensionnés obtenus sur les sept essais, ainsi que les prédictions du modèle, sont rassemblés dans la Figure 120.

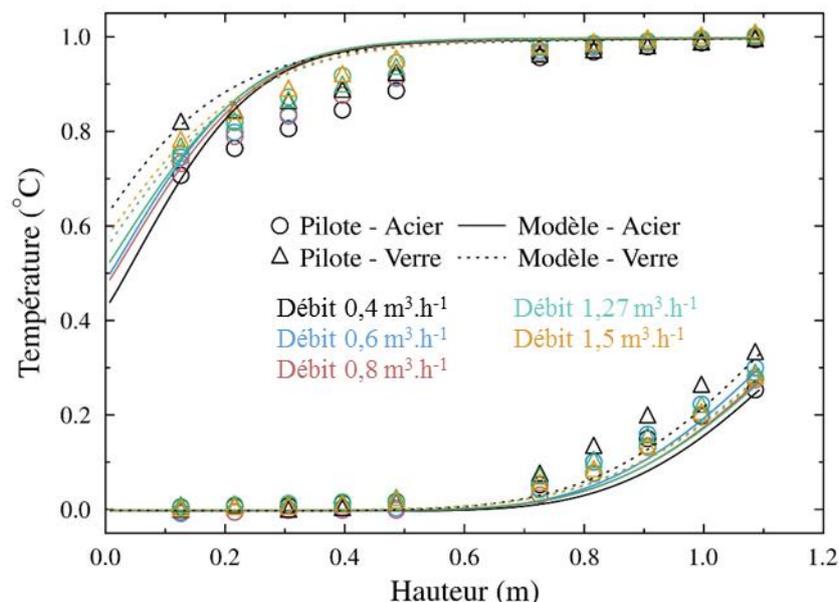
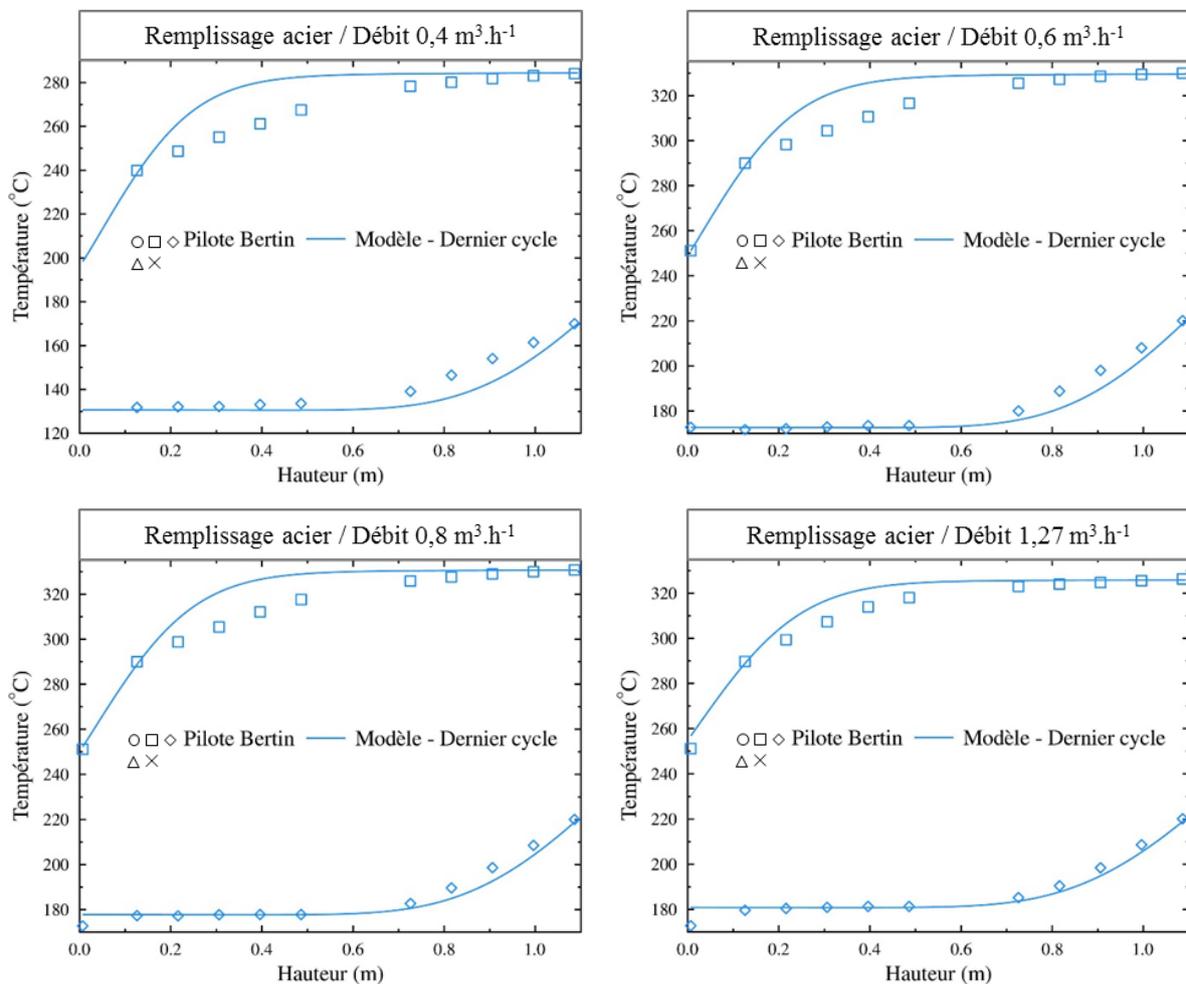


Figure 120 : Influence du débit de fluide caloporteur sur les profils de température stabilisés et validation du modèle LaTEP

Tel qu'illustré au paragraphe IV.D.2, l'adimensionnement des températures induit des décalages sur les conditions de fin de charge et décharge. En effet, ces températures de fin de cycle sont correctement respectées par l'installation, alors que les températures de charge et décharge T_{chaud} et T_{froid} varient d'un essai à l'autre (voir Tableau 76). Au travers de l'adimensionnement, les décalages sur les niveaux de température chaud et froid sont supprimés, mais se reportent sur les températures de fin de charge et décharge. Au vu de ces écarts, il est complexe de conclure sur l'influence du débit de fluide caloporteur d'après la Figure 120, peu de variations étant visibles d'un profil à l'autre. Un avantage semble néanmoins apparaître pour le cycle à fort débit, quel que soit le matériau solide utilisé, en particulier sur le profil de charge, pour lequel les températures sont légèrement supérieures aux autres essais.

En ce qui concerne l'accord expérimental/numérique, les observations sont similaires à celles de la précédente validation, avec des écarts, notamment sur les profils de fin de charge, du fait d'un gradient thermique plus fin dans le modèle. Afin de mieux visualiser ces différences, les validations pour chacun des essais sont présentées dans la Figure 121.



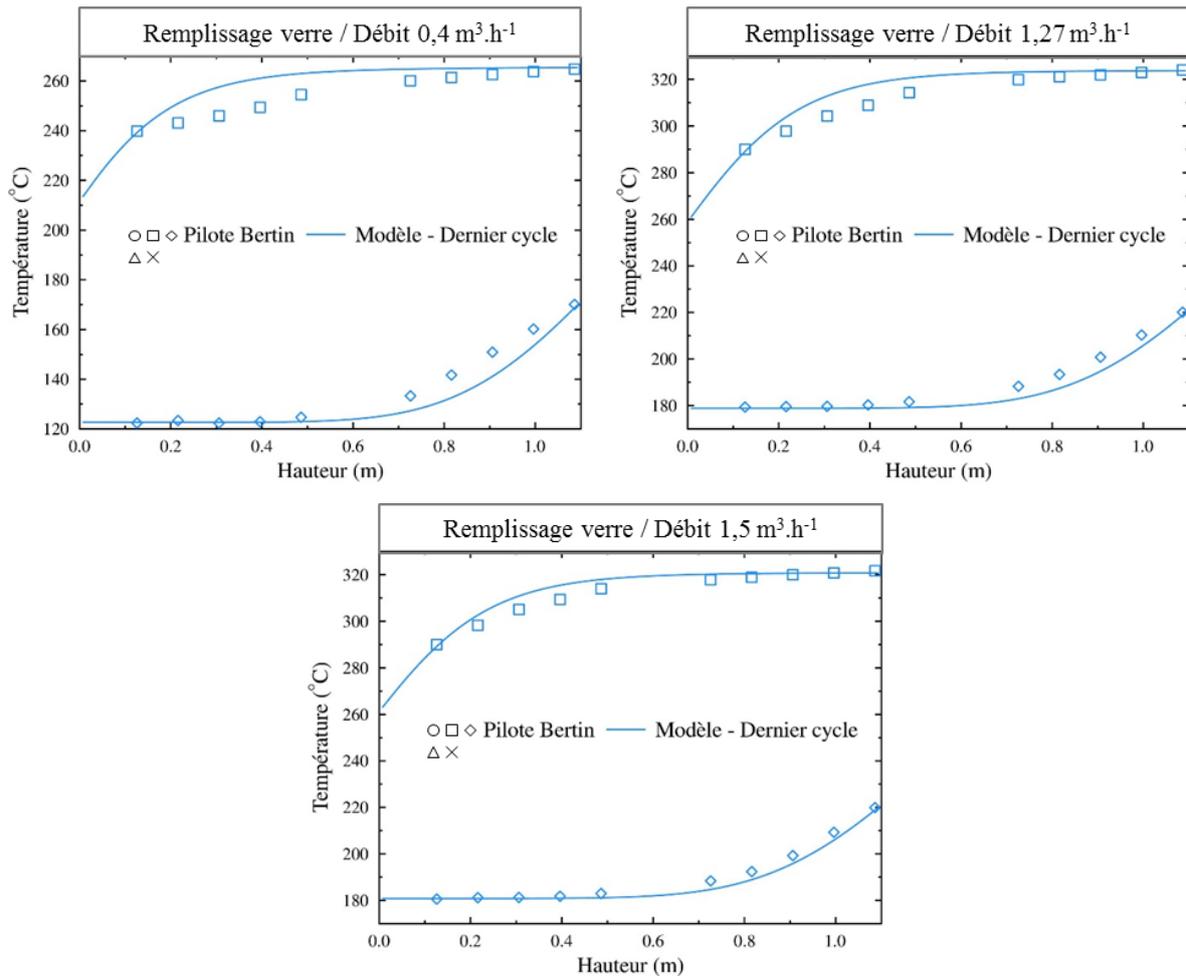


Figure 121 : Validation du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies – Influence du débit de fluide caloporteur

Une amélioration de l'accord expérimental/numérique est visible avec l'augmentation de débit, quel que soit le remplissage considéré. Le modèle semblant sous-estimer les pertes thermiques, il est cohérent que les prédictions numériques soient meilleures sur les essais à fort débit, pour lesquels l'influence de ce phénomène est limitée. Sur les essais à un débit de $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, l'accord expérimental/numérique semble plus élevé pour le remplissage en verre. En effet, sur la comparaison pour l'acier, le modèle prédit un palier haute température entre 0,6 et 1,1 m, alors que ce palier est inexistant sur les données expérimentales, cette dégradation pouvant être due aux transferts par conduction, dont l'influence grandit à faible débit. L'acier étant bien plus conducteur que le verre, il est alors cohérent que l'accord soit davantage dégradé pour ce matériau.

Les valeurs expérimentales des différents indicateurs de performance choisis, soit le taux d'utilisation, les énergies et rendement et les temps, sont présentées dans le Tableau 77, accompagnées des prédictions du modèle.

Tableau 77 : Indicateurs de performance calculés pour les données expérimentales et le modèle – Influence du débit de fluide caloporteur

Matériau	Débit (m ³ .h ⁻¹)	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
Acier expérimental	0,4	82,9	25,1	22,4	89,2	74,1	70,7
	0,6	85,3	26,7	25,4	95,0	50,1	46,2
	0,8	86,0	26,1	24,6	94,3	37,3	34,7
	1,27	87,0	25,7	23,6	91,7	23,9	21,8
Acier modèle	0,4	92,2	24,8	24,4	98,4	58,5	68,9
	0,6	91,6	25,3	24,9	98,5	38,7	43,0
	0,8	92,0	24,7	24,4	98,8	29,0	32,5
	1,27	92,3	23,4	23,2	99,1	18,5	20,6
Verre expérimental	0,40	84,0	15,8	14,0	88,5	60,0	48,1
	1,27	85,4	16,6	15,4	92,7	16,5	15,5
	1,50	87,7	16,7	14,9	89,3	13,7	13,9
Verre modèle	0,4	91,0	15,3	15,0	98,0	42,5	45,6
	1,27	91,1	15,6	15,5	99,1	12,8	14,0
	1,5	91,4	15,1	15,0	99,2	11,0	12,7

Pour l'expérimental, les valeurs du taux d'utilisation confirment effectivement l'avantage observé sur les profils de températures pour le cycle à fort débit, le taux augmentant avec le débit de fluide caloporteur, quel que soit le matériau utilisé. À faible débit, plusieurs phénomènes entrent en jeu et peuvent expliquer la diminution du taux d'utilisation. Il s'agit notamment des pertes thermiques vers l'extérieur, qui gagnent en influence avec l'allongement des temps de fonctionnement, et des transferts par conduction dans le lit huile/solide, qui ne sont plus négligeables devant les échanges convectifs. Ces contributions tendent à élargir le gradient thermique, et donc dégrader les performances du stockage. Côté modélisation, l'évolution du taux d'utilisation est cohérente avec l'expérimental pour le remplissage en verre, une légère augmentation étant observée avec l'augmentation du débit. Par contre, avec l'acier, un taux d'utilisation plus élevé est obtenu à faible débit : un décalage des conditions de fin de cycle est visible pour cet essai dans la Figure 120, et pourrait expliquer ce résultat. Dans tous les cas, le modèle surestime les performances du pilote de stockage, avec des taux d'utilisation et rendements énergétiques supérieurs aux valeurs expérimentales. L'accord sur le taux d'utilisation s'améliore cependant avec l'augmentation du débit, signe que les phénomènes manquants dans le modèle perdent en influence pour des vitesses de circulation élevées.

L'évolution des temps de charge et décharge est cohérente avec les variations de débit, aussi bien pour les données expérimentales que les prédictions du modèle, une augmentation entraînant un raccourcissement de la durée des cycles. Avec cette augmentation, l'écart entre les durées de charge et décharge se réduit, du fait de la plus faible influence des pertes thermiques sur le processus de charge.

Pour les énergies, l'analyse est faite uniquement sur les essais fonctionnant aux mêmes niveaux de température, ce qui exclut les tests à 0,4 m³.h⁻¹. Des phénomènes contradictoires sont

observés sur les données expérimentales pour les deux remplissages. Pour l'acier, une augmentation du débit entraîne une diminution de l'énergie de charge, alors qu'avec le verre, cette énergie reste relativement constante. Pour l'énergie de décharge, une diminution avec l'augmentation du débit est visible, quel que soit le matériau solide. Plusieurs phénomènes entrent en jeu dans l'évolution des énergies avec la vitesse, et peuvent expliquer ces différentes variations. D'une part, l'augmentation de débit réduit l'influence des phénomènes parasites tels que les pertes thermiques ou la conduction, et devrait donc conduire à une diminution de l'énergie de charge, et une augmentation de l'énergie de décharge. D'autre part, cette augmentation de débit correspond également à une réduction du temps d'échange huile/solide, qui peut donc diminuer l'énergie récupérée lors de la décharge. Au vu des résultats obtenus ici, c'est ce phénomène qui semble prépondérant dans les essais conduits par Bertin Technologies, et dans le modèle. En effet, une diminution des énergies de charge et décharge prédites numériquement est observée, quel que soit le matériau de remplissage.

De manière globale, le modèle retranscrit correctement le comportement du pilote de stockage thermocline, les ordres de grandeur des temps et énergies étant respectés. Sur les profils stabilisés, des décalages persistent sur le profil de fin de charge, en particulier à faible débit, le gradient modélisé étant plus fin qu'en réalité, alors que les prédictions sont correctes pour la fin de décharge. La cohérence obtenue pour les cas à débits élevés permet d'élargir l'étude réalisée sur le pilote, et notamment de détecter une possible valeur seuil au-delà de laquelle l'augmentation de débit n'entraîne plus d'augmentation du taux d'utilisation.

Six vitesses de circulation du fluide caloporteur ont été testées, avec le remplissage en acier afin de maximiser les transferts par conduction au sein du solide. Les paramètres d'entrée du modèle sont rassemblés dans le Tableau 78. Les débits en charge et décharge sont pris égaux, et les conditions de cycle sont « idéales », avec une chauffe à 330°C et un refroidissement à 180°C.

Tableau 78 : Conditions de fonctionnement – Etude numérique de l'influence du débit de fluide caloporteur

Vitesse de circulation (mm.s⁻¹)	1	2	5	8	10	15
Débit de charge/décharge (kg.s⁻¹)	0,075	0,149	0,373	0,597	0,747	1,120
T_{chaud} (°C)	330	330	330	330	330	330
T_{froid} (°C)	180	180	180	180	180	180
T_{fin de charge} (°C)	290	290	290	290	290	290
T_{fin de décharge} (°C)	220	220	220	220	220	220
Nombre de cycles	5	5	5	5	5	5

Les profils de température stabilisés sont comparés dans la Figure 122, et les évolutions des différents paramètres avec le débit sont tracées dans la Figure 123.

