

2.1. Introduction :

Dans ce chapitre bibliographique, une première partie se focalise sur les différentes formes de stockage de l'énergie.

Ensuite, un état de l'art sur les différents types de MCP permet de faire le point sur les matériaux les plus couramment employés. Des critères de sélection sont aussi présentés et discutés.

2.2. Historique :

Le stockage de l'énergie est pressenti comme un enjeu majeur du XXI^e siècle. C'est, selon Jeremy Rifkin, le 3^e des cinq piliers de la troisième révolution industrielle. En outre le développement du stockage de l'énergie sous sa forme « thermique » apparaît comme étant un outil pouvant participer à la compétitivité de nombreux domaines et technologies : les réseaux de chaleur et de froid, mais aussi les centrales solaires thermiques à concentration, l'industrie agroalimentaire, l'habitat, l'électronique, etc.

Le stockage d'énergie thermique a connu ses premières heures de gloire dans les années 80, suite au premier pic pétrolier de 1973. Après ce premier engouement, et tandis que le pétrole redevient bon marché, l'intérêt porté au stockage d'énergie thermique s'estompe.

Enfin, depuis le début du millénaire, le nombre de travaux publiés relatifs à ce domaine d'étude augmente exponentiellement (Figure2.1).

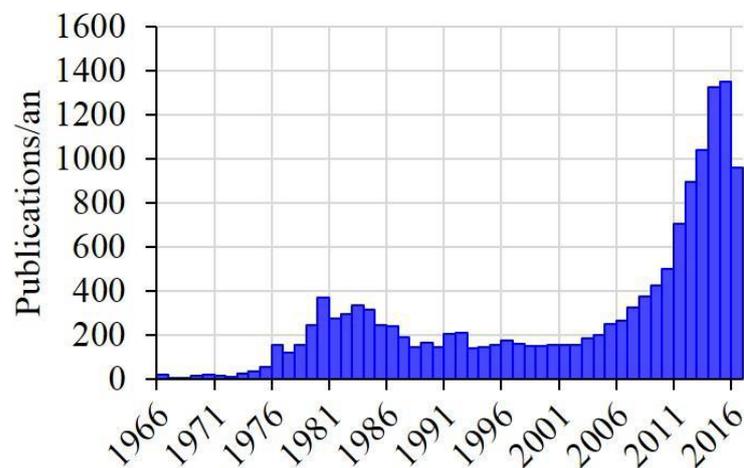


Figure2.1 : Nombre de documents publiés annuellement concernant le stockage d'énergie thermique.

Sur le graphique ci-dessus, le nombre de publications recensées, entre 2000 et 2014, a octuplé. Néanmoins, pour remettre ce graphique dans le contexte, il faut noter que le nombre total d'articles scientifiques publiés annuellement et recensé par SCOPUS a doublé entre 2000 et 2014. En conséquence, l'augmentation du nombre de publications sur le thème du stockage

thermique ne peut pas être attribuée seulement à l'augmentation du volume de publications à l'échelle du globe.

Le stockage de l'énergie thermique permet à la chaleur d'être utilisée en différé. La chaleur peut être stockée sous plusieurs formes :

- La chaleur sensible : stockage dans des matériaux inertes
- La chaleur latente : utilisation de matériaux à changement de phase qui emmagasinent l'énergie à mesure qu'ils changent de phase.
- La chaleur des réactions : thermochimie et absorption.

2.3. Stockage sensible :

Le stockage sensible est le moyen le plus commun de réutiliser la chaleur. Dans les enceintes de stockage sensible, la température du moyen de stockage augmente avec la chaleur transférée. Ce stockage, non isotherme accumule une quantité de chaleur proportionnelle à sa masse et à sa capacité calorifique telle que présentée dans l'équation ci-dessous :

$$E_{\text{sensible}} = m \cdot cp \cdot \Delta T \quad (2-1)$$

Où, m est la masse [kg], cp la capacité calorifique massique à pression constante [J/ (kg K)] et ΔT la différence de température [K] entre un état initial et un état final.

Dans ces types de stockage, le matériau de stockage se présente soit sous forme liquide, soit sous forme solide, soit les deux.

Dans les réservoirs de stockage solide, le matériau de stockage est conditionné sous forme de lit granulaire ou matriciel fixe et l'échange de chaleur est réalisé via un fluide caloporteur qui transfère sa chaleur via un échangeur de chaleur ou qui traverse directement le matériau de stockage poreux. Dans ce cas, le réservoir de stockage s'appelle un régénérateur. Lorsque le fluide caloporteur est un gaz, sa capacité calorifique étant très faible devant le matériau de stockage, sa contribution au stockage est négligeable. Lorsque le fluide caloporteur est un liquide, alors, sa contribution au stockage n'est pas négligeable et le système est appelé dual. Le solide le plus utilisé est le béton par son faible coût, sa facilité d'usage et sa disponibilité, ses propriétés de résistance mécanique mais surtout sa capacité calorifique élevée [20]. D'autres matériaux peuvent être considérés comme les roches, le sable ou encore les matériaux réfractaires comme la silice ou l'alumine.

Dans les réservoirs de stockage liquide, il est possible de profiter de la stratification naturelle du matériau et de stocker du fluide chaud et du fluide froid dans un même réservoir.

Ce type de réservoir s'appelle thermocline et présente une couche chaude dans la partie supérieure et une couche froide dans la partie inférieure ainsi que d'une zone de gradient thermique entre les deux. C'est précisément cette zone que l'on nomme thermocline. Le gradient entre la couche chaude et la couche froide dépend des propriétés du matériau de stockage ainsi que des débits du fluide caloporteur circulant dans le système de stockage.

Lorsque l'on utilise un régénérateur, c'est-à-dire lorsque le matériau de stockage est une matrice solide dans laquelle circule un fluide caloporteur, il est possible d'obtenir une stratification thermique plus grande sur une plus petite hauteur de réservoir grâce aux propriétés d'inertie thermique de la matrice solide et de réduire ainsi les volumes de stockage. Il existe par ailleurs des systèmes de stockage thermique liquide où le chaud et le froid sont stockés dans deux réservoirs différents, si bien que les volumes de stockage sont multipliés par deux. C'est le cas dans certaines centrales solaires à concentration, comme Solar Two aux Etats-Unis [21]. Dans la catégorie des liquides, on trouve les sels fondus, les huiles minérales ou synthétiques ou plus communément l'eau, utilisée notamment dans les ballons d'eau chaude, stockage de chaleur sensible le plus répandu.

2.4. Stockage latent :

Le stockage de la chaleur latente implique de chauffer un matériau jusqu'à ce qu'il change de phase, c'est-à-dire soit de la phase solide à la phase liquide, soit de la phase liquide à la phase gaz ou encore lors de sa transition solide-solide. Lorsque le matériau atteint sa température de changement de phase, il absorbe une quantité de chaleur pour réaliser la transformation, connue sous le nom de chaleur latente de fusion ou de vaporisation selon le cas. A l'inverse, lorsque le matériau liquide ou gaz est refroidi, il retourne à la phase solide ou liquide en restituant sa chaleur latente. La quantité de chaleur stockée et restituée dépend de la masse du matériau et selon l'équation ci-dessous :

$$E_{\text{latent}} = m \cdot \Delta h_{\text{S-L}} \quad (2-2)$$

La quantité de chaleur stockée dans un système latent est présentée sur le graphe température énergie de la Figure 2.2.

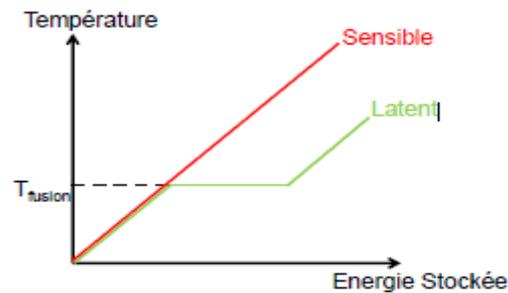


Figure 2.2 : Graphe de la température-enthalpie présentant l'énergie stockée dans un système de stockage latent en comparaison avec un système de stockage sensible.

Lorsque le matériau est chauffé, il accumule d'abord une quantité d'énergie sensible lui permettant d'atteindre la température de changement de phase. A ce stade, l'énergie apportée au matériau cesse de le chauffer et est utilisée à la place pour accomplir le changement de phase. La chaleur est stockée de façon isotherme à condition que le corps soit pur sous forme de chaleur latente. Une fois que la transformation est complète, la température augmente de nouveau proportionnellement à l'énergie apportée jusqu'à atteindre la température de la source de chaleur.