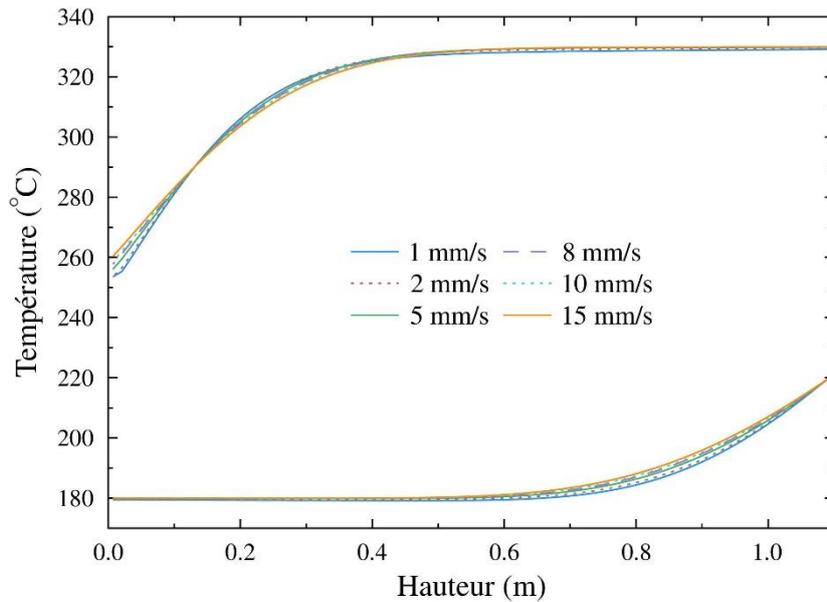


Figure 122 : Influence du débit de fluide caloporteur sur les profils de température stabilisés

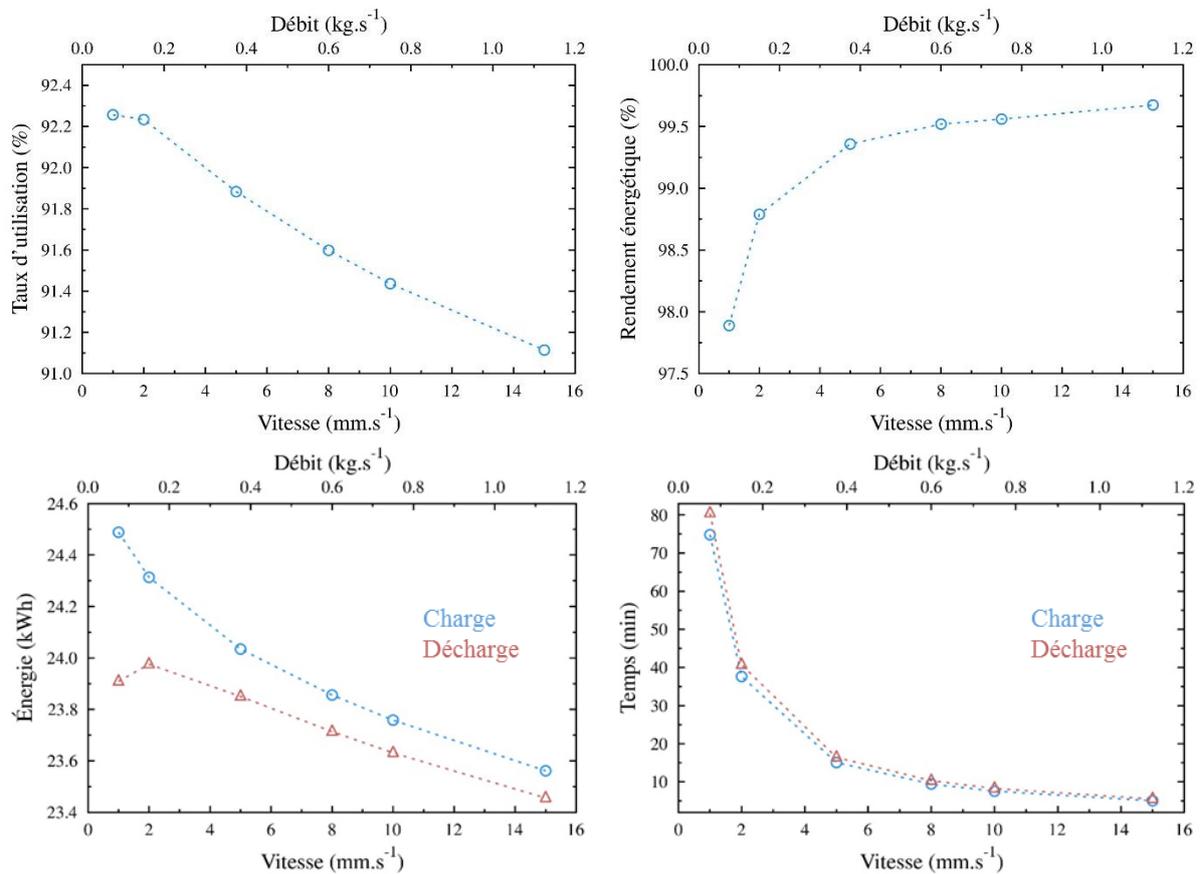


Figure 123 : Influence du débit de fluide caloporteur sur les performances du stockage. De gauche à droite et de haut en bas : taux d'utilisation, rendement énergétique, énergies et temps

Les résultats sont conformes à ce qui était attendu d'après les résultats de la littérature et ceux sur le pilote de Bertin Technologies. L'évolution des énergies et temps est cohérente, une diminution avec l'augmentation du débit étant observée. À l'inverse, le rendement énergétique augmente avec le débit, l'influence des pertes thermiques se réduisant à fort débit.

Pour le taux d'utilisation, il existe une plage optimale de débit qui favorise les performances du stockage, le taux étant légèrement plus élevé. Cette plage est par contre décalée par rapport aux résultats expérimentaux, du fait de la sous-estimation des pertes thermiques dans le modèle. Les pertes ayant très peu d'influence, la diminution du débit ne s'accompagne pas d'un épaississement du gradient, causé par un palier haute température réduit, mais au contraire d'une amélioration de par l'augmentation du temps d'échange huile/solide. Les variations observées sur le taux d'utilisation restent cependant minimales, le cycle utilisé pour l'étude étant très peu contraint sur ces conditions de fin de cycle : une large part du gradient est extraite du stockage à chaque étape, et l'impact que pourrait avoir les différentes vitesses de circulation du fluide sur ce gradient en est d'autant réduit. Afin de s'affranchir de l'influence de ces conditions de cycle, une étude complémentaire est conduite, avec un fonctionnement plus contraint du système. Pour ce nouveau cycle, les températures haute et basse sont maintenues à respectivement 330 et 180°C, mais les températures de fin de charge et décharge sont prises à 230 et 280°C, afin de conserver une plus grande partie du gradient thermique dans le stockage. Les mêmes six vitesses de circulation sont utilisées, et la comparaison des profils stabilisés obtenus est présentée dans la Figure 124.

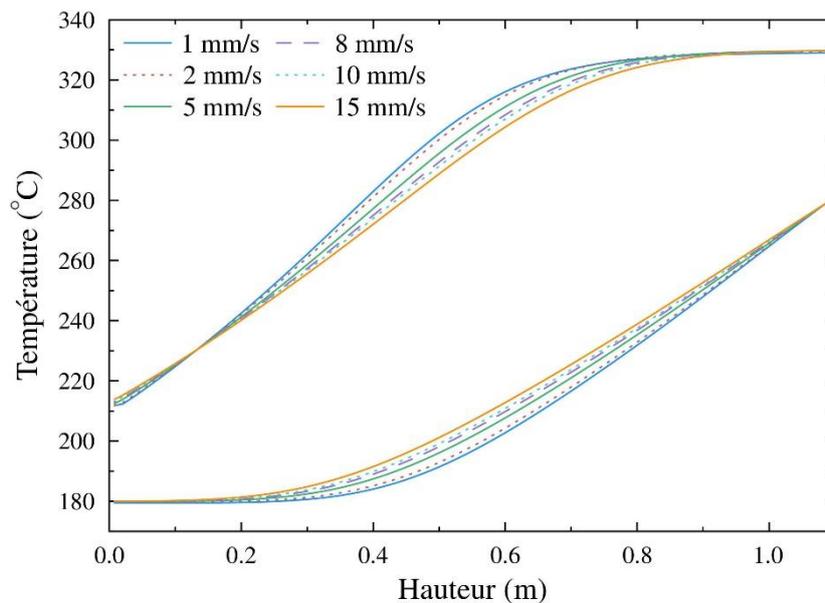


Figure 124 : Influence du débit de fluide caloporteur sur les profils de température stabilisés – Cycle contraint

Le fait de conserver une large part du gradient thermique dans le stockage introduit davantage de variations sur les profils de température stabilisés. L'influence du débit de fluide caloporteur semble ici plus importante, de par son impact direct sur l'efficacité de l'échange huile/solide, et donc sur l'épaisseur du gradient. En effet, deux phénomènes opposés jouent sur cette épaisseur lors de l'augmentation de la vitesse de circulation : d'une part, l'augmentation contribue à une amélioration de l'échange, du fait d'un Reynolds et donc d'un coefficient convectif plus élevés, et d'autre part, l'accélération du fluide dans le stockage réduit le temps d'échange entre l'huile et le solide. Le nombre de Reynolds entre dans le calcul du coefficient d'échange avec une puissance 0,6, alors que le lien vitesse/temps est direct : du point de vue du modèle, avec une sous-estimation des pertes thermiques, la réduction du temps de contact prend le pas sur l'amélioration de l'échange, et l'augmentation de débit dégrade donc les

performances, avec un gradient plus épais. De ce fait, avec ce fonctionnement, aucune plage optimale de débit n'est mise en évidence, comme l'illustre la Figure 125. L'évolution des énergies, rendement et temps est également présentée dans cette Figure 125.

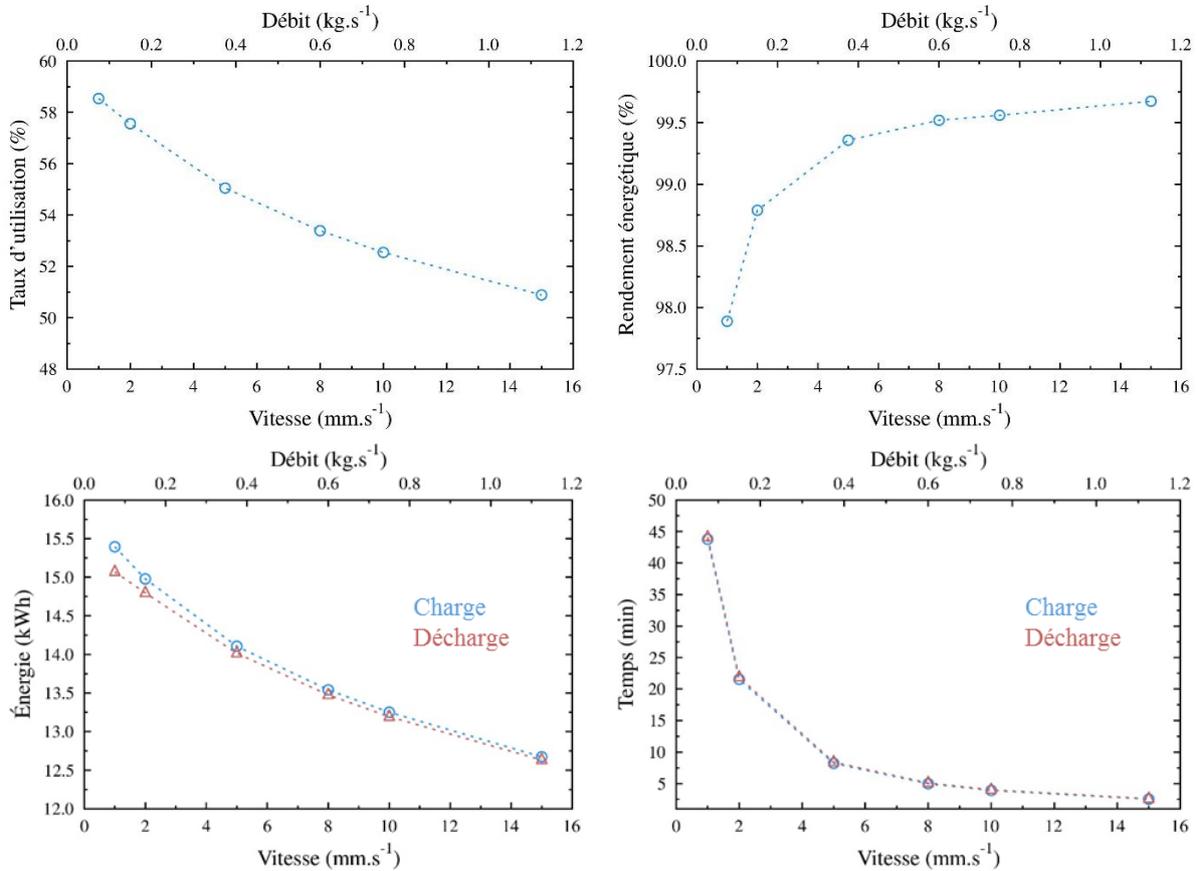


Figure 125 : Influence du débit de fluide caloporteur sur les performances du stockage pour un cycle contraint. De gauche à droite et de haut en bas : taux d'utilisation, rendement énergétique, énergies et temps

Le taux d'utilisation varie effectivement davantage que pour le cycle moins contraint, les valeurs s'échelonnant de 58,5 à 50,9% : l'influence du débit de fluide caloporteur semble donc dépendre des conditions de fonctionnement de l'installation. Les évolutions des énergies, rendement et temps sont similaires à ce qui avait été observé sur le cycle précédent.

Les deux études réalisées ont permis de mettre en évidence une certaine influence du débit de fluide caloporteur sur les performances du système, influence cependant fortement corrélée aux conditions de cyclage. En effet, la vitesse de circulation affecte majoritairement la qualité de l'échange huile/solide, et impacte donc l'épaisseur du gradient thermique. Si ce gradient est extrait du stockage, l'influence du débit sur le comportement du système en sera d'autant réduite.

IV.D.5. Influence des niveaux de température

Cette étude portant sur l'influence des niveaux de température a été réalisée uniquement sur la seconde campagne de test, avec le remplissage en verre soda-lime, en faisant varier la température basse du stockage en maintenant la température haute à 330°C, évaluant ainsi l'influence de l'écart de température global sur les performances du système. Les conditions opératoires pour les essais considérés sont rassemblées dans le Tableau 79.

Tableau 79 : Conditions de fonctionnement du pilote de Bertin Technologies – Influence du niveau de température

Date	T _{chaud} (°C)	T _{froid} (°C)	ΔT (°C)	Débit charge (m ³ .h ⁻¹)	Débit décharge (m ³ .h ⁻¹)	T _{fin de charge} (°C)	T _{fin de décharge} (°C)
21/09/2017	324	179	145	1,27	1,12	290	220
17/10/2017	323	184	139	1,27	1,11	290	220
19/10/2017	318	132	186	1,27	1,06	290	160
19/10/2017	318	101	217	1,27	1,02	290	120

Du fait des différents niveaux de température utilisés, la comparaison des profils de température stabilisés ne peut se faire qu'en adimensionnel. Cette comparaison est présentée dans la Figure 126, pour les quatre écarts de température testés, uniquement du point de vue expérimental.

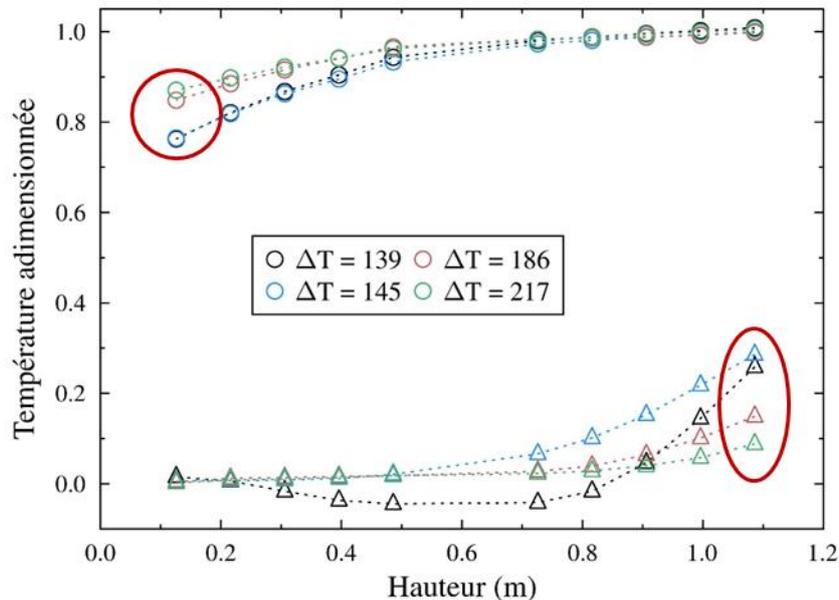


Figure 126 : Profils de température stabilisés – Influence du niveau de température

La Figure 126 illustre clairement que, si les débits et température haute ont été maintenus pour tous les essais, cela n'a pas été le cas pour les conditions de fin de cycle, entourées en rouge. La présence de ce décalage complexifie l'analyse des résultats obtenus, qui ne dépendent plus seulement de l'écart de température global, mais aussi des contraintes de fonctionnement appliquées au système. Les essais les moins contraints, avec les écarts de 186 et 217°C, correspondent à une meilleure utilisation du volume de stockage disponible, les profils de fin de charge et décharge étant davantage éloignés. Sur l'essai du 17/10/2017, avec un écart de 139°C, les perturbations visibles sur le profil de fin de décharge, avec des températures adimensionnées inférieures à 0, soulignent les limites de l'aéro-refroidisseur, qui a des difficultés à tenir la consigne fixée par l'opérateur.

Les valeurs pour les énergies, les temps et le taux d'utilisation sur chaque état stabilisé sont rassemblées dans le

Tableau 80.

Tableau 80 : Performances du pilote de stockage thermocline – Influence du niveau de température

ΔT (°C)	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
139	92,7	17,3	15,7	90,7	16,3	14,9
145	85,4	16,6	15,4	92,7	16,5	15,5
186	91,9	24,7	20,6	83,1	21,2	19,6
217	93,5	35,4	23,3	65,8	27,5	21,3

Les résultats sur le taux d'utilisation sont en accord avec les observations des profils de température stabilisés. Les cycles les moins contraints, avec les écarts de 186 et 217°C, correspondent à des taux d'utilisation plus élevés, respectivement 91,9 et 93,5%, contre 85,4% pour le cycle de référence. La valeur de 92,7%, obtenue pour l'essai avec un écart de 139°C, est artificiellement augmentée du fait des perturbations sur le profil de fin de décharge : en effet, une zone sur ce profil est inférieure à 0, et résulte de variations de la température de sortie de l'aéro-refroidisseur. Ainsi la valeur de 92,7% obtenue est due à des limitations de l'installation, et non à une performance améliorée.

En ce qui concerne les énergies et les temps, des évolutions cohérentes sont observées, une augmentation étant visible avec l'augmentation de l'écart $T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$. À l'inverse, le rendement énergétique diminue, du fait d'un décalage grandissant entre l'énergie apportée en charge et l'énergie récupérée en décharge.

Les résultats obtenus sur le pilote mettent en évidence la forte influence des conditions de fin de cycle sur les performances du système. Afin de s'affranchir des incertitudes liées à l'installation expérimentale, une étude numérique a été réalisée afin de compléter ces données générées sur le pilote. L'objectif est double : d'une part, il s'agit d'évaluer l'influence du niveau de température sur les performances du système, avec des conditions de fin de cycle identiques, et d'autre part d'estimer l'influence des conditions de fin de cycle sur le comportement du stockage.

Les différents tests réalisés sur l'influence du niveau de température sont résumés dans le Tableau 81. Les comparaisons seront obligatoirement réalisées en adimensionnel, et c'est pourquoi les conditions de fonctionnement adimensionnées sont également présentées dans le Tableau 81. Tous les essais sont réalisés en utilisant le verre comme matériau solide, et partant d'un réservoir « vide », c'est-à-dire à la température froide du système. Les zones de remélange seront donc également à cette température. Afin de s'affranchir de l'influence du type de cycle sur les résultats, deux fonctionnements ont été testés, avec des contraintes plus ou moins fortes sur le cyclage.

Tableau 81 : Conditions de fonctionnement – Influence du niveau de température

	Cycle 1				Cycle 2			
Débit de charge (kg.s⁻¹)	0,307	0,307	0,307	0,307	0,307	0,307	0,307	0,307
Débit de décharge (kg.s⁻¹)	- 0,289	- 0,298	- 0,307	- 0,314	- 0,289	- 0,298	- 0,307	- 0,314
T_{chaud} (°C)	330	330	330	330	330	330	330	330
T_{froid} (°C)	230	180	130	90	230	180	130	90
ΔT = T_{chaud} - T_{froid} (°C)	100	150	200	240	100	150	200	240
T_{fin de charge} (°C)	303	290	277	266	263	230	197	170
T_{fin de décharge} (°C)	257	220	183	154	297	280	263	250
T_{fin de charge} adimensionnée	0,73	0,73	0,73	0,73	0,33	0,33	0,33	0,33
T_{fin de décharge} adimensionnée	0,27	0,27	0,27	0,27	0,67	0,67	0,67	0,67
T_{initiale cuve} (°C)	230	180	130	90	230	180	130	90
Nombre de cycles	5	5	5	5	10	10	10	10

Les profils stabilisés pour les quatre essais utilisant différents niveaux de température, pour les deux types de cyclage, sont comparés dans la Figure 127, en adimensionnel.

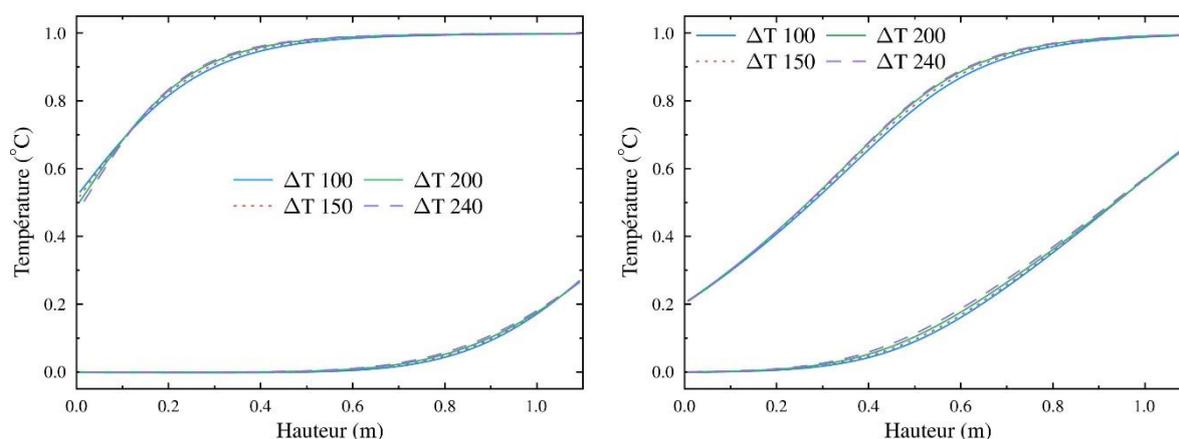


Figure 127 : Influence du niveau de température sur les profils stabilisés. À gauche, cycle 1 ; à droite, cycle 2

Les écarts d'un profil à l'autre paraissent très faibles, quel que soit le type de cycle considéré : le niveau de température utilisé n'a donc que peu d'influence sur le comportement du stockage. Afin de confirmer cette observation sur les profils de température, le taux d'utilisation et les énergies et temps sont rassemblés pour comparaison dans le Tableau 82. Au vu des résultats similaires obtenus pour les deux cycles, seules les valeurs pour le cycle 1 sont présentées.

Tableau 82 : Influence du niveau de température sur les performances du stockage – Cycle 1

	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
ΔT 100	90,7	10,8	10,7	99,0	12,4	13,9
ΔT 150	90,9	16,1	16,0	99,2	12,7	14,0
ΔT 200	91,0	21,3	21,2	99,2	13,0	14,0
ΔT 240	90,9	25,4	25,2	99,1	13,2	14,1

En accord avec les observations réalisées sur la Figure 127, les taux d'utilisation sont très proches pour les quatre écarts de température testés. Pour les énergies, une augmentation est visible avec l'écart, du fait d'une différence plus grande entre température d'entrée et de sortie. Très peu de variations sont visibles sur les temps de charge et décharge. En effet, comme les débits volumiques, et donc la vitesse de circulation dans le lit, ont été maintenus constants d'un essai à l'autre, et que les profils de température adimensionnés sont similaires, le même temps est nécessaire pour atteindre la condition de fin de cycle, quel que soit le niveau de température considéré.

Pour évaluer l'influence des conditions de fin de cycle sur les performances du système, quatre fonctionnements ont été comparés, et sont présentés dans le Tableau 83. Pour chacun, les mêmes températures haute et basse et débits ont été conservés, afin de s'affranchir de toute autre influence que celle des conditions de fin de cycle. Le matériau de remplissage utilisé est le verre, comme pour l'étude précédente sur les niveaux de température.

Tableau 83 : Conditions de fonctionnement – Influence des conditions de fin de cycle

Débit de charge (kg.s⁻¹)	0,307	0,307	0,307	0,307
Débit de décharge (kg.s⁻¹)	- 0,298	- 0,298	- 0,298	- 0,298
T_{chaud} (°C)	330	330	330	330
T_{froid} (°C)	180	180	180	180
T_{fin de charge} (°C)	290	260	230	200
ΔT_{fin de charge} (°C)	110	80	50	20
T_{fin de décharge} (°C)	220	250	280	310
ΔT_{fin de décharge} (°C)	110	80	50	20
T_{initiale cuve} (°C)	180	180	180	180
Nombre de cycles	5	5	10	20

Les profils stabilisés pour les quatre fonctionnements sont comparés dans la Figure 128.

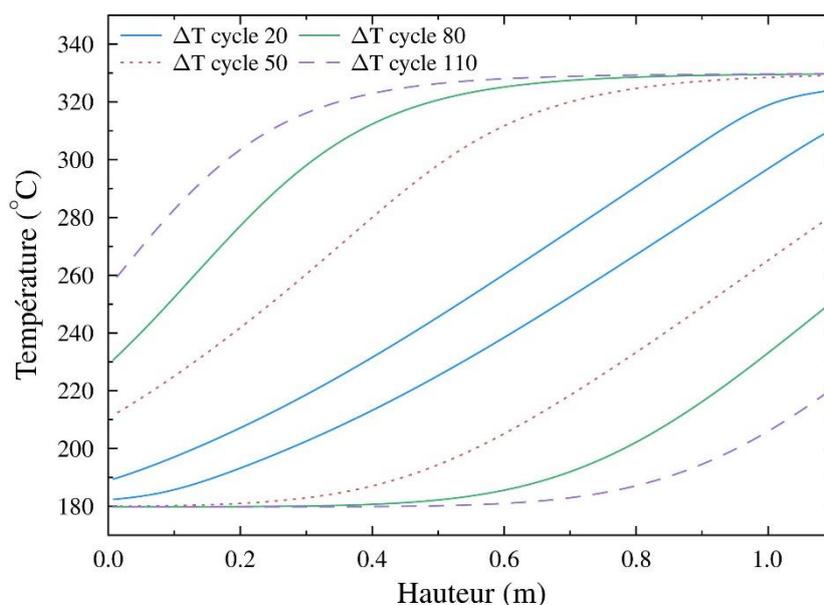


Figure 128 : Influence des conditions de fin de cycle sur les profils de température stabilisés

Une très nette influence des conditions de fin de cycle est visible, les profils de fin de charge et décharge s'éloignant avec la diminution des contraintes sur le cyclage, donc l'augmentation des ΔT en fin de charge et décharge. Des écarts plus élevés en sortie permettent d'extraire une grande part de la zone de gradient thermique, et d'ainsi ne laisser dans la cuve que les paliers haute et basse température, ce qui favorise les performances du système. De plus, un cycle moins contraint se stabilisera plus rapidement, les instabilités liées au gradient étant « évacuées » à chaque cycle : pour un ΔT de 110°C, seulement 2-3 cycles sont nécessaires pour atteindre cet état stabilisé, contre 20 pour un ΔT de 20°C.

Les écarts observés sur les profils de température se reportent sur les autres paramètres liés au cyclage, qui sont rassemblés dans le Tableau 84.

Tableau 84 : Influence des conditions de fin de cycle sur les performances du stockage

	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
$\Delta T_{\text{cycle}} 20$	13,3	2,2	2,1	98,6	1,5	1,6
$\Delta T_{\text{cycle}} 50$	55,9	9,8	9,7	99,3	7,0	7,3
$\Delta T_{\text{cycle}} 80$	79,4	14,0	13,9	99,2	10,4	11,1
$\Delta T_{\text{cycle}} 110$	90,9	16,1	16,0	99,2	12,7	14,0

Le lien entre les conditions de fin de cycle et le taux d'utilisation est direct : un cycle moins contraint utilise davantage du volume de stockage disponible, et sera donc plus performant. Les énergies et les temps augmentent avec les écarts de température tolérés en sortie de stockage. Des conditions de fin de cycle peu contraignantes permettent donc de stocker et déstocker davantage d'énergie, mais nécessitent également des temps de fonctionnement plus longs. À l'échelle du pilote de Bertin Technologies, ces temps restent largement acceptables, mais la recherche d'un optimum entre performance et temps de fonctionnement pourrait se poser à l'échelle d'un démonstrateur. De plus, l'utilisation de contraintes faibles sur le cyclage suppose

de larges variations de la température de sortie de la cuve, avec l'extraction du gradient thermique, qui devront être tolérées par les procédés en amont et aval du stockage.

IV.D.6. Bilan sur le comportement du pilote de stockage thermocline et du modèle LaTEP

Le modèle développé par le LaTEP a été confronté aux données issues du pilote de Bertin Technologies sur plusieurs des campagnes d'essai réalisées, visant à évaluer l'influence du matériau de remplissage, du débit de fluide caloporteur et des niveaux de température. La nature du matériau solide semble peu impacter le taux d'utilisation du stockage, mais de fortes variations sur les temps et les énergies sont observées en fonction de la capacité de stockage des particules. Ces évolutions ont été observées aussi bien sur le pilote qu'avec le modèle, et ont confirmé sa capacité à prédire le comportement d'un stockage thermocline.

Les débits disponibles sur l'installation ont révélé un léger avantage en termes de performance à débit élevé, les phénomènes de pertes thermiques et conduction dans le lit huile/solide devenant moins influents, ce qui a également été obtenu sur le modèle, malgré une sous-estimation des pertes thermiques. Une extension numérique de l'étude sur le débit a permis d'évaluer l'influence de ce paramètre sur deux types de cycle différents : si cette influence est faible sur des cycles peu contraints, pour lesquels une large part du gradient thermique est extraite de la cuve de stockage, elle devient non négligeable pour des cycles contraints, pour lesquels une diminution du taux d'utilisation est observée avec l'augmentation de débit.

En ce qui concerne l'influence du niveau de température, il a été mis en évidence que les conditions de fin de cycle impactaient fortement les performances du système, un cycle moins contraint, avec des écarts de température en fin de charge et décharge élevés, correspondant à une meilleure utilisation du volume de stockage. Cette amélioration au niveau du réservoir de stockage s'accompagne par contre de contraintes plus fortes sur les procédés en amont et aval de la cuve, qui verront de plus larges variations de température. Cette dépendance des performances aux conditions de fin de cycle a également été démontrée numériquement, ce paramètre étant le plus influent parmi ceux évalués, avec le débit de fluide caloporteur. En effet, le matériau de remplissage et le niveau de température apparaissent comme des paramètres secondaires, qui ont peu d'impact sur l'état stabilisé du système, et donc le taux d'utilisation, mais qui joueront cependant un rôle sur les temps et les énergies de charge et décharge.

IV.E. Tests de vieillissement et modélisation du stockage thermocline

Cette partie a pour but de lier les études de vieillissement réalisées et le modèle développé, en intégrant les cinétiques de dégradation obtenues sur les huiles. En effet, jusqu'à maintenant, les propriétés de l'huile dans le modèle correspondaient aux mesures sur le fluide à l'état neuf. En modifiant les équations utilisées, il devient possible de traduire l'évolution de ces propriétés avec le vieillissement de l'huile, et d'ainsi évaluer leur possible influence sur les performances du stockage.

Influence de la composition de l'huile Jarytherm® DBT

Les tests de vieillissement et de compatibilité conduits sur l'huile Jarytherm® DBT ont permis de recueillir un grand nombre d'échantillons d'huile vieillie, à différentes compositions, donc différents pourcentages de dibenzyltoluène restant. Au paragraphe III.D.7, des corrélations ont pu être établies entre la chaleur spécifique et la teneur en DBT, et entre la masse volumique et la teneur en DBT. Par contre, pour la viscosité dynamique, aucune corrélation avec le pourcentage de dibenzyltoluène n'a pu être identifiée. Or cette propriété aura une influence sur le coefficient d'échange huile/solide, et sur les pertes de charge dans la cuve de stockage. Ainsi, afin d'évaluer l'influence du pourcentage de dibenzyltoluène sur le comportement du stockage, seuls les essais réalisés en vieillissement accéléré, pour lesquels toutes les propriétés ont pu être mesurées, seront utilisés pour la suite. Les corrélations obtenues pour la chaleur spécifique, la masse volumique et la viscosité dynamique sont détaillées en Annexe E, à chacun des pourcentages de dibenzyltoluène considérés. Les évolutions de la chaleur spécifique et de la masse volumique avec la température sont linéaires, et il est donc aisé d'extraire une corrélation à partir des mesures réalisées. Pour la viscosité, seules deux mesures de viscosité dynamique sont réalisées, à 40 et 100°C. Une hypothèse a donc été nécessaire pour extrapoler les mesures, et est détaillée en Annexe E. Aucune mesure de conductivité thermique n'ayant été réalisée au laboratoire, hypothèse est faite que cette propriété évolue peu avec la dégradation, et la corrélation correspondant à l'huile neuve est donc utilisée.

Afin d'illustrer l'influence de la composition sur les propriétés de l'huile, les valeurs obtenues par ces corrélations pour la chaleur spécifique, la masse volumique et la viscosité cinématique à une température de 330°C sont rassemblées dans le Tableau 85.

Tableau 85 : Propriétés de l'huile Jarytherm® DBT à 330°C obtenues par corrélation pour différents pourcentages de dibenzyltoluène

DBT (%)	ρ 330°C (kg.m⁻³)	C_p 330°C (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)	ρC_p 330°C (MJ.m⁻³.K⁻¹)	ν 330°C (mm².s⁻¹)
98,7 (neuve)	871,2	2,43	2,11	0,38
80	894,0	2,41	2,15	0,48
70	897,7	2,35	2,11	0,75
60	879,8	2,37	2,08	0,38
50	928,4	2,31	2,15	0,57
40	949,1	2,30	2,18	2,95

En accord avec ce qui avait été observé lors des études de vieillissement, les corrélations respectent une diminution de la chaleur spécifique et une augmentation de la masse volumique avec la chute du pourcentage de dibenzyltoluène. La capacité de stockage varie de manière plus aléatoire, la valeur maximale étant atteinte pour l'échantillon le plus dégradé, du fait d'une masse volumique élevée. Pour la viscosité, des variations indépendantes du pourcentage de dibenzyltoluène sont également observées, le maximum étant par contre nettement atteint pour 40% de DBT restant dans l'huile.

La comparaison des modélisations avec ces différentes propriétés est faite à la fois sur les profils de température stabilisés et les indicateurs de performance décrits au paragraphe IV.D.2, pour

deux types de cycles sur le pilote de Bertin Technologies. Les paramètres d'entrée du modèle sont rassemblés dans le Tableau 86. Un remplissage en verre est utilisé : la capacité de ce matériau de stockage étant plus faible que celle de l'acier, un impact de la variation des propriétés de l'huile sera plus facilement détecté. Les débits volumiques, et donc la vitesse de circulation dans le lit huile/solide, sont maintenus pour chaque essai. En fonction de la masse volumique de l'huile, les débits massiques seront donc différents.

Tableau 86 : Paramètres d'entrée du modèle LaTEP – Influence des propriétés de l'huile Jarytherm® DBT

	Cycle 1	Cycle 2
Débit de charge ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	1,27	1,27
Débit de décharge ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	1,12	1,12
T_{chaud} ($^{\circ}\text{C}$)	330	330
T_{froid} ($^{\circ}\text{C}$)	180	180
$T_{\text{fin de charge}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	230	290
$T_{\text{fin de décharge}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	280	220
$T_{\text{initiale cuve}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	180	180
Nombre de cycles	10	5

Les profils de température obtenus à l'état stabilisé pour les deux cycles sont comparés dans la Figure 129.

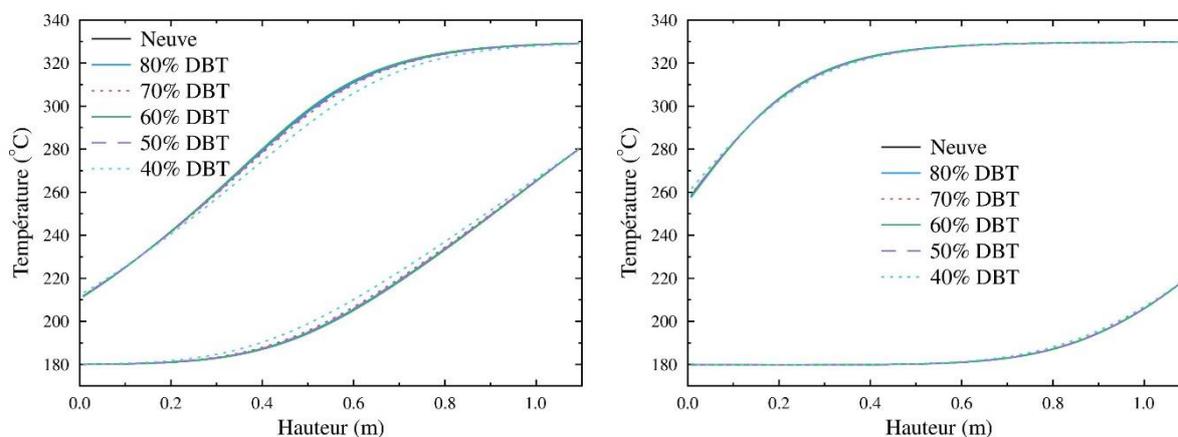


Figure 129 : Influence des propriétés de l'huile Jarytherm® DBT sur les profils de température stabilisés. A gauche, cycle 1 ; à droite, cycle 2

Le fonctionnement avec le cycle 1, qui permet de conserver une grande partie du gradient thermique dans la cuve de stockage, met en évidence une légère évolution des profils de température stabilisés avec la composition de l'huile. À l'inverse, pour le cycle 2, aucune variation significative n'est observée, même avec le plus faible pourcentage de dibenzyltoluène. Ainsi, les propriétés de l'huile semblent majoritairement impacter la forme du gradient thermique : en effet, le coefficient d'échange convectif huile/solide dépend directement de ces propriétés. Une forte augmentation de viscosité, comme c'est le cas pour l'essai à 40% de DBT, conduit à une augmentation du nombre de Prandtl, mais à une diminution du nombre de Reynolds. Ce dernier est utilisé pour calculer le Nusselt avec une puissance de 0,6, contre 1/3 pour le Prandtl : l'augmentation de la viscosité conduit donc à une diminution du coefficient d'échange huile/solide, et un épaississement du gradient thermique. Lorsque le gradient est

majoritairement sorti du stockage, la dégradation de l'échange huile/solide n'est plus visible sur les profils de température.

Les indicateurs de performance correspondant aux deux cycles investigués sont rassemblés dans le Tableau 87.