Arriver au point de changement de phase, le matériau doit subir une montée en température, stockant inévitablement une part d'énergie sensible. La quantité d'énergie stockée peut être exprimée pour le cas de la transition solide-liquide selon l'équation ci dessous :

$$Q = \int m c_p, S dT T_{\text{fusion}} T_{\text{initial}} + m \Delta h_{S-L} + \int m c_p, L dT \quad (2-3)$$

La transition solide-solide a été envisagée pour remplacer l'encapsulation des MCP utilisée en batch dans certains containers de stockage. Cette transition est simple à gérer dans la mesure où il n'y pas ou peu d'expansion volumique, ce qui limite les risques de fuites et de surpression.

Cependant, peu de matériaux ont été identifiés, parfois car la chaleur latente de transition solide-solide est trop faible devant celle de la transition solide-liquide, ou parfois car le matériau n'est pas stable thermiquement.

Les transformations liquide-gaz sont attractives car elles présentent la plus grande chaleur latente. Néanmoins, l'énorme changement de volume associé à l'évaporation du liquide rend le stockage complexe et souvent inutilisable. C'est pourquoi cette transition est écartée des systèmes de stockage latent.

Bien que la chaleur latente de fusion soit plus faible que la chaleur latente d'évaporation, la transition solide-liquide est la plus prometteuse puisqu'elle permet de limiter l'expansion

volumique et ainsi l'augmentation de pression due au changement de phase. Lors d'une fusion, il faut compter une augmentation volumique d'environ 10 %. Si un volume d'expansion est prévu dans le container, alors le solide comme le liquide peuvent être contenus dans le système de stockage limitant ainsi la pression subie par le réservoir.

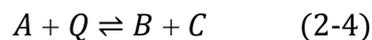
2.5. Stockage thermochimique :

Le stockage thermochimique repose sur deux types de réactions : les réactions chimiques endothermiques réversibles et les réactions de sorption.

2.5.1. Réactions chimiques endothermiques réversibles :

De par sa nature endothermique la réaction va permettre de stocker de la chaleur, et étant donné que cette réaction est réversible, cette chaleur sera restituée lorsque la réaction inverse (exothermique) sera réalisée.

Soient A , B et C trois composés chimiques distincts et Q une quantité d'énergie thermique, la réaction s'écrit :



Les produits de la réaction peuvent être conservés à température ambiante et, s'ils sont isolés, ils ne subiront pas ou peu de détérioration chimique. Dans le cas du stockage « sensible » et « latent », les pertes thermiques ramènent invariablement le système dans son état initial, déchargé. Le stockage sous forme thermochimique est peu contraint par la durée de stockage, c'est pourquoi il est essentiellement destinée à du stockage longue durée (inter saisonnier).

Un exemple de matériau utilisé est la chaux. Lors du stockage, la chaux éteinte est séchée par de l'air sec chaud. La phase de déstockage se traduit par l'extinction de la chaux vive par arrosage. La réaction d'extinction s'écrit :



2.5.2. Réactions de sorption :

La sorption comprend l'adsorption (en surface) et l'absorption (dans le volume) qui vont consommer de l'énergie. La transformation inverse, la désorption, résulte en la libération des molécules précédemment sorbes. Alors que la désorption est endothermique (stockage), la sorption est exothermique (déstockage).

2.6. L'énergie de la biomasse :

2.6.1. Définition :

La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques pouvant se transformer en énergie. On entend par matière organique aussi bien les matières d'origine végétale (résidus

alimentaires, bois, feuilles) que celles d'origine animale (cadavres d'animaux, êtres vivants du sol).

La biomasse (matière végétale) est une source d'énergie renouvelable. Grâce au processus de photosynthèse, les plantes captent l'énergie du soleil. Quand les plantes sont brûlées, elles libèrent l'énergie du soleil qu'elles contiennent. De cette façon, la biomasse fonctionne comme une sorte de stock naturel de l'énergie solaire.