Tableau 87 : Performances du pilote de stockage – Influence des propriétés de l'huile Jarytherm® DBT

	DBT (%)	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
Cycle 1	Neuve	55,9	9,8	9,7	99,3	7,0	7,3
	80	55,4	9,7	9,7	99,3	6,9	7,3
	70	54,7	9,5	9,5	99,3	6,9	7,3
	60	55,9	9,7	9,7	99,3	7,1	7,4
	50	55,2	9,7	9,6	99,3	6,8	7,3
	40	51,9	9,1	9,0	99,3	6,5	6,9
Cycle 2	Neuve	90,9	16,1	16,0	99,2	12,7	14,0
	80	90,8	16,2	16,0	99,2	12,6	14,0
	70	90,8	16,1	15,9	99,2	12,7	14,2
	60	90,9	16,0	15,9	99,2	12,8	14,1
	50	90,8	16,1	16,0	99,2	12,6	14,2
	40	90,4	16,2	16,0	99,2	12,6	14,2

Les valeurs des taux d'utilisation confirment les observations sur les profils de température : pour le cycle 1, avec un gradient thermique qui reste dans le stockage, une influence de la dégradation des propriétés de l'huile est visible, alors qu'elle disparaît pour le cycle 2. En ce qui concerne les énergies et les temps, les variations sont également plus visibles avec le fonctionnement 1 : pour l'essai à 40% de DBT, l'épaississement du gradient observé sur les profils de température conduit à des charges et décharges plus courtes, réduisant d'autant les énergies stockées et déstockées. Cette huile a pourtant la capacité de stockage la plus élevée, mais la dégradation du gradient thermique compense cet avantage. Sur le fonctionnement 2, l'influence de cette capacité de stockage est légèrement visible sur les énergies, les valeurs correspondant à l'essai à 40% de DBT étant parmi les plus élevées. Elles restent cependant très proches des autres, alors qu'une nette différence est observée sur la capacité de stockage : $2,18 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour l'essai à 40% contre $2,08 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour l'essai à 60%. Ainsi, la dégradation de l'échange huile/solide contrebalance la capacité de stockage plus élevée.

Les modélisations présentées ont mis en évidence le faible impact des propriétés de l'huile sur le comportement du stockage, et donc le peu d'influence de la dégradation du fluide caloporteur. Il est important de rappeler ici qu'il s'agit d'un système thermocline dual-media, et que la majorité du stockage est donc réalisée dans le lit de solide, pour lequel les propriétés sont considérées constantes. L'influence des propriétés du fluide en est d'autant diminuée. Quelques variations sont observées pour l'essai avec une huile à 40% de DBT, mais la corrélation utilisée pour la viscosité cinématique conduit à une surestimation de cette propriété à haute température, et pourrait donc être responsable des décalages obtenus.

Prise en compte des pertes de charge

Les tests réalisés précédemment ont montré une certaine indépendance du comportement du stockage à la dégradation de l'huile, même pour un échantillon fortement dégradé, pour lequel une nette augmentation de la viscosité et de la capacité de stockage étaient observées. Les propriétés de l'huile sont également importantes pour les pertes de charge dans la cuve de stockage, qui peuvent être calculées à l'aide de la relation d'Ergun [162], présentée ci-dessous :

$$\frac{\Delta P}{H_{lit}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_f U_{sup}}{D_p^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f U_{sup}^2}{D_p} \quad (IV.29)$$

La vitesse utilisée dans la relation d'Ergun est la vitesse superficielle U_{sup} , c'est-à-dire la vitesse en fût vide, qui considère donc une porosité de 1 dans la cuve de stockage.

Pour les différents pourcentages de dibenzyltoluène considérés au paragraphe précédent, les pertes de charge ont été calculées à deux températures :

- une température de démarrage de l'installation à froid de 20°C : contrairement aux sels fondus, aucun traçage de l'installation n'est nécessaire, l'huile restant fluide même en dessous de 0°C, et il est donc envisageable que lors d'arrêts prolongés de l'installation, la température du système tombe à la température ambiante ;
- une température de décharge, la température la plus basse rencontrée lors du fonctionnement normal du stockage, 180°C.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 88.

Tableau 88 : Pertes de charge calculées pour le pilote de Bertin Technologies en fonction du pourcentage de dibenzyltoluène restant dans le fluide

DBT (%)	Pertes de charge à 20°C (Pa)	Pertes de charge à 180°C (Pa)
98,7 (neuve)	1330	27
80	1702	33
70	2694	49
60	1342	27
50	2034	39
40	10975	184

Les pertes de charge obtenues sont faibles, ce qui est cohérent avec la hauteur du pilote de stockage, soit 1,1 m. Dans le cas d'une installation de taille industrielle, les valeurs, et donc l'influence de la viscosité, seraient plus élevées. Une augmentation forte des pertes de charge est néanmoins observée pour l'huile à 40% de DBT, en accord avec la forte augmentation de viscosité obtenue pour cette composition. En ce qui concerne l'effet de la température, les pertes de charge sont plus importantes à 20°C, température pour laquelle le fluide est plus dense et visqueux.

Influence du matériau de remplissage

Plusieurs familles de matériaux ont été évaluées au contact de l'huile Jarytherm® DBT, avec chacune des propriétés et une compatibilité différentes. Les deux combinaisons les plus performantes, l'acier et le verre soda-lime, ont été introduites dans le pilote de Bertin Technologies, et le comportement du stockage avec ces matériaux a donc déjà fait l'objet de modélisations dans les paragraphes précédents. L'objectif est ici de comparer les autres solides envisagés dans l'étude de compatibilité, en termes de performances de stockage.

La comparaison se base sur le comportement du stockage au temps initial : aucune dégradation de l'huile n'est prise en compte, afin de détecter une possible influence du matériau solide, et donc de sa capacité de stockage. Deux fonctionnements sont considérés, afin de s'affranchir de l'influence des conditions de fin de cycle. Les paramètres sont rassemblés dans le Tableau 89. La température haute est choisie à 340°C, en accord avec la température de vieillissement utilisée lors des tests de compatibilité. La modélisation est réalisée avec les dimensions et géométries du pilote de Bertin Technologies, et les débits sont donc maintenus à 1,27 m³.h⁻¹ en charge et 1,12 m³.h⁻¹ en décharge.

Tableau 89 : Paramètres d'entrée du modèle – Influence du matériau de remplissage

	Cycle 1	Cycle 2
Débit de charge (kg.s⁻¹)	0,305	0,305
Débit de décharge (kg.s⁻¹)	- 0,296	- 0,296
T_{chaud} (°C)	340	340
T_{froid} (°C)	190	190
T_{fin de charge} (°C)	240	300
T_{fin de décharge} (°C)	290	230
T_{initiale cuve} (°C)	190	190
Nombre de cycles	10	5

Cinq matériaux différents sont comparés : l'acier, le verre soda-lime, le béton, le quartzite et l'alumine. Les propriétés intégrées dans le modèle sont présentées dans le Tableau 90. Afin de ne conserver que l'influence de ces propriétés sur les performances du stockage, hypothèse est faite que toutes les particules sont sphériques et d'un diamètre de 7 mm.

Tableau 90 : Propriétés des solides intégrés dans le modèle de stockage thermocline dual-media

Matériau	ρ (kg.m⁻³)	C_p (J.kg⁻¹.K⁻¹)	ρC_p (MJ.m⁻³.K⁻¹)	λ (W.m⁻¹.K⁻¹)
Acier	7870	565	4,45	49,8
Alumine	3670	750	2,75	21
Verre soda-lime	2500	1000	2,50	1,0
Béton	2300	1000	2,30	1,7
Quartzite	2500	830	2,08	5,69

La comparaison des profils stabilisés pour les deux types de fonctionnement est présentée dans la Figure 130.

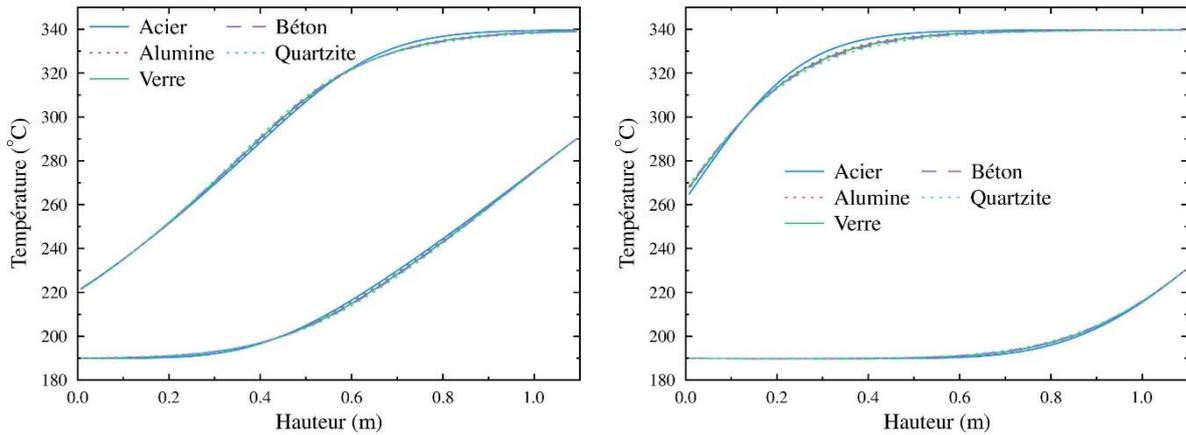


Figure 130 : Influence du matériau de remplissage sur les profils de température stabilisés. A gauche, cycle 1 ; à droite, cycle 2

Les tendances sont les mêmes pour les deux types de cycle : un léger avantage sur le profil de fin de charge semble se dégager pour l'acier, le matériau à la capacité de stockage la plus élevée, mais peu de variations sont visibles sur les profils de température. Afin d'avoir une évaluation plus quantitative, les taux d'utilisation, énergies et temps sont rassemblés dans le Tableau 91. Les résultats étant similaires pour les deux fonctionnements, seules les valeurs pour le cycle 1 sont présentées.

Tableau 91 : Influence du matériau de remplissage sur les performances du stockage – Cycle 1

	Taux d'utilisation (%)	Énergie de charge (kWh)	Énergie de décharge (kWh)	Rendement énergétique (%)	Temps de charge (min)	Temps de décharge (min)
Acier	55,9	14,4	14,3	99,3	10,1	10,6
Alumine	55,7	10,4	10,3	99,3	7,4	7,7
Verre	56,0	9,8	9,8	99,3	7,0	7,3
Béton	56,1	9,4	9,3	99,3	6,7	7,0
Quartzite	56,4	8,9	8,8	99,3	6,3	6,6

Peu de différences apparaissent effectivement sur le taux d'utilisation, les performances du stockage étant donc relativement indépendantes du remplissage. L'avantage observé sur le profil de fin de charge pour l'acier ne se reporte pas sur le taux d'utilisation, du fait d'un profil de fin de décharge également légèrement décalé vers le haut par rapport aux autres matériaux. La nature du solide prend par contre toute son importance dans l'énergie stockée et déstockée, et dans les temps de fonctionnement du système. Une hiérarchisation des énergies est visible dans le Tableau 91, la valeur la plus élevée correspondant au matériau à la plus grande capacité de stockage. Ainsi, un même volume rempli de billes d'acier peut stocker environ 60% de plus qu'un volume rempli de quartzite. Les coûts de ces deux systèmes seront cependant différents, de même que leurs masses respectives, et un optimum doit donc être trouvé entre contraintes économiques, mécaniques et thermiques.

À ces paramètres s'ajoute également la question de la durabilité du système, et notamment des matériaux de stockage. En utilisant les résultats obtenus lors des tests de compatibilité, il est possible d'estimer le vieillissement de l'huile au cours du temps, et donc l'évolution de ses propriétés. Le calcul est réalisé pour deux combinaisons : huile/acier, matériau ayant montré

une certaine compatibilité avec l'huile, et huile/quartzite, matériau pour lequel une dégradation accélérée a été observée. À partir des résultats obtenus en vieillissement sur 500h, il est possible d'extrapoler la dégradation de l'huile sur plusieurs années, en faisant l'hypothèse que la dégradation sera linéaire, et d'ainsi obtenir une teneur en dibenzyltoluène, correspondant à des propriétés thermiques plus ou moins dégradées. L'intégration de ces propriétés dans le modèle développé, présentée au paragraphe précédent, a permis de montrer la relative indépendance du stockage à la dégradation de l'huile, jusqu'à un pourcentage de dibenzyltoluène de 40%. Pour les pertes de charge, une forte augmentation a été observée entre 50 et 40% de dibenzyltoluène, du fait d'une importante variation de la viscosité. Un seuil de 50% permet donc de conserver une marge de sécurité vis-à-vis du fonctionnement de l'installation, et sera utilisé dans les calculs suivants pour définir la durée de vie du stockage.

Pour cela, une équivalence entre opération en cyclage et test isotherme doit être réalisée. Les hypothèses suivantes sont utilisées pour cette équivalence :

- fonctionnement du stockage 330 jours par an ;
- 1 cycle réalisé par jour, avec 4h de charge et 4h de décharge.

L'étude en cyclage sur le banc de vieillissement a permis d'estimer que sur le temps total de fonctionnement, 33% pouvait être considéré comme passé à la température haute : avec 8h de fonctionnement par cycle et donc par jour, cela donne 2,64h à température haute. Avec ces hypothèses, les durées de vieillissement nécessaires à atteindre un pourcentage de 50% de dibenzyltoluène peuvent être calculées, et transformées en temps de fonctionnement. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 92.

Tableau 92 : Equivalence des temps de fonctionnement vers les temps équivalents en isotherme

	JDBT/Acier	JDBT/Quartzite
Temps en isotherme pour atteindre 50% de DBT (h)	5181	553
Durée de fonctionnement (jours)	1962	210
Durée de fonctionnement (années)	5,4	0,6

La combinaison de l'huile Jarytherm® DBT avec le quartzite avait déjà été écartée lors des études de vieillissement : cela se confirme ici, une dégradation des performances du stockage devant être observée après seulement 210 jours de fonctionnement avec une température haute de 340°C. L'acier paraît plus prometteur, l'installation pouvant fonctionner 5 ans sans dégradation du comportement du stockage, et remplacement du fluide caloporteur.

Pour une analyse plus complète, le coût des différents matériaux doit cependant être pris en compte, l'objectif du thermocline dual-media étant notamment de rendre le système plus compétitif en remplaçant l'huile par un solide bon marché. Le prix de vente du quartzite est de l'ordre de 30€/t, contre 800€/t dans le cas de l'acier ou du verre (selon une pré-étude réalisée dans le cadre du projet Therm'Stock par le groupe CNIM) : l'utilisation de ces matériaux entraînera donc une nette augmentation de l'investissement initial, mais contribuera également à allonger considérablement la durée de vie de l'huile à haute température. Un compromis doit donc être trouvé entre coût du matériau solide et nombre de renouvellement du fluide caloporteur sur la durée de vie du système.

Une évaluation économique simple a été réalisée, en se basant uniquement sur les coûts des matériaux de remplissage, pour une capacité de stockage donnée. Cette capacité a été fixée à 10 MWh_{th}, avec un fonctionnement entre 190 et 340°C, valeurs qui avaient été envisagées dans le projet Therm'Stock. Connaissant les capacités de stockage respectives des différents matériaux solides et de l'huile Jarytherm® DBT (valeur moyennée sur la gamme de température utilisée), il est possible de calculer le volume de stockage nécessaire à atteindre ces 10 MWh. En pratique, ce volume serait majoré afin de conserver une marge de sécurité, mais pour la comparaison, il sera pris tel que calculé selon la formule suivante :

$$V = \frac{\text{Capacité de stockage}}{\Delta T(\varepsilon\rho_{f,moy}C_{pf,moy} + (1 - \varepsilon)\rho_s C_{p,s})} \quad (\text{IV.30})$$

Le volume du stockage et donc les volumes de matériaux étant connus, l'investissement initial nécessaire à l'achat de ces matériaux est calculé. Ensuite, en fonction du solide mis au contact de l'huile Jarytherm® DBT, un certain nombre de renouvellements du fluide caloporteur seront nécessaires sur la vie de l'installation, fixée à 15 ans. Pour l'acier et le verre, d'après les résultats présentés dans le Tableau 92, un renouvellement devrait être réalisé après 5 ans de fonctionnement, soit deux en 15 ans. Avec le quartzite, un remplacement annuel du fluide devrait être mis en place, pour un fonctionnement à une température haute de 340°C. Ce nombre de renouvellement permettra de calculer un coût lié à l'opération du système de stockage. Pour chacune des combinaisons huile/solide, les coûts initiaux et en opération sont comparés dans le Tableau 93. Les hypothèses utilisées pour le calcul sont listées ci-après :

- Porosité 0,4 ;
- Fonctionnement entre 190 et 340°C (propriétés de l'huile calculées à la température moyenne, 265°C) ;
- Capacité de stockage : 10 MWh ;
- Durée de vie du système de stockage : 15 ans ;
- Coût Jarytherm® DBT : 5,5€/L ;
- Coût matériaux solides : acier et verre, 800€/t, quartzite, 30€/t.

Tableau 93 : Estimation économique pour différentes combinaisons huile/solide – Stockage de 10 MWh fonctionnant entre 190 et 340°C

	Jarytherm® DBT / Acier	Jarytherm® DBT / Verre	Jarytherm® DBT / Quartzite
Volume de stockage (m ³)	69	104	117
Volume d'huile (m ³)	28	41	47
Volume de solide (m ³)	41	62	70
Coût initial huile (k€)	152	228	256
Coût initial solide (k€)	260	124	5
Coût initial – Total (k€)	412	352	261
Nombre de renouvellements	2	2	14
Coût renouvellements (k€)	303	456	3590
Total sur la vie du stockage (M€)	0,72	0,81	3,85

Du fait de son faible coût, le quartzite correspond au plus faible investissement initial parmi les matériaux étudiés. Le stockage fonctionnant à haute température, cette combinaison est cependant désavantagée par le nombre élevé de remplacements du fluide nécessaires, qui aboutit à un coût total sur la vie du système presque cinq fois supérieur aux résultats obtenus avec le verre et l'acier. Malgré un investissement plus important lors de la construction du stockage, les combinaisons huile/acier et huile/verre semblent donc prometteuses pour une application industrielle à haute température.

IV.F. Modèle de stockage thermocline dual-media – Bilan

Un modèle monodimensionnel de stockage thermocline dual-media a été développé et présenté. Il s'appuie sur plusieurs hypothèses, dont l'absence de gradient thermique dans les particules solides et la présence d'un écoulement piston dans le système, qui permet de ramener son fonctionnement à son axe central. Le modèle a dans un premier temps été validé sur les données de la littérature. Trois stockages, de volumes variés, ont été choisis, et ont permis de vérifier la cohérence des prédictions du modèle en temps et en cyclage. Une sous-estimation des pertes thermiques sur des stockages de volume réduit a cependant été mise en évidence, ainsi que les limites d'une modélisation du lit huile/solide seul.

Prenant en compte cette dernière constatation, des zones de remélange, volumes d'huile seule en amont et aval du lit de particules, ont été ajoutées au modèle pour sa validation sur le pilote de Bertin Technologies. Une présentation de cette installation a d'abord été proposée, suivie de l'analyse des résultats générés, qui a notamment permis de vérifier le comportement monodimensionnel du stockage.

La validation du modèle sur le pilote a été effectuée en parallèle de l'analyse des données expérimentales, afin de vérifier la cohérence des prédictions du modèle pour le comportement d'un stockage thermocline. L'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement a été évaluée. Les conditions de fin de cycle, qui définissent la part de gradient thermique extraite du stockage, jouent un rôle prépondérant dans l'utilisation du volume de la cuve, qui est augmentée pour des cycles peu contraints, évacuant la majorité du gradient. Le débit de fluide caloporteur impacte également le comportement du stockage, en particulier sur des cycles contraints, la forme du gradient thermique dépendant fortement du temps d'échange huile/solide. L'influence de ce paramètre est également très nette sur les énergies et temps de charge/décharge, qui diminuent avec l'augmentation du débit. Les influences du matériau de remplissage et des niveaux de température, également investigués, sont limitées, et ne seront visibles que sur les énergies et temps de cycle. En effet, un matériau d'une capacité de stockage élevée, comme l'acier, correspondra à des énergies et des temps de fonctionnement plus élevés.

Le modèle prédisant correctement le comportement du pilote de Bertin Technologies, malgré des décalages sur le processus de charge, notamment du fait de la sous-estimation des pertes thermiques, les résultats des tests de vieillissement y ont été intégrés. En effet, les propriétés de l'huile utilisées par le modèle ont été modifiées pour correspondre à différents pourcentages de dibenzyltoluène, et donc différentes dégradations du fluide caloporteur. La comparaison des performances modélisées à ces différents pourcentages a montré une influence faible du vieillissement de l'huile sur le comportement global du système. Le calcul des pertes de charge

a par contre montré une forte augmentation pour des pourcentages de dibenzyltoluène inférieurs à 50%, en accord avec les variations de viscosité observées lors des tests de vieillissement. Une analyse économique simplifiée a permis de confirmer l'intérêt des combinaisons huile/acier et huile/verre pour le fonctionnement sur le long terme d'une installation de stockage à haute température.

Conclusions et perspectives

Les technologies de stockage d'énergie ont vocation à se développer dans les années à venir, ces systèmes trouvant de multiples applications dans les secteurs énergétiques et industriels. En effet, leur capacité à découpler la production d'énergie de la demande constitue un atout majeur pour l'intégration des énergies renouvelables, la valorisation de la chaleur fatale, et le développement des réseaux de chaleur et de froid urbains. Parmi les systèmes investigués, le stockage thermocline dual-media permet de stocker l'énergie thermique sous forme sensible dans une cuve contenant un fluide caloporteur en contact direct avec une matrice solide, et constitue donc une alternative plus économique à la technologie à deux cuves, plus répandue actuellement.

Le stockage thermocline dual-media a fait l'objet du projet industriel Therm'Stock, porté par le groupe CNIM, qui a permis la réalisation du travail présenté dans ce manuscrit au sein du laboratoire LaTEP de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. L'une des premières étapes pour le design de ces systèmes correspond au choix des matériaux de stockage, qui doivent être adaptés à l'application visée, et notamment aux températures de fonctionnement. Le projet s'est centré sur la gamme 100-350°C, qui a conduit à la sélection d'une huile thermique comme fluide caloporteur. Plusieurs retours d'expérience sur des systèmes fonctionnant avec ce type de fluide sont disponibles dans la littérature, mais aucune expérience n'a été conduite au-dessus de 300°C. Ainsi, la gamme 300-350°C, comprise dans les objectifs du projet Therm'Stock, devait être explorée afin de garantir les performances et la résistance des matériaux de stockage à ces températures.

Dans un premier temps, une sélection a été réalisée sur les fluides disponibles commercialement, sur la base de critères liés aux performances énergétiques (capacité de stockage, viscosité), à la sécurité de l'installation (températures de point éclair et d'auto-inflammation) et aux gammes de température et pression visées par le projet Therm'Stock. Cinq huiles synthétiques se sont démarquées : la Jarytherm® DBT, la Marlotherm® SH, la Dowtherm® G et les Therminol® 66 et 68. Afin de compléter cette première sélection, une huile minérale et une huile silicone, respectivement la Sonitherm® n°2 et la DPDM® 400, ont également été investiguées. Ces sept huiles ont été caractérisées à l'état neuf, à l'aide du matériel disponible au LaTEP, et d'un partenariat avec l'IPREM, laboratoire de l'UPPA. Des protocoles spécifiques ont été développés pour la mesure de la chaleur spécifique, de la masse volumique et de la viscosité dynamique, et validés par comparaison avec les données de la littérature. Un suivi de la composition des huiles synthétiques a également été mis en place, par chromatographie en phase gazeuse. Les caractérisations réalisées sur les sept huiles neuves ont mis en évidence peu de différences d'un fluide à l'autre, leurs capacités de stockage respectives étant très proches. Le choix de l'huile à utiliser dans le système de stockage s'est donc basé sur d'autres critères, et notamment la sécurité de l'installation, qui a conduit à la sélection de l'huile Jarytherm® DBT du fait de sa température d'auto-inflammation élevée. Par la suite, une caractérisation plus poussée du fluide a été réalisée au travers de tests de vieillissement et de compatibilité, dans un banc d'essai dédié. Ce banc se compose de huit cellules indépendantes en acier inoxydable, et fonctionne en statique, aucune circulation de l'huile n'étant mise en

place. Les températures de vieillissement testées ont été comprises entre 300 et 365°C, sur des durées de 500 à 3000h.

L'objectif de ces études sur le banc d'essai était d'une part de confirmer le choix de l'huile Jarytherm® DBT, et d'évaluer son comportement en fonctionnement à haute température, et d'autre part d'identifier un ou plusieurs matériaux solides compatibles, qui pourraient être intégrés au système de stockage. Les premiers tests ont donc porté sur la compatibilité de la Jarytherm® DBT avec plusieurs familles de matériaux, à 330 et 340°C. Afin de conclure sur la pertinence des différents solides, les évolutions de la composition de l'huile et de ses propriétés ont été suivies au cours du vieillissement. Certains matériaux, tels que l'acier, le verre et l'alumine, ont montré une bonne compatibilité avec le fluide, les dégradations observées étant similaires pour l'huile vieillie en présence de ces solides et l'huile vieillie seule. D'autres solides, les roches naturelles ou le béton, ont provoqué un vieillissement accéléré du fluide, détecté par une diminution marquée du pourcentage de dibenzyltoluène, le composé majoritaire de l'huile Jarytherm®.

Cette dégradation accélérée a été attribuée à des mécanismes catalytiques, liés au contact de l'huile et des solides. Afin d'identifier ces catalyseurs, une analyse de la composition des solides concernés a été réalisée par spectrométrie ICP. La concentration de quatre éléments, silice, aluminium, fer et calcium a été mesurée. Pour deux des matériaux testés, le quartzite et le sable siliceux, une caractérisation quasi-totale a pu être réalisée, confirmant qu'au moins un des catalyseurs de la dégradation de l'huile correspondait à l'un des quatre éléments testés. Des tests de vieillissement en présence d'oxydes de silice, d'oxydes de calcium, d'oxydes d'aluminium et d'oxydes de fer III ont mis en évidence un vieillissement accéléré du fluide en présence des oxydes de fer. Ainsi, des études complémentaires ont permis d'identifier le type de mécanisme impliqué, une catalyse hétérogène, et l'influence forte de la température et de la masse de catalyseur introduite.

Au vu de ces dégradations observées sur l'huile Jarytherm® DBT en présence de certains matériaux, des tests similaires ont été réalisés avec les six autres huiles sélectionnées initialement. Aucune n'a cependant montré de résistance particulière à la catalyse, des dégradations fortes étant observées après mise en contact avec du quartzite à 340°C sur 500h. Plusieurs tendances de vieillissement ont par contre été mises en évidence lors de ces essais. Certaines huiles forment simultanément des composés légers et des composés lourds lors de leur vieillissement (Jarytherm® DBT, Marlotherm® SH, Therminol® 68), alors que d'autres (Dowtherm® G, Therminol® 66) se transforment préférentiellement en composés légers. Ces comportements différents nécessitent des contre-mesures adaptées sur les installations, dont la facilité de mise en place pourra arbitrer le choix de l'un ou l'autre fluide.

Le mécanisme catalytique a montré une forte dépendance à la température de vieillissement utilisée, et ce paramètre joue effectivement un rôle important dans la dégradation du fluide, même en vieillissement seul. Une étude conduite sur des températures de 300 à 360°C sur l'huile Jarytherm® DBT seule a permis de mettre en évidence une tendance exponentielle de dégradation avec l'augmentation de température. Si le pourcentage de dibenzyltoluène a fortement varié sur les différents essais, aucune évolution significative des propriétés de l'huile (chaleur spécifique, masse volumique, viscosité dynamique) n'a par contre été observée. Cette

constatation a mené à la réalisation d'une étude en vieillissement accéléré, dans le but de lier la composition de l'huile à ses propriétés. Pour ce faire, des échantillons de fluide à 80, 70, 60, 50 et 40% de dibenzyltoluène ont été obtenus et analysés. Aucune variation significative de la capacité de stockage de l'huile n'a été observée sur ces échantillons, confirmant une certaine stabilité des performances vis-à-vis de la composition du fluide. Cependant, une forte augmentation de viscosité a été détectée sur un échantillon à 40% de dibenzyltoluène, avec également l'apparition de dépôts solides dans l'huile. Ces observations ont conduit à la définition d'un seuil limite d'utilisation de l'huile Jarytherm® DBT de 50%.

La majorité des tests réalisés ont duré 500h, soit trois semaines, ce qui reste très faible par rapport à un système de stockage, dont la durée de vie est de l'ordre de 10-20 ans. Des essais sur des durées plus longues, jusqu'à 3000h, ont permis de mieux caractériser le comportement de l'huile Jarytherm® DBT sur le long terme. Trois températures ont été testées, 320, 330 et 340°C. Pour les deux premières, une dégradation linéaire a été obtenue, alors qu'une accélération du vieillissement a été détectée à 340°C. Cette déviation peut être attribuée à la température de travail choisie, proche de la limite d'utilisation de l'huile et/ou à des artefacts de mesure liés au dispositif expérimental, qui ont conduit à une étude du banc d'essai.

Plusieurs aspects ont été considérés, le premier étant la reproductibilité des vieillissements réalisés dans les mêmes conditions de température et durée. Cette reproductibilité s'est vérifiée sur la majeure partie des tests considérés, certains décalages étant néanmoins visibles du fait d'incertitudes sur les températures réelles de vieillissement, notamment en paroi de cellule. Une étude en cyclage a ensuite permis de définir une équivalence entre ce fonctionnement et les tests réalisés en isotherme. Les résultats obtenus ont montré que pour des cycles intégrant des paliers haute température d'une durée importante, rendant négligeable les temps de chauffe et refroidissement, seule la durée de ce palier devait être considérée dans l'équivalence avec les tests isotherme. À l'inverse, pour des cyclages comprenant des paliers plus courts, 33% du temps de chauffe et refroidissement doit être ajouté aux durées de palier afin d'obtenir une relation cohérente entre isotherme et cyclage. Cette équivalence, combinée au seuil limite d'utilisation de 50% de dibenzyltoluène, a notamment permis l'extrapolation des tests longue durée à un fonctionnement dans un stockage réel. Enfin, une comparaison des résultats obtenus sur le banc de vieillissement avec des données d'un cas industriel a été présentée, et a souligné la surestimation de la dégradation du fluide avec le banc d'essai. Ainsi, les conclusions obtenues en laboratoire permettent de conserver une marge de sécurité vis-à-vis d'un fonctionnement industriel.

Une seconde possibilité d'étendre les résultats des tests de vieillissement à un fonctionnement réel a été de développer un modèle de stockage thermocline dual-media. Les hypothèses choisies ont permis de se ramener à un modèle monodimensionnel, centré sur le lit huile/solide, et intégrant les phénomènes de conduction et de pertes thermiques. Ce modèle a été dans un premier temps validé sur les données de trois installations expérimentales issues de la littérature, qui ont permis de vérifier la cohérence des prédictions en temps et sur des cas de cyclage. Une application plus poussée a ensuite été développée, à partir des données issues d'un pilote de stockage thermocline dual-media. Ce pilote, construit et exploité par Bertin Technologies dans le cadre du projet Therm'Stock, a permis la collecte de nombreuses données expérimentales,

qui à leur tour ont permis une validation du modèle, et l'évaluation de l'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement sur les performances du système de stockage. Les conditions de fin de cycle, qui déterminent la part de gradient thermique extraite à chaque étape du cycle, ont un impact fort sur les performances du système, et notamment sur le volume réellement utilisé pour le stockage. En effet, pour des cycles peu contraints, donc avec des conditions de fin de cycle tolérant une extraction forte du gradient, la majorité de la cuve est occupée par les paliers haute et basse température, ce qui permet de maximiser l'utilisation du système. Cependant, ce fonctionnement implique des énergies et temps plus élevés, ainsi qu'une forte variation de la température de sortie du stockage, qui devra être acceptée par les procédés en amont et aval du réservoir. Parmi les paramètres investigués, aussi bien sur le pilote qu'au travers du modèle, le débit de fluide caloporteur joue également un rôle important dans le comportement du stockage. Une augmentation de ce débit s'accompagne de deux phénomènes opposés, avec d'une part l'augmentation du coefficient d'échange huile/solide, et d'autre part la diminution du temps d'échange. Pour le pilote et le modèle, c'est ce dernier aspect qui est apparu prépondérant, une diminution du volume utile au stockage étant observée avec l'augmentation de débit. Enfin, deux autres paramètres ont été évalués, la nature du matériau de remplissage et les niveaux de température, et impacteront majoritairement les énergies et temps de charge et décharge.

Afin de créer un lien entre les études de vieillissement présentées et les performances du stockage, des propriétés correspondant à des échantillons d'huile dégradées ont été intégrées au modèle. La comparaison des modélisations obtenues a permis de montrer que l'influence des propriétés du fluide sur le comportement global du stockage était limitée, à l'exception des pertes de charge qui dépendent fortement de la viscosité de l'huile.

Plusieurs perspectives au travail présenté dans ce manuscrit pourraient être envisagées, aussi bien pour les tests de vieillissement réalisés sur les huiles que pour la partie modélisation.

En ce qui concerne les essais de vieillissement, il serait pertinent d'améliorer le dispositif existant, d'une part sur son étanchéité afin de limiter les pertes par évaporation du fluide, et d'autre part en introduisant une agitation. En effet, la comparaison des résultats de vieillissement obtenus au LaTEP à ceux d'ARKEMA et à un cas industriel ont mis en évidence l'importance de cette circulation du fluide, qui limite le temps de contact avec la paroi chauffée et donc la dégradation de l'huile. Afin de compléter les études réalisées en majorité sur les huiles thermiques, le suivi des propriétés des solides en contact avec le fluide pourrait également être mis en place, afin de détecter une possible dégradation avec le temps. Sur l'évolution du solide, une poursuite des tests en lien avec la catalyse permettrait de mieux définir les mécanismes impliqués, et surtout de déterminer une méthode de blocage ou de réduction de ces phénomènes, par exemple au travers de la neutralisation du catalyseur. La caractérisation du banc de vieillissement sur des durées de tests plus longues, accompagnée d'une modélisation en trois dimensions de la cellule, améliorerait la compréhension des artefacts de mesure, en particulier en lien avec la chauffe en paroi.

Sur la partie modélisation, le premier objectif serait d'améliorer le modèle existant, notamment pour obtenir de meilleures prédictions sur le comportement des stockages de faible volume, pour lesquels les phénomènes « parasites » tels que les pertes thermiques ou la conduction gagnent en influence. L'intégration de la paroi devrait notamment permettre une meilleure prise

en compte de cette capacité de stockage supplémentaire, et de l'inertie qui en découle. Une modélisation du pilote de Bertin dans un logiciel de simulation 3D améliorerait la compréhension des phénomènes de remélange prenant place dans les fonds bombés et les hauteurs d'huile, et permettrait d'intégrer une représentation plus juste de ces contributions dans le modèle monodimensionnel. L'étude développée sur le pilote de Bertin Technologies pourrait être étendue à un stockage de taille démonstrateur, sous réserve que des données d'entrée d'un cas réel soit disponible, et permettent ainsi d'évaluer la pertinence de tels systèmes en lien avec des installations existantes. Enfin, un travail de généralisation pourrait être conduit au sein du LaTEP afin de développer un outil plus global et polyvalent, dans lequel les modèles de stockage thermocline et de stockage latent seraient facilement accessibles et interchangeables.

Annexes

Annexe A : Évolution de la conductivité thermique des huiles au cours de leur vieillissement – Données issues de la littérature

Deux études de vieillissement, la première portant sur des huiles végétales et la seconde sur l'huile Jarytherm® DBT, ont évalué la conductivité thermique.

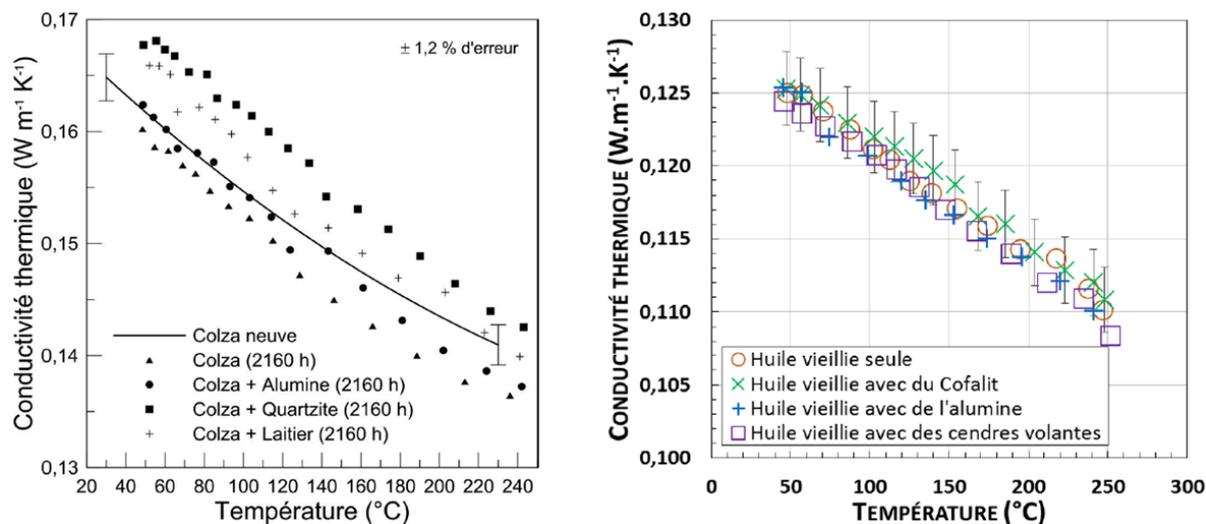


Figure 131 : Évolutions expérimentales de la conductivité thermique des huiles vieilles avec la température. À gauche : étude de J.F. Hoffmann [72], huile de colza ; à droite : étude de T. Fasquelle [73], huile Jarytherm® DBT

Pour ces deux études, aucune variation significative de la conductivité thermique n'a été observée, après 2160h de vieillissement pour l'huile de colza, et 500h de vieillissement à 330°C pour l'huile Jarytherm® DBT.

Ce dernier résultat est particulièrement intéressant car l'huile Jarytherm® DBT a également été sélectionnée et évaluée lors de l'étude du LaTEP, et est de plus proche en composition des autres fluides analysés (en majorité des huiles synthétiques, molécules aromatiques polycycliques). Ainsi, au vu des mesures réalisées dans la littérature, peu de variations de la conductivité thermique devraient être observées.

Annexe B : Limites de l'installation expérimentale

Lors des campagnes d'essai réalisées sur le pilote de stockage thermocline par Bertin Technologies, certaines limitations liées à l'installation expérimentale ont pu être mises en évidence. Il s'agit notamment de la difficulté à maintenir des conditions d'entrée en température et débit constantes sur plusieurs essais, ces conditions étant fortement impactées par les pertes thermiques. Afin d'illustrer ces décalages, une comparaison est réalisée entre les conditions de test voulues par Bertin Technologies, présentées dans le Tableau 94, et celles observées lors du fonctionnement du pilote, rassemblées dans le Tableau 95.