La biomasse n'est considérée comme une source d'énergie renouvelable que si sa régénération est au moins égale à sa consommation. Ainsi, par exemple, l'utilisation du bois ne doit pas conduire à une diminution du nombre d'arbres c.a.d le stock est inépuisable.

En général, il existe deux approches principales concernant les plantes utilisées pour la production d'énergie :

- Les plantes cultivées spécialement pour l'utilisation d'énergie.
- L'utilisation des résidus de plantes utilisés pour autre chose.

On distingue trois sources principales de biomasse :

- La biomasse ligneuse, comme le bois, les feuilles mortes, la paille ou le fourrage.
- La biomasse à glucide comme les céréales, la betterave sucrière et la canne à sucre.

2.6.2. Fonctionnement technique ou scientifique :

On distingue trois procédés de valorisation de la biomasse : la voie sèche, la voie humide et la production de biocarburants.

2.6.2.1. La voie sèche :

La voie sèche est principalement constituée par la filière thermo-chimique, qui regroupe les technologies de la combustion, de la gazéification et de la pyrolyse :

- **la combustion** produit de la chaleur par l'oxydation complète du combustible, en général en présence d'un excès d'air. L'eau chaude ou la vapeur ainsi obtenues sont utilisées dans les procédés industriels ou dans les réseaux de chauffage urbain.

La vapeur peut également être envoyée dans une turbine ou un moteur à vapeur pour la production d'énergie mécanique ou, surtout, d'électricité. La production combinée de chaleur et d'électricité est appelée **cogénération**.

- **la gazéification** de la biomasse solide est réalisée dans un réacteur spécifique, le **gazogène** (appareil --oxydation complète=bois en gaz). Elle consiste en une réaction entre le carbone issu de la biomasse et des gaz réactants (la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone).

Le résultat est la transformation complète de la matière solide, hormis les cendres, en un gaz combustible composé d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Ce gaz, après épuration et

filtration, est brûlé dans un moteur à combustion pour la production d'énergie mécanique ou d'électricité. La cogénération est également possible avec la technique de gazéification.

- **la pyrolyse** est la décomposition de la matière carbonée (graphiée) sous l'action de la chaleur. Elle conduit à la production d'un solide, le charbon de bois ou le charbon végétal, d'un liquide, l'huile pyrolytique, et d'un gaz combustible.

(Une variante de la pyrolyse, la thermolyse (perte de chaleur), est développée actuellement pour le traitement des déchets organiques ménagers).

2.6.2.2. La voie humide :

La principale filière de cette voie est la méthanisation. Il s'agit d'un procédé basé sur la dégradation par des micro-organismes de la matière organique. Elle s'opère dans un digesteur chauffé et sans oxygène (réaction en milieu anaérobie). Ce procédé permet de produire :

- **le biogaz** qui est le produit de la digestion anaérobie des matériaux organiques ;
- **le digeste** qui est le produit résidu de la méthanisation, composé de matière organique non biodégradable.

2.6.2.3. La production de biocarburants :

Un biocarburant est un carburant produit par de la matière organique provenant de la biomasse.

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux créés à partir d'une réaction :

- entre l'huile (colza, tournesol) et l'alcool dans le cas du biodiesel.
- à partir d'un mélange de sucre fermenté et d'essence dans le cas du bioéthanol.

Il existe 3 générations de biocarburants :

- 1^{ère} génération : biocarburants créés à partir des graines.
- 2^e génération : biocarburants créés à partir des résidus non alimentaires des cultures (paille, tiges, bois).
- 3^e génération : biocarburants créés à partir d'hydrogène produit par des micro-organismes ou à partir d'huile produite par des microalgues.

Les avantages de la biomasse :

Le plus grand avantage de l'énergie de la biomasse, c'est qu'elle est renouvelable. Les plantes et les arbres peuvent être cultivés afin d'être utilisés.

Un autre avantage majeur de la biomasse est qu'elle aide à la gestion des déchets solides. Chaque jour, des millions de tonnes de déchets solides sont produits, dont notamment

les déchets biodégradables. Lorsque les déchets sont utilisés comme biomasse, on répond à deux demandes : la baisse de la pollution et l'augmentation des ressources énergétiques.

Les inconvénients de la biomasse :

Par rapport aux combustibles fossiles, l'énergie de la biomasse est très chère. C'est avant tout dû au coût de la recherche. Avec le temps et les avancées techniques, l'énergie de la biomasse devrait être plus abordable.