Tableau 94 : Tests réalisés sur le pilote de Bertin Technologies et conditions de fonctionnement

Objectif	Date	T _{chaud} (°C)	T _{froid} (°C)	Débit charge (m ³ .h ⁻¹)	Débit décharge (m ³ .h ⁻¹)	T _{fin de charge} (°C)	T _{fin de décharge} (°C)	Nombre de cycles
Référence Acier	03/05/2017	330	180	1,27	1,12	290	220	5
Influence du débit Acier	31/05/2017	280	130	0,40	0,34	240	170	5
	12/06/2017	330	180	0,60	0,52	290	220	5
	14/06/2017	330	180	0,80	0,70	290	220	5
Référence Verre	21/09/2017	330	180	1,27	1,12	290	220	5
Influence du débit Verre	03/10/2017	330	180	1,50	1,31	290	220	5
	09/10/2017	280	130	0,40	0,35	240	170	5
Influence des températures Verre	17/10/2017	330	200	1,27	1,12	290	220	5
	19/10/2017	330	130	1,27	1,12	290	160	5
	19/10/2017	330	90	1,27	1,12	290	120	5

Pour les conditions de fonctionnement observées en réalité, les températures de charge et décharge introduites correspondent aux températures sur les niveaux haut et bas de la cuve de stockage, donc respectivement les sondes TR001 et TR010, aucune mesure de température n'étant réalisée en entrée/sortie du réservoir. À titre de comparaison, les températures de sortie chaudière (TRC105) et sortie aéro-refroidisseur (TRC101) sont également présentées.

Tableau 95 : Conditions de fonctionnement observées lors des tests de Bertin Technologies

Date	TR001 (°C)	TR010 (°C)	TRC105 (°C)	TRC101 (°C)	Débit charge (m ³ .h ⁻¹)	Débit décharge (m ³ .h ⁻¹)	T _{fin de charge} (°C)	T _{fin de décharge} (°C)
03/05/2017	326	179	335	178	1,27	1,12	290	220
31/05/2017	285	131	296	124	0,40	0,34	240	170
12/06/2017	330	173	340	167	0,60	0,52	290	220
14/06/2017	331	178	341	175	0,80	0,70	290	220
21/09/2017	324	179	332	177	1,27	1,12	290	220
03/10/2017	321	181	325	179	1,50	1,25	290	220
09/10/2017	266	123	276	119	0,40	0,35	240	170
17/10/2017	323	184	333	185	1,27	1,11	290	220
19/10/2017	318	132	331	124	1,27	1,06	290	160
19/10/2017	318	101	333	92	1,27	1,02	290	120

Les débits et conditions de fin de cycle sont bien respectés par l'installation, davantage de variations étant observées sur les températures de charge et décharge. En effet, une certaine dispersion des températures d'entrée est visible dans le Tableau 95.

Côté chaudière, la consigne de 330°C à TR001 est peu souvent atteinte par le pilote, un écart existant entre la sortie de la chaudière et l'entrée du lit de solide. Cet écart est d'une part dû aux pertes thermiques dans les canalisations, et d'autre part lié à la présence de « volumes tampon » en partie haute de l'installation, en amont du lit de solide et de la mesure TR001. Ainsi, une température de sortie chaudière de l'ordre de 340°C semble nécessaire pour atteindre les 330°C en entrée de lit, au débit nominal. Lorsque le débit est réduit, l'influence des pertes thermiques grandit en proportion, et les écarts observés entre TR105 et TR001 augmentent légèrement. À l'inverse, pour l'essai du 03/10/2017 à fort débit, le décalage se réduit à seulement 4°C.

En ce qui concerne l'aéro-refroidisseur, la consigne de 180°C est correctement respectée pour les essais à débit nominal ou fort débit. Une diminution de la vitesse de circulation du fluide entraîne par contre une température de sortie plus froide, le temps d'échange étant augmenté. Pour l'essai du 17/10/2017, la consigne de 200°C en sortie d'échangeur n'est pas atteinte, l'écart de température demandé étant vraisemblablement trop faible par rapport au dimensionnement de l'aéro-refroidisseur.

Annexe C : Validation en temps du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies

Une première validation est réalisée sur les données de la première campagne d'essai, avec l'huile Jarytherm® DBT et les billes d'acier. Les paramètres du modèle pour les phases de charge et décharge étudiées sont rassemblés dans le Tableau 96. Les données expérimentales considérées sont les charge et décharge constituant le dernier cycle de l'essai du 03/05/2017, cycle de référence pour l'acier.

Tableau 96 : Conditions de fonctionnement pour la validation sur les données de Bertin Technologies – Cycle de référence, remplissage en acier

	Charge	Décharge
Débit (kg.s⁻¹)	0,308	- 0,298
Durée	1080 s / 18 min	1200 s / 20 min
T_{chaud} (°C)	326	326
T_{froid} (°C)	181	181
Fréquence de sortie (s)	120	120

La comparaison des profils de température expérimentaux et numériques est présentée dans la Figure 132. Comme pour les validations sur les données de littérature, la comparaison porte sur les profils de température sur l'axe de la cuve de stockage à plusieurs temps. Les données du pilote sont enregistrées toutes les deux secondes. Pour la comparaison, un intervalle de 4 min entre chaque profil a été choisi pour les deux essais. L'état initial du modèle est calé sur le premier profil expérimental.

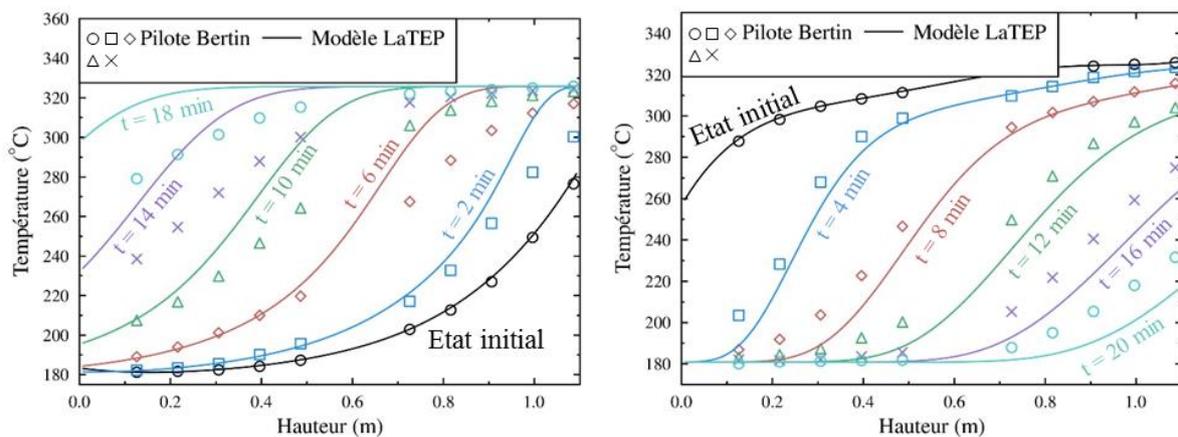


Figure 132 : Validation du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies – Cycle de référence, remplissage en acier

Un certain décalage apparaît entre les données expérimentales et le modèle, aussi bien sur la charge que sur la décharge. Le modèle semble être en avance sur l'installation, le gradient thermique se déplaçant plus rapidement sur la hauteur du stockage. Cet écart n'apparaissait pas lors des validations sur les stockages de grande taille de la littérature, et doit donc être dû à un ou plusieurs phénomènes propres aux stockages échelle pilote, comme celui de Bertin Technologies. Cette constatation a mené à l'intégration des zones de remélange dans le modèle, afin de prendre en compte les volumes « tampon » présents en entrée et sortie du lit huile/solide. La validation avec le modèle modifié est présentée en Annexe D.

Annexe D : Validation en temps du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies avec l'intégration des zones de remélange

Validation pour le remplissage en billes d'acier

Suite à l'intégration des zones de remélange dans le modèle développé, une nouvelle série de validation est réalisée, sur les mêmes données expérimentales que précédemment, soit une charge et une décharge pour la première campagne d'essai conduite sur le pilote de Bertin Technologies (remplissage en huile Jarytherm® DBT et billes d'acier). La comparaison des profils expérimentaux et numériques est présentée dans la Figure 133. Afin d'évaluer l'influence des zones de remélange, les « anciens » profils, ne prenant en compte que le lit de solide, sont également inclus dans la Figure 133.

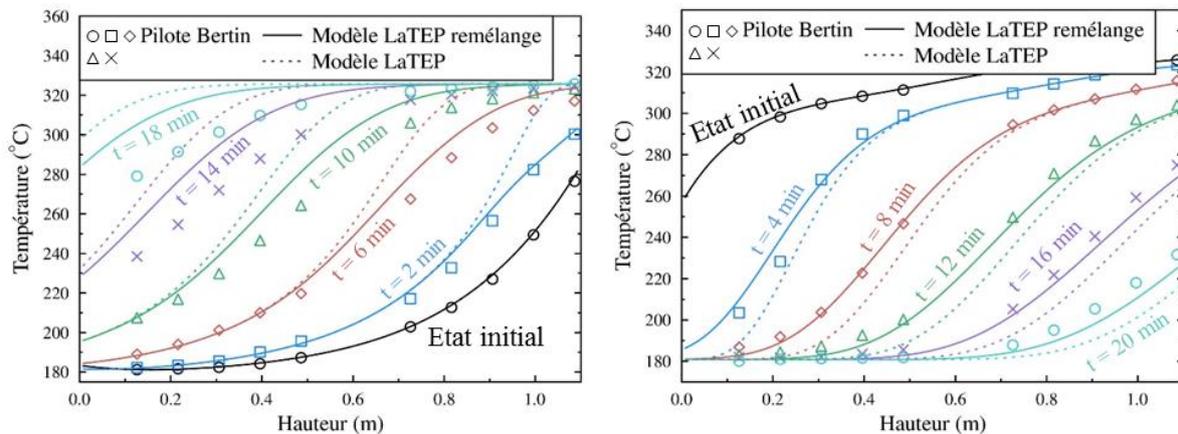


Figure 133 : Validation du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies – Intégration des zones de remélange

L'intégration des zones de remélange permet une nette amélioration de l'accord expérimental/numérique, du fait du ralentissement du modèle. En effet, l'écart maximal entre les températures atteint 8% pour la décharge et 9% pour la charge. Sur la décharge, ce maximum est atteint sur le premier profil après l'initialisation, fortement dépendant des températures initiales choisies pour les zones de remélange, qui impactent directement la température d'entrée dans le lit de solide. Sur les profils suivants, l'écart se réduit à 2-3%, signe que le modèle prédit correctement le processus global de décharge. Pour la charge, le procédé inverse est observé, l'écart expérimental/numérique augmentant au cours du temps pour atteindre le maximum de 9% sur le dernier profil. En ce qui concerne les énergies, la comparaison est effectuée dans le Tableau 97. Le calcul porte uniquement sur le lit de solide, et considère donc les températures en entrée et sortie de ce lit, excluant ainsi les zones de remélange du calcul.

Tableau 97 : Comparaison expérimental/numérique des énergies stockées et déstockées

	Pilote Bertin Technologies	Modèle LaTEP (avec zones de remélange)
Énergie de charge (kWh)	25,7	23,4
Énergie de décharge (kWh)	23,6	23,2

Les énergies obtenues numériquement sont du même ordre de grandeur que l'expérimental, en particulier pour le processus de décharge. En charge, les écarts observés sont dus au décalage ponctuel du modèle : la température numérique plus élevée prévue au dernier profil conduit à une réduction de l'énergie apportée.

Validation pour le remplissage en billes de verre soda-lime

La validation est maintenant réalisée pour les essais de la seconde campagne de test, avec le remplissage en verre. Une charge et une décharge ont été sélectionnées, comme pour la validation précédente sur l'acier. Les paramètres d'entrée du modèle sont rassemblés dans le Tableau 98, pour les deux jeux de données expérimentales. Ces données correspondent respectivement à la charge et la décharge du dernier cycle de l'essai de référence en verre (essai du 21/09/2017).

Tableau 98 : Conditions de fonctionnement pour la validation sur les données de Bertin Technologie – Cycle de référence, remplissage en verre

	Charge	Décharge
Débit (kg.s⁻¹)	0,309	- 0,298
Durée	960 s / 16 min	840 s / 14 min
T_{chaud} (°C)	324	324
T_{froid} (°C)	179	179
Fréquence de sortie (s)	120	120

L'état initial du modèle est calqué sur le premier profil expérimental, pour la charge comme pour la décharge. La comparaison expérimental/numérique est présentée dans la Figure 134, avec un intervalle de 4 min entre chaque profil pour la charge, et 2 min pour la décharge. Les résultats numériques sont issus de la version « complète » du modèle LaTEP, intégrant les zones de remélange.

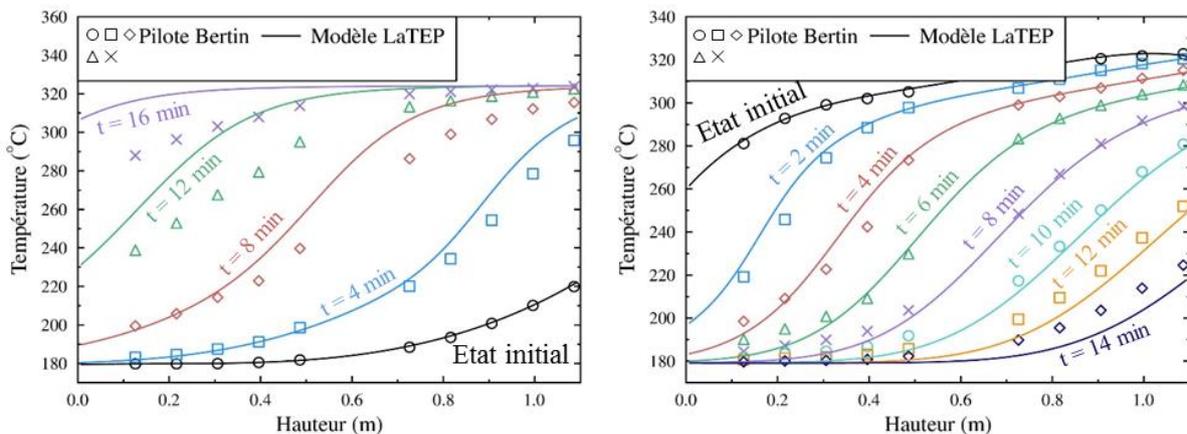


Figure 134 : Validation du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies – Cycle de référence, remplissage en verre

Les résultats obtenus sont similaires à ceux pour le remplissage en acier : le modèle est capable de prédire correctement le comportement du pilote en décharge, mais des décalages persistent sur le processus de charge, le modèle étant plus rapide que l'expérimental. Les écarts maximum sur les températures en charge et décharge sont respectivement de 12% et 5%. Les prédictions du modèle sont également cohérentes en ce qui concerne les énergies : 15,6 et 15,5 kWh, pour la charge et la décharge, contre 16,6 et 15,4 kWh d'après les données expérimentales.

Cependant, il est visible sur les Figure 133 et Figure 134 qu'un certain décalage temporel persiste sur les derniers temps de la charge. Un ou des phénomènes supplémentaires doivent

donc manquer dans le modèle, afin de garantir une bonne prédiction du comportement expérimental. Ces phénomènes semblent cependant propres à la charge, l'accord sur la décharge étant validé, autant sur le temps que sur la forme des profils.

Suite à l'observation de ces écarts entre le modèle et les données expérimentales sur le processus de charge, le fonctionnement du pilote de Bertin Technologies a été investigué plus en détail, et il est apparu qu'une phase transitoire existait également en début de charge, comme c'est le cas pour la décharge. Pour cette dernière, la phase transitoire est contrôlée, et l'objectif de cette « pré-décharge » est de préchauffer les canalisations du circuit, et ainsi permettre des conditions d'essai stables sur la décharge. Dans le cas de la charge, ce transitoire est davantage « subi » par l'installation, du fait de la montée graduelle de la chaudière jusqu'à sa consigne. En effet, dans un premier temps, le circuit est bouclé sur la chaudière, jusqu'à atteindre une température cible inférieure de 10°C à la consigne. Lorsque cette température est atteinte, la charge du réservoir commence, alors que la température en sortie chaudière est toujours en train d'évoluer, afin d'atteindre la consigne fixée par l'utilisateur. Cette instabilité des conditions d'entrée, illustrée dans la Figure 135, pourrait être responsable du décalage observé entre les données expérimentales et le modèle.

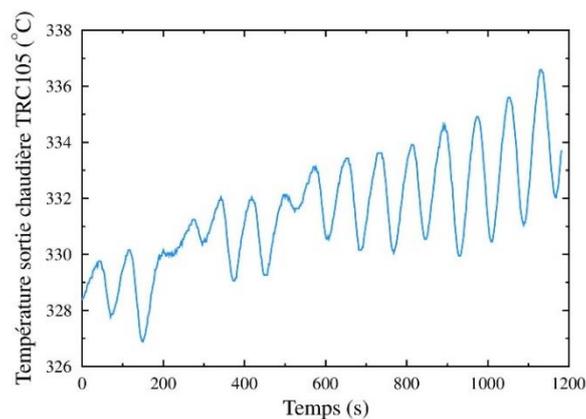


Figure 135 : Evolution de la température en sortie de chaudière au cours du temps – Essai du 03/05/2017

À partir des données fournies par Bertin Technologies, il est possible d'extraire l'évolution de la température en sortie de chaudière au cours du temps, et donc d'introduire dans le modèle une température d'entrée variable. Cependant, quelques mètres de canalisation séparent la sortie chaudière de l'entrée de la cuve de stockage, et la température en entrée de cuve ne peut donc être connue avec précision. Afin de calculer une température d'entrée en fonction de la température de sortie chaudière, un écart fixe entre ces deux températures a été imposé. La valeur de cet écart est calculée lorsque le régime permanent est atteint dans le système, et donc que la température en entrée du lit de solide est stable : à ce moment, il est possible d'assumer que les zones de remélange ont atteint leur régime permanent, et que la température en entrée du lit de solide est donc proche de celle en entrée de la cuve de stockage, aux pertes thermiques près. Pour le cas de charge étudié avec le remplissage en acier, la température stabilisée en sortie chaudière est de 334°C en moyenne, et celle en entrée du lit de solide est de 326°C. L'écart à considérer sera donc de 8°C. À partir de cette valeur et de l'évolution de la température en sortie chaudière, une température d'entrée fonction du temps est calculée, et approximée

sous la forme d'un polynôme. Ce polynôme est ensuite intégré au modèle. La comparaison entre les profils expérimentaux et numériques est présentée dans la Figure 136.

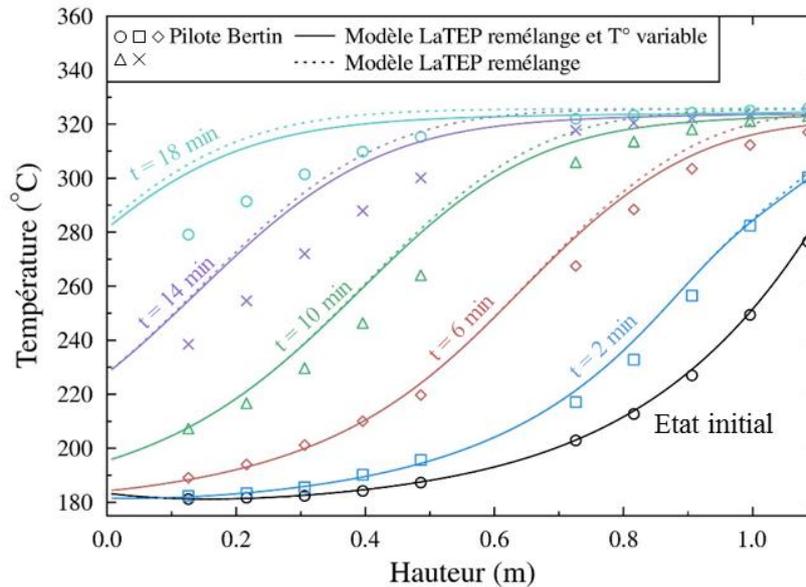


Figure 136 : Validation du modèle LaTEP sur les données du pilote de Bertin Technologies – Intégration d'une température d'entrée variable

L'ajout d'une température d'entrée variable contribue à une légère amélioration sur la prédiction du comportement du stockage thermocline par le modèle, mais reste cependant insuffisante. L'écart maximum entre les températures expérimentales et numériques passe de 9,4% à 8,7%, alors que l'énergie de charge diminue à 20,3 kWh, contre 23,4 kWh sans la température variable, s'éloignant d'autant plus des valeurs du pilote. Au vu des incertitudes introduites par une approximation de la température d'entrée et du peu d'amélioration observé sur l'accord expérimental/numérique, cette modification n'a pas été implémentée dans le modèle LaTEP.

D'autres phénomènes doivent entrer en jeu dans le décalage expérimental/numérique, par exemple les pertes thermiques, qui sont obligatoirement approximées du fait du modèle une dimension, ou des capacités de stockage supplémentaires non comptabilisées, dont la paroi du réservoir de stockage. Sur le pilote de Bertin Technologies, trois brides sont également en place pour lier les différents modules, et constituent une masse non négligeable d'acier. La modélisation précise de la contribution de ces zones nécessiterait cependant une simulation 3D, afin de correctement représenter les phénomènes de conduction impliqués et les ponts thermiques. Les décalages observés entre le modèle et l'expérimental semblent donc grandement liés à des particularités de l'installation de Bertin Technologies, et de meilleures prédictions devraient être obtenues pour des stockages de plus grande taille.

Annexe E : Corrélations pour les propriétés de l'huile Jarytherm® DBT à différents pourcentages de dibenzyltoluène

Les évolutions de la chaleur spécifique et de la masse volumique avec la température sont linéaires, et une corrélation directe de type $y = a.T + b$ peut donc être extrapolée à partir des mesures expérimentales. Les coefficients a et b à utiliser pour chaque pourcentage de dibenzyltoluène sont rassemblés dans le Tableau 99, pour respectivement la chaleur spécifique et la masse volumique.

Tableau 99 : Coefficients pour les corrélations de la chaleur spécifique et de la masse volumique en fonction de la température, pour différents pourcentages de dibenzyltoluène

DBT (%)	Chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)			Masse volumique (kg.m ⁻³)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
98,7 (neuve)	2,8818	1476,6	0,999	-0,5728	1060,2	0,993
80	2,8605	1466,6	0,999	-0,504	1060,3	0,994
70	2,7671	1437,3	0,999	-0,538	1075,2	0,998
60	2,8568	1425,9	0,999	-0,5572	1063,7	0,996
50	2,7594	1401,6	1,000	-0,4458	1075,5	0,994
40	2,7863	1378,3	0,999	-0,5115	1117,9	0,996

Pour la viscosité, l'obtention d'une corrélation est plus complexe, du fait que seules deux mesures à 40 et 100°C sont réalisées. Peu de données sont disponibles dans la littérature pour l'évolution de cette propriété avec la dégradation de l'huile. Une étude réalisée par Fasquelle et al. a cependant montré que les écarts entre l'huile vieillie et l'huile neuve étaient d'autant plus grands que la température était faible [87]. Afin d'obtenir les valeurs de viscosité aux différentes températures, hypothèse a donc été faite que les écarts d'une valeur de viscosité à l'autre se maintenaient malgré le vieillissement, selon la formule suivante :

$$v_{\text{huile vieillie}}(T_2) = v_{\text{huile vieillie}}(T_1) \frac{v_{\text{huile neuve}}(T_2)}{v_{\text{huile neuve}}(T_1)} \quad (\text{IV.30})$$

La valeur obtenue à 40°C, disponible pour tous les échantillons considérés, sera utilisée pour recalculer la viscosité cinématique aux différentes températures, et en extraire une corrélation. La formule utilisée revient à ajouter un offset sur la totalité des valeurs, dépendant de l'écart entre l'huile neuve et l'huile vieillie à 40°C. Une mesure est également disponible à 100°C pour certains des échantillons. La comparaison de cette mesure et de la valeur obtenue au travers des corrélations est présentée dans le Tableau 100. Pour l'échantillon C18-1, à 50% de DBT, seule une mesure à 40°C a pu être réalisée et aucun résultat n'est donc intégré au tableau.

Tableau 100 : Comparaison des valeurs calculées à partir des mesures et à partir des corrélations pour la viscosité cinématique à 100°C

DBT (%)	Mesure de viscosité dynamique à 100°C (mPa.s)	Viscosité cinématique à 100°C à partir de la mesure (mm ² .s ⁻¹)	Viscosité cinématique à 100°C à partir de la corrélation (mm ² .s ⁻¹)
80	2,82	2,79	3,40
70	3,93	3,85	5,32
60	2,35	2,33	2,67
40	9,55	8,95	20,85

L'hypothèse réalisée conduit à une surestimation de la viscosité cinématique à haute température, qui est d'autant plus forte que l'huile est visqueuse. Cette déviation pourrait avoir un impact sur la prédiction du comportement du stockage par le modèle, et devra donc être prise en considération lors de l'analyse des résultats.

La corrélation pour la viscosité cinématique en fonction de la température est de la forme suivante : $\exp(a.T^4 + b.T^3 + c.T^2 + d.T + e)$. Les coefficients correspondants aux différents pourcentages de dibenzyltoluène sont rassemblés dans le Tableau 101.

Tableau 101 : Coefficients pour la corrélation de la viscosité cinématique en fonction de la température, pour différents pourcentages de dibenzyltoluène

DBT (%)	a	b	c	d	e
98,7 (neuve)	1,3993e-09	-1,3162e-06	4,6274e-04	-0,079099	-8,3794
80	1,3993e-09	-1,3162e-06	4,6274e-04	-0,079099	-8,1329
70	1,3993e-09	-1,3162e-06	4,6274e-04	-0,079099	-7,6857
60	1,3993e-09	-1,3162e-06	4,6274e-04	-0,079099	-8,3738
50	1,3993e-09	-1,3162e-06	4,6274e-04	-0,079099	-7,9696
40	1,3993e-09	-1,3162e-06	4,6274e-04	-0,079099	-6,3192

Références

- [1] « EIA projects 28% increase in world energy use by 2040 - Today in Energy - U.S. Energy Information Administration (EIA) ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=32912>. [Consulté le: 24-juill-2018].
- [2] *Accord de Paris*. 2015.
- [3] « REmap 2030: Summary of findings (January 2014) », IRENA, janv. 2014.
- [4] « WEO-2015 Special Report: Energy and Climate Change », IEA, 2015.
- [5] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba et L.F. Cabeza « State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1— Concepts, materials and modellization », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 31-55, janv. 2010.
- [6] A. M. Kruizenga, D. D. Gill, et M. E. LaFord, « Corrosion of high temperature alloys in solar salt at 400, 500, and 680°C. », Sandia National Lab. (SNL-CA), Livermore, CA (United States), SAND2013-8256, sept. 2013.
- [7] A. Kruizenga et D. Gill, « Corrosion of Iron Stainless Steels in Molten Nitrate Salt », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 878-887, 2014.
- [8] H. W. Fricker, « Regenerative thermal storage in atmospheric air system solar power plants », *Energy*, vol. 29, n° 5-6, p. 871-881, avr. 2004.
- [9] G. Zanganeh, A. Pedretti, S. Zavattoni, M. Barbato, et A. Steinfeld, « Packed-bed thermal storage for concentrated solar power – Pilot-scale demonstration and industrial-scale design », *Sol. Energy*, vol. 86, n° 10, p. 3084-3098, oct. 2012.
- [10] R. Anderson, S. Shiri, H. Bindra, et J. F. Morris, « Experimental results and modeling of energy storage and recovery in a packed bed of alumina particles », *Appl. Energy*, vol. 119, p. 521-529, avr. 2014.
- [11] M. Hänchen, S. Brückner, et A. Steinfeld, « High-temperature thermal storage using a packed bed of rocks – Heat transfer analysis and experimental validation », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 31, n° 10, p. 1798-1806, juill. 2011.
- [12] T. Schmidt, D. Mangold, et H. Müller-Steinhagen, « Seasonal thermal energy storage in Germany », in *Solar energy for a sustainable future: ISES 2003 Solar World Congress, Göteborg, Sweden, June 14-19, 2003 : proceedings.*, Göteborg, Sweden, 2003.
- [13] U. Pelay, L. Luo, Y. Fan, D. Stitou, et M. Rood, « Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, p. 82-100, nov. 2017.
- [14] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, et L. F. Cabeza, « State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 56-72, janv. 2010.
- [15] EPRI, « Solar Thermocline Storage Systems: Preliminary Design Study ». Palo Alto, CA, 2010.
- [16] IRENA, « RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES: COST ANALYSIS SERIES - Volume 1: Power sector - Issue 2/5 - Concentrating solar power », juin 2012.
- [17] J. Gasia, L. Miró, et L. F. Cabeza, « Review on system and materials requirements for high temperature thermal energy storage. Part 1: General requirements », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, p. 1320-1338, août 2017.
- [18] J. J. Bartel et P. E. Skvanna, « 10-MWe solar thermal central receiver pilot plant », *J Sol Energy Eng U. S.*, vol. 106:1, févr. 1984.
- [19] Pacheco, J. E., Showalter, S. K., et Kolb, W. J., « Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants », présenté à FORUM 2001: Solar energy: the power to choose, Washington, D.C., 2001.

- [20] R. Z. Litwin, D. Wait, et R. T. Lancet, « Single Bi-Temperature Thermal Storage Tank for Application in Solar Thermal Plant », US2010301062 (A1), 02-déc-2010.
- [21] P. Lata et L. Blanco, « Dual thermal energy storage tank », EP2141432 (A1), 06-janv-2010.
- [22] K. Pielichowska et K. Pielichowski, « Phase change materials for thermal energy storage », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 65, p. 67-123, août 2014.
- [23] A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, et S. Van Dessel, « Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 127, p. 1427-1441, déc. 2017.
- [24] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, et H. Mehling, « Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, n° 3, p. 251-283, févr. 2003.
- [25] D. Laing, T. Bauer, W.-D. Steinmann, et D. Lehmann, « Advanced high temperature latent heat storage system - design and test results », in *Effstock 2009, Abstract Book and Proceedings*, Stockholm, 2009.
- [26] R. Bayón, E. Rojas, L. Valenzuela, E. Zarza, et J. León, « Analysis of the experimental behaviour of a 100 kWth latent heat storage system for direct steam generation in solar thermal power plants », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 17-18, p. 2643-2651, déc. 2010.
- [27] G. Peiró, J. Gasia, L. Miró, et L. F. Cabeza, « Experimental evaluation at pilot plant scale of multiple PCMs (cascaded) vs. single PCM configuration for thermal energy storage », *Renew. Energy*, vol. 83, p. 729-736, nov. 2015.
- [28] P. Garcia, S. Rougé, et P. Nivelon, « Second test campaign of a pilot scale latent heat thermal energy storage – Durability and operational strategies », 2016, p. 050016.
- [29] V. Palomba, V. Brancato, et A. Frazzica, « Experimental investigation of a latent heat storage for solar cooling applications », *Appl. Energy*, vol. 199, p. 347-358, août 2017.
- [30] B. Michel, P. Neveu, et N. Mazet, « Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications », *Energy*, vol. 72, p. 702-716, août 2014.
- [31] J. Heier, C. Bales, et V. Martin, « Combining thermal energy storage with buildings – a review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, p. 1305-1325, févr. 2015.
- [32] S. Fink, C. Mudd, K. Porter, et B. Morgenstern, « Wind Energy Curtailment Case Studies: May 2008 - May 2009 », *Related Information: Work performed by Exeter Associates, Inc., Columbia, Maryland*, 10-janv-2009. [En ligne]. Disponible sur: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc930963/>. [Consulté le: 16-mars-2018].
- [33] L. Bird, J. Cochran, et X. Wang, « Wind and Solar Energy Curtailment: Experience and Practices in the United States », National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), NREL/TP-6A20-60983, mars 2014.
- [34] D. O. Akinyele et R. K. Rayudu, « Review of energy storage technologies for sustainable power networks », *Sustain. Energy Technol. Assess.*, vol. 8, p. 74-91, déc. 2014.
- [35] Renewable Heating & Cooling Platform, « Cross-Cutting Technology Roadmap », mars 2014.
- [36] G. K. Pavlov et B. W. Olesen, « Seasonal Ground Solar Thermal Energy Storage – Review of Systems and Applications », 2011, p. 1-11.
- [37] M. Reuss, M. Reuss, et D. Mangold, « Solar District Heating in Germany – Findings and Prospects », 2011, p. 1-11.
- [38] G. Alva, Y. Lin, et G. Fang, « An overview of thermal energy storage systems », *Energy*, vol. 144, p. 341-378, févr. 2018.

- [39] J-B. Charrier et G. Coupeau, « Le miroir des énergies de Brest », présenté à Chaleur Fatale, Stockage et Réseaux, Blois, 26-oct-2017.
- [40] A. W. Dowling, T. Zheng, et V. M. Zavala, « Economic assessment of concentrated solar power technologies: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, p. 1019-1032, mai 2017.
- [41] V. G. Gude, « Energy storage for desalination processes powered by renewable energy and waste heat sources », *Appl. Energy*, vol. 137, p. 877-898, janv. 2015.
- [42] A. Fragaki, A. N. Andersen, et D. Toke, « Exploration of economical sizing of gas engine and thermal store for combined heat and power plants in the UK », *Energy*, vol. 33, n° 11, p. 1659-1670, nov. 2008.
- [43] A. Christidis, C. Koch, L. Pottel, et G. Tsatsaronis, « The contribution of heat storage to the profitable operation of combined heat and power plants in liberalized electricity markets », *Energy*, vol. 41, n° 1, p. 75-82, mai 2012.
- [44] Z. Bogdan et D. Kopjar, « Improvement of the cogeneration plant economy by using heat accumulator », *Energy*, vol. 31, n° 13, p. 2285-2292, oct. 2006.
- [45] A. D. Smith, P. J. Mago, et N. Fumo, « Benefits of thermal energy storage option combined with CHP system for different commercial building types », *Sustain. Energy Technol. Assess.*, vol. 1, p. 3-12, mars 2013.
- [46] M. Bendig, F. Maréchal, et D. Favrat, « Defining “Waste Heat” for industrial processes », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 61, n° 1, p. 134-142, oct. 2013.
- [47] S. Brueckner, L. Miró, L. F. Cabeza, M. Peht, et E. Laevemann, « Methods to estimate the industrial waste heat potential of regions – A categorization and literature review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, p. 164-171, oct. 2014.
- [48] L. Miró, J. Gasia, et L. F. Cabeza, « Thermal energy storage (TES) for industrial waste heat (IWH) recovery: A review », *Appl. Energy*, vol. 179, p. 284-301, oct. 2016.
- [49] T. Steinparzer, M. Haider, A. Fleischanderl, A. Hampel, G. Enickl, et F. Zauner, « Heat exchangers and thermal energy storage concepts for the off-gas heat of steelmaking devices », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 395, p. 012158, nov. 2012.
- [50] T. Steinparzer, M. Haider, F. Zauner, G. Enickl, M. Michele-Naussed, et A. C. Horn, « Electric Arc Furnace Off-Gas Heat Recovery and Experience with a Testing Plant », *Steel Res. Int.*, vol. 85, n° 4, p. 519-526, avr. 2014.
- [51] V. Pandiyarajan, M. Chinna Pandian, E. Malan, R. Velraj, et R. V. Seeniraj, « Experimental investigation on heat recovery from diesel engine exhaust using finned shell and tube heat exchanger and thermal storage system », *Appl. Energy*, vol. 88, n° 1, p. 77-87, janv. 2011.
- [52] S. Stoltze, J. Mikkelsen, B. Lorentzen, P. M. Peterson, et B. Qvale, « Waste-Heat Recovery in Batch Processes Using Heat Storage », *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 117, n° 2, p. 142, 1995.
- [53] R. de Boer, S.F. Smeding, et P. W. Bach, « Heat storage systems for use in an industrial batch process - Results of a case study », présenté à ECOSTOCK, New Jersey, USA, 2006.
- [54] R. de Boer, S.F. Smeding, et K. Biesheuvel, « Waste Heat recovery in industrial batch processes: analysis of combined heat storage and heat pump application », présenté à 12th IEA Heat Pump Conference 2017, Rotterdam, 2017.
- [55] I. Dincer, « On thermal energy storage systems and applications in buildings », *Energy Build.*, vol. 34, n° 4, p. 377-388, mai 2002.
- [56] G. K. Pavlov et B. W. Olesen, « Building Thermal Energy Storage - Concepts and Applications », *Proceedings*, n° 283, 2011.

- [57] A. Arteconi, N. J. Hewitt, et F. Polonara, « State of the art of thermal storage for demand-side management », *Appl. Energy*, vol. 93, p. 371-389, mai 2012.
- [58] R. Bayón, E. Rivas, et E. Rojas, « Study of Thermocline Tank Performance in Dynamic Processes and Stand-by Periods with an Analytical Function », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 725-734, 2014.
- [59] G. Cau et D. Cocco, « Comparison of Medium-size Concentrating Solar Power Plants based on Parabolic Trough and Linear Fresnel Collectors », *Energy Procedia*, vol. 45, p. 101-110, 2014.
- [60] M. Borunda, O. A. Jaramillo, R. Dorantes, et A. Reyes, « Organic Rankine Cycle coupling with a Parabolic Trough Solar Power Plant for cogeneration and industrial processes », *Renew. Energy*, vol. 86, p. 651-663, févr. 2016.
- [61] T. Esence, A. Bruch, S. Molina, B. Stutz, et J.-F. Fourmigué, « A review on experience feedback and numerical modeling of packed-bed thermal energy storage systems », *Sol. Energy*, vol. 153, p. 628-654, sept. 2017.
- [62] A. Dogangun, Z. Karaca, A. Durmus, et H. Sezen, « Cause of Damage and Failures in Silo Structures », *J. Perform. Constr. Facil.*, vol. 23, n° 2, p. 65-71, avr. 2009.
- [63] I. González, C. D. Pérez-Segarra, O. Lehmkuhl, S. Torras, et A. Oliva, « Thermo-mechanical parametric analysis of packed-bed thermocline energy storage tanks », *Appl. Energy*, vol. 179, p. 1106-1122, oct. 2016.
- [64] J. Hallet R. W. et R. L. Gervais, « Central receiver solar thermal power system, Phase 1. CDRL Item 2. Pilot plant preliminary design report. Volume V. Thermal storage subsystem. [Sensible heat storage using Caloria HT43 and mixture of gravel and sand] », SAN/1108-8/5, MDC-G-6776(Vol.5), 5266573, oct. 1977.
- [65] M. Geyer, W. Bitterlich, et K. Werner, « The Dual Medium Storage Tank at the IEA/SSPS Project in Almeria (Spain); Part I: Experimental Validation of the Thermodynamic Design Model », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 109, n° 3, p. 192, 1987.
- [66] V. C. Bhavsar et A. R. Balakrishnan, « Pebble bed-oil thermal energy storage for solar thermo-electric power systems », *Int. J. Energy Res.*, vol. 14, n° 2, p. 233-240, 1990.
- [67] A. Mawire et M. McPherson, « Experimental characterisation of a thermal energy storage system using temperature and power controlled charging », *Renew. Energy*, vol. 33, n° 4, p. 682-693, avr. 2008.
- [68] A. Mawire, M. McPherson, R. R. J. van den Heetkamp, et S. H. Taole, « Experimental volumetric heat transfer characteristics between oil and glass pebbles in a small glass tube storage », *Energy*, vol. 35, n° 3, p. 1256-1263, mars 2010.
- [69] M. M. Valmiki, W. Karaki, P. Li, J. V. Lew, C. Chan, et J. Stephens, « Experimental Investigation of Thermal Storage Processes in a Thermocline Tank », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 134, n° 4, p. 041003, 2012.
- [70] A. Bruch, J. F. Fourmigué, et R. Couturier, « Experimental and numerical investigation of a pilot-scale thermal oil packed bed thermal storage system for CSP power plant », *Sol. Energy*, vol. 105, p. 116-125, juill. 2014.
- [71] S. Rodat, A. Bruch, N. Dupassieux, et N. E. Mouchid, « Unique Fresnel Demonstrator Including ORC and Thermocline Direct Thermal Storage: Operating Experience », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 1667-1675, mai 2015.
- [72] J.-F. Hoffmann, « Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en oeuvre des matériaux naturels ou recyclés », Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 2015.
- [73] T. Fasquelle, « Modélisation et caractérisation expérimentale d'une boucle solaire cylindro-parabolique intégrant un stockage de type thermocline », Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 2017.

- [74] J.-F. Hoffmann, T. Fasquelle, V. Goetz, et X. Py, « A thermocline thermal energy storage system with filler materials for concentrated solar power plants: Experimental data and numerical model sensitivity to different experimental tank scales », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 100, p. 753-761, mai 2016.
- [75] PROMES CNRS, « Equipex SOCRATE (SOlaire Concentré: Recherches Avancées et Technologies Energétiques) - Microcentrale solaire "MicroSol-R" ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.equipex-socrate.fr/equipements/microsol-r.html>. [Consulté le: 22-nov-2016].
- [76] A. Bruch, S. Molina, T. Esence, J. F. Fourmigué, et R. Couturier, « Experimental investigation of cycling behaviour of pilot-scale thermal oil packed-bed thermal storage system », *Renew. Energy*, vol. 103, p. 277-285, avr. 2017.
- [77] J. T. Van Lew, P. Li, C. L. Chan, W. Karaki, et J. Stephens, « Analysis of Heat Storage and Delivery of a Thermocline Tank Having Solid Filler Material », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 133, n° 2, p. 021003, 2011.
- [78] C. Xu, Z. Wang, Y. He, X. Li, et F. Bai, « Parametric study and standby behavior of a packed-bed molten salt thermocline thermal storage system », *Renew. Energy*, vol. 48, p. 1-9, déc. 2012.
- [79] B. R. Nandi, S. Bandyopadhyay, et R. Banerjee, « Numerical modeling and analysis of dual medium thermocline thermal energy storage », *J. Energy Storage*, vol. 16, p. 218-230, avr. 2018.
- [80] F. Motte, S. L. Bugler-Lamb, Q. Falcoz, et X. Py, « Numerical Study of a Structured Thermocline Storage Tank Using Vitrified Waste as Filler Material », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 935-944, 2014.
- [81] M. N. Strasser et R. P. Selvam, « A cost and performance comparison of packed bed and structured thermocline thermal energy storage systems », *Sol. Energy*, vol. 108, p. 390-402, oct. 2014.
- [82] A. Meier, C. Winkler, et D. Willemin, « Experiment for modelling high temperature rock bed storage », *Sol. Energy Mater.*, vol. 24, n° 1-4, p. 255-264, déc. 1991.
- [83] Arkema, « Produits - Fluides caloporteurs Jarytherm® par Arkema », 24-oct-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.arkema.fr/fr/produits/product-finder/range/Fluides-caloporteurs-Jarytherm/2/>. [Consulté le: 24-oct-2017].
- [84] « Therminol® 66 | Therminol », 24-oct-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.therminol.com/products/Therminol-66>. [Consulté le: 24-oct-2017].
- [85] H. Grirate, N. Zari, A. Elmchaouri, S. Molina, et R. Couturier, « Stability Testing of Thermal Oil in Direct Contact with Rocks used as Filler Material for Thermal Energy Storage in CSP Power Plants », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 860-867, mai 2015.
- [86] I. Ortega-Fernández, J. Rodríguez-Aseguinolaza, A. Gil, A. Faik, et B. D'Aguanno, « New Thermal Energy Storage Materials From Industrial Wastes: Compatibility of Steel Slag With the Most Common Heat Transfer Fluids », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 137, n° 4, p. 041005, août 2015.
- [87] T. Fasquelle, Q. Falcoz, P. Neveu, J. Walker, et G. Flamant, « Compatibility Study Between Synthetic Oil and Vitrified Wastes for Direct Thermal Energy Storage », *Waste Biomass Valorization*, juin 2016.
- [88] « Moderate-temperature Heat Transfer Fluids | Therminol 55 ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.therminol.com/products/Therminol-55>. [Consulté le: 23-févr-2018].
- [89] T. E. W. Schumann, « Heat transfer: A liquid flowing through a porous prism », *J. Frankl. Inst.*, vol. 208, n° 3, p. 405-416, sept. 1929.
- [90] T. Esence, « Étude et modélisation des systèmes de stockage thermique de type régénératif solide/fluide », Thèse de l'Université Grenoble Alpes, Grenoble, 2017.

- [91] B. Xu, P.-W. Li, et C. L. Chan, « Extending the validity of lumped capacitance method for large Biot number in thermal storage application », *Sol. Energy*, vol. 86, n° 6, p. 1709-1724, juin 2012.
- [92] D. Handley et P. J. Heggs, « The effect of thermal conductivity of the packing material on transient heat transfer in a fixed bed », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 12, n° 5, p. 549-570, mai 1969.
- [93] R. Bayón et E. Rojas, « Simulation of thermocline storage for solar thermal power plants: From dimensionless results to prototypes and real-size tanks », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 60, p. 713-721, mai 2013.
- [94] E. V. Votyakov et A. M. Bonanos, « A perturbation model for stratified thermal energy storage tanks », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 75, p. 218-223, août 2014.
- [95] C. Xu, Z. Wang, Y. He, X. Li, et F. Bai, « Sensitivity analysis of the numerical study on the thermal performance of a packed-bed molten salt thermocline thermal storage system », *Appl. Energy*, vol. 92, p. 65-75, avr. 2012.
- [96] A. Abdulla et K. S. Reddy, « Effect of operating parameters on thermal performance of molten salt packed-bed thermocline thermal energy storage system for concentrating solar power plants », *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 121, p. 30-44, nov. 2017.
- [97] N. Wakao et S. Kagei, *Heat and mass transfer in packed beds*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1982.
- [98] G. Nellis et S. A. Klein, *Heat transfer*, 1. paperback ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012.
- [99] Z. Yang et S. V. Garimella, « Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline », *Sol. Energy*, vol. 84, n° 6, p. 974-985, juin 2010.
- [100] S. M. Flueckiger, B. D. Iverson, S. V. Garimella, et J. E. Pacheco, « System-level simulation of a solar power tower plant with thermocline thermal energy storage », *Appl. Energy*, vol. 113, p. 86-96, janv. 2014.
- [101] A. Modi et C. D. Pérez-Segarra, « Thermocline thermal storage systems for concentrated solar power plants: One-dimensional numerical model and comparative analysis », *Sol. Energy*, vol. 100, p. 84-93, févr. 2014.
- [102] S. Flueckiger, Z. Yang, et S. V. Garimella, « An integrated thermal and mechanical investigation of molten-salt thermocline energy storage », *Appl. Energy*, vol. 88, n° 6, p. 2098-2105, juin 2011.
- [103] Z. Yang et S. V. Garimella, « Cyclic operation of molten-salt thermal energy storage in thermoclines for solar power plants », *Appl. Energy*, vol. 103, p. 256-265, mars 2013.
- [104] J.-F. Hoffmann, T. Fasquelle, V. Goetz, et X. Py, « Experimental and numerical investigation of a thermocline thermal energy storage tank », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 114, p. 896-904, mars 2017.
- [105] Z. Yang et S. V. Garimella, « Molten-salt thermal energy storage in thermoclines under different environmental boundary conditions », *Appl. Energy*, vol. 87, n° 11, p. 3322-3329, nov. 2010.
- [106] S. E. Faas, L. R. Thorne, E. A. Fuchs, et N. D. Gilbertsen, « 10 MW/sub e/ Solar Thermal Central Receiver Pilot Plant: thermal storage subsystem evaluation. Final report », Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), SAND-86-8212, juin 1986.
- [107] « AII |Diphyl® », 31-oct-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://advancedindustrialintermediates.com/en/products-applications/applications-aii-brands/diphyl/>. [Consulté le: 31-oct-2017].
- [108] « DOWTHERM™ | Heat Transfer Fluids | The Dow Chemical Company », 31-oct-2017. [En ligne]. Disponible sur:

- <http://www.dow.com/heattrans/products/synthetic/dowtherm.htm>. [Consulté le: 31-oct-2017].
- [109] « High Flashpoint Heat Transfer Oil: Duratherm HF ». [En ligne]. Disponible sur: <https://durathermfluids.com/heat-transfer-fluid/duratherm-hf/>. [Consulté le: 12-déc-2017].
- [110] « High temperature synthetic oil heat transfer fluid - Dynalene HT », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.dynalene.com/High-Temperature-Heat-Transfer-Fluid-Dynalene-HT-s/1838.htm>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [111] « Dynalene MT - High temperature Low Vapor pressure heat transfer fluid », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.dynalene.com/Dynalene-MT-s/1899.htm>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [112] « Wacker Chemie AG - Helisol TDS », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: http://sdb.wacker.com/pf/e/result/main_fs1.jsp?do_print=true&P_LANGU=E&P_SYS=2&P_SSN=8888&C012=000000000060083695&C003=* &C002=* &C001=TDS. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [113] « Wacker Chemie AG - Helisol MSDS », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: http://sdb.wacker.com/pf/e/result/main_fs1.jsp?do_print=true&P_LANGU=E&P_SYS=2&P_SSN=9999&C012=000000000060083695&C003=* &C002=* &C001=MSDS. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [114] Arkema, « Produits - Fluides caloporteurs Jarytherm® par Arkema ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.arkema.fr/fr/produits/product-finder/range/Fluides-caloporteurs-Jarytherm/2/>. [Consulté le: 24-oct-2017].
- [115] « Sasol - Marlotherm oils », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sasolgermany.de/marlotherm.html>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [116] Paratherm, « Paratherm HR », *Paratherm | Heat Transfer Fluids*, 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.paratherm.com/heat-transfer-fluids/paratherm-hr-synthetic-aromatic-heat-transfer-fluid/>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [117] Paratherm, « Paratherm HT », *Paratherm | Heat Transfer Fluids*, 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.paratherm.com/heat-transfer-fluids/paratherm-ht-synthetic-aromatic-heat-transfer-fluid/>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [118] « SYLTHERM™ Silicone Fluids », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.dow.com/en-us/products/SYLTHERMSiliconeFluids>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [119] « Liquid-phase Heat Transfer Fluids | Therminol 66 », 18-janv-2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.therminol.com/products/Therminol-66>. [Consulté le: 18-janv-2018].
- [120] « High-temperature Heat Transfer Fluids | Therminol 68 », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.therminol.com/products/Therminol-68>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [121] « Ultrahigh-temperature Heat Transfer Fluids | Therminol 72 », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.therminol.com/products/Therminol-72>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [122] « Synthetic Heat Transfer Fluids | Therminol VP-1 », 20-nov-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.therminol.com/products/Therminol-VP1>. [Consulté le: 20-nov-2017].
- [123] « XCEL THERM SST », *RADCO*, 22-nov-2017. .
- [124] M. J. O'Neill, « Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. », *Anal. Chem.*, vol. 38, n° 10, p. 1331-1336, sept. 1966.

- [125] K. Müller *et al.*, « Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 32, p. 7967-7976, août 2015.
- [126] R. B. Stewart et G. G. Smith, « The Measurement of Specific Heat, Viscosity and Density of Organic Liquid Reactor Coolants at Elevated Temperatures », Atomic Energy of Canada Ltd., AECL-3188, févr. 1969.
- [127] J. L. Smee, V. R. Puttagunta, R. F. S. Robertson, et S. R. Hatcher, « Organic coolant summary report », Atomic Energy of Canada Ltd., AECL--4922, 1975.
- [128] S. Mossaz *et al.*, « Experimental study on the influence of nanoparticle PCM slurry for high temperature on convective heat transfer and energetic performance in a circular tube under imposed heat flux », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 81, p. 388-398, avr. 2015.
- [129] R. N. Hilten et K. C. Das, « Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability », *Fuel*, vol. 89, n° 10, p. 2741-2749, oct. 2010.
- [130] A. Oasmaa et C. Peacocke, *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. Espoo: Technical Research Centre of Finland, 2001.
- [131] D. López-González, J. L. Valverde, P. Sánchez, et L. Sanchez-Silva, « Characterization of different heat transfer fluids and degradation study by using a pilot plant device operating at real conditions », *Energy*, vol. 54, p. 240-250, juin 2013.
- [132] T. Wang, D. Mantha, et R. G. Reddy, « Novel low melting point quaternary eutectic system for solar thermal energy storage », *Appl. Energy*, vol. 102, p. 1422-1429, févr. 2013.
- [133] Robert W. Bradshaw, « Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts », Sandia National Laboratories, SAND2009-8221, 2009.
- [134] F. Noel, « Thermal analysis of lubricating oils », *Thermochim. Acta*, vol. 4, n° 3-5, p. 377-392, août 1972.
- [135] L. W. Wang, Q. Wang, et K. Q. Lu, « Density of liquid GaSb measured by an improved Archimedean method », *J. Cryst. Growth*, vol. 293, n° 1, p. 14-17, juill. 2006.
- [136] C. Tropea, A. L. Yarin, et J. F. Foss, Éd., *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [137] T. Fasquelle, Q. Falcoz, P. Neveu, J. Walker, et G. Flamant, « Compatibility Study Between Synthetic Oil and Vitrified Wastes for Direct Thermal Energy Storage », *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, n° 3, p. 621-631, avr. 2017.
- [138] R. Kleinrahm et W. Wagner, « Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 18, n° 8, p. 739-760, août 1986.
- [139] « DPDM-400 Diphenyl Dimethyl Silicone Fluid ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.clearcoproducts.com/phenyl-based-silicone-dpdm-400.html>. [Consulté le: 12-déc-2017].
- [140] « SONITHERM N°2 », *Igol Lubrificants*, 15-mars-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.igol.com/lubrification-generale/produits-speciaux/sonitherm-ndeg2>. [Consulté le: 12-déc-2017].
- [141] A. Lomonaco, « Stockage d'énergie thermique par matériaux à changements de phase adapté aux centrales solaires thermodynamiques », Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2015.
- [142] D. A. Brosseau, P. F. Hlava, et M. J. Kelly, « Testing Thermocline Filler Materials and MoltenSalt Heat Transfer Fluids for Thermal Energy Storage Systems Used in Parabolic Trough Solar Power Plants », SAND2004-3207, juill. 2004.

- [143] « AISI 1010 Steel, cold drawn ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=025d4a04c2c640c9b0eaaef28318d761&ckck=1>. [Consulté le: 17-avr-2018].
- [144] J. Chan, « Thermal properties of concrete with different Swedish aggregate materials », *Rapp. TVBM 5000-Ser.*, 2014.
- [145] « Soda-Lime (Float) Glass :: MakeItFrom.com ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Soda-Lime-Float-Glass>. [Consulté le: 17-avr-2018].
- [146] « Borosilicate Glass :: MakeItFrom.com ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Borosilicate-Glass>. [Consulté le: 17-avr-2018].
- [147] H. Grirate, N. Zari, Iz. Elamrani, R. Couturier, A. Elmchaouri, S. Belcadi et P. Tochon, « Characterization of Several Moroccan Rocks Used as Filler Material for Thermal Energy Storage in CSP Power Plants », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 810-819, 2014.
- [148] R. Tiskatine, R. Oaddi, R. Ait El Cadi, A. Bazgaou, L. Bouirden, A. Aharoune et A. Ihlal, « Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 169, p. 245-257, sept. 2017.
- [149] M. Hajpal et A. Török, « Mineralogical and colour changes of quartz sandstones by heat », *Environ. Geol.*, vol. 46, n° 3-4, août 2004.
- [150] W. S. González-Gómez, J. May-Crespo, P. Quintana, A. May-Pat, F. Avilés, J. J. Alvarado-Gil et B. O. Ortega, « Thermal effects on the physical properties of limestone from the Yucatan Peninsula », *MRS Proc.*, vol. 1611, 2014.
- [151] CHIMIREC, « Traitement et recyclage des déchets d'Huiles noires par Chimirec ». [En ligne]. Disponible sur: <http://chimirec.fr/traitement.et.recyclage.des.huiles-364400-4-40-44.php>. [Consulté le: 18-juin-2018].
- [152] TOTAL, « Huiles usagées ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.total.be/fr/lubrifiants/environnement/huiles-usagees.html>. [Consulté le: 18-juin-2018].
- [153] « Billes d'alumine d'haute densité. XIETA® - 92 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.xieta.com/index.php/fr/produits/billes-d-alumine-d-haute-densite-xieta-92>. [Consulté le: 18-avr-2018].
- [154] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. CRC Press, 2003.
- [155] F. Motte, Q. Falcoz, E. Veron, et X. Py, « Compatibility tests between Solar Salt and thermal storage ceramics from inorganic industrial wastes », *Appl. Energy*, vol. 155, p. 14-22, oct. 2015.
- [156] T. P. Hill (compiler), M. A. Werner, et M. J. Horton, « Chemical composition of sedimentary rocks in Colorado, Kansas, Montana, Nebraska, North Dakota, South Dakota, and Wyoming », U.S. Govt. Print. Off., USGS Numbered Series 561, 1967.
- [157] M. GUISET, « Introduction à la catalyse - Mécanismes et applications industrielles », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10-févr-2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://www-techniques-ingenieur-fr.rproxy.univ-pau.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/introduction-a-la-catalyse-j1200/>. [Consulté le: 18-juin-2018].
- [158] A. ZOULALIAN, « Particules poreuses interactives - Morphologie et caractérisation », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10-juin-2006. [En ligne]. Disponible sur: <https://www-techniques-ingenieur-fr.rproxy.univ-pau.fr/base-documentaire/42326210-transfert-de-matiere-en-genie-des>

procedes/download/j1091/particules-poreuses-interactive.html. [Consulté le: 18-juin-2018].

- [159] E. S. Blake, W. C. Hammann, J. W. Edwards, T. E. Reichard, et M. R. Ort, « Thermal Stability as a Function of Chemical Structure. », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 6, n° 1, p. 87-98, janv. 1961.
- [160] SASOL, « Chemical Structures and Thermal Stability of Organic Heat Transfer Fluids », 26-avr-2002.
- [161] Sacha Rigal, « Stockage par matériaux à changement de phase de l'énergie thermique rejetée par l'industrie à basse température », Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2017.
- [162] Ergun, S., « Fluid Flow through Packed Columns », *J. Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, n° 2, p. 89-94, 1952.