Ensuite, il est important de distinguer les différentes sources de biomasse. Certains procédés de combustion, notamment avec le bois sont de forts producteurs de CO₂, donc aussi nocifs que les énergies fossiles.

Certaines sources, bien que dites « renouvelables » nécessitent une gestion raisonnée. C'est le cas des forêts. Une sur utilisation de la biomasse ligneuse augmenterait le phénomène de déforestation croissante et est considérablement nuisible pour l'équilibre environnemental naturel.

2.7. Énergie nucléaire :

2.7.1. Définition et catégories :

L'énergie nucléaire est l'énergie de liaison des constituants du noyau des atomes. Ce noyau est un assemblage de protons, et de neutrons.

Les réactions nucléaires libératrices d'énergie sont de deux types :

1/- Dans les atomes lourds le noyau contient beaucoup de protons qui se repoussent. Certains de ces noyaux (par exemple d'uranium ou de thorium) peuvent devenir instables et se rompre en libérant une partie de leur énergie de liaison. C'est la fission de l'atome.

La fission d'un noyau très lourd en deux noyaux de taille moyenne. Elle consiste à casser des noyaux lourds, comme ceux de l'uranium ou du plutonium sous l'effet de l'impact d'un neutron. Elle transforme chaque noyau en deux autres noyaux environ deux fois plus petits. C'est l'énergie libérée par cette réaction qui est utilisée dans les réacteurs électronucléaires ; elle apparaît sous forme de chaleur et, comme pour la combustion thermique, sa conversion en électricité a un rendement limité (près de 35% pour les réacteurs actuels).

2/- Dans les atomes très légers, au contraire, deux noyaux peuvent se fondre pour former un atome plus lourd mais plus stable en dégageant une énergie considérable. C'est la fusion, par exemple de noyaux d'hydrogène en noyaux d'hélium.

La fusion de noyaux très légers en un noyau un peu plus lourd et plus stable. C'est ce phénomène qui se produit au cœur du soleil et des étoiles, principalement par fusion des noyaux d'hydrogène en noyaux d'hélium.

Sur Terre, la radioactivité naturelle, qui chauffe le magma, est à la base de la géothermie et du volcanisme. Dans l'univers, la fusion est omniprésente dans le cœur des étoiles, en particulier du Soleil. Ces deux formes d'énergie naturelle se rencontrent et se combinent dans l'atmosphère terrestre, en entretenant des conditions favorables à la vie dans une couche atmosphérique très mince.

2.7.2. Les caractéristiques de l'énergie nucléaire:

- une exceptionnelle densité (1 gramme d'uranium produit la même quantité d'électricité que 2 tonnes de fioul ou 3 tonnes de charbon).
- un fonctionnement sans émission de dioxyde de carbone.
- l'énergie nucléaire de fission nécessite au départ des investissements lourds, obstacle important même si elle très rentable.
- la maîtrise de sa sûreté est très exigeante.
- les risques de prolifération (nouveaux pays s'équipant d'armes nucléaires) sont difficiles à éliminer totalement.
- ses déchets, pourtant en faible volume, sont considérés comme dangereux, objet de débats où s'affrontent des logiques différentes.

2.7.3. La construction des centrales nucléaires :

Les centrales nucléaires se composent de deux éléments principaux :

- ✓ **l'îlot nucléaire** comprenant le réacteur qui génère de la vapeur. Il englobe le réacteur nucléaire et les installations relatives au combustible, ainsi que les équipements nécessaires au fonctionnement et à la sécurité de cet ensemble.
- ✓ **l'îlot conventionnel** qui utilise cette vapeur pour produire de l'électricité. Il comprend la turbine à vapeur, l'alternateur, le condenseur, les séparateurs-surchauffeurs et les équipements auxiliaires qui assurent la transformation de la vapeur produite par le réacteur nucléaire en électricité.

2.8. Energie combustible :

2.8.1. Définition et catégories :

Un combustible est une matière susceptible de brûler en fournissant une quantité de chaleur utilisable. Les plus connus sont le bois, le charbon, le gaz naturel ou le pétrole. Par analogie, l'uranium, utilisé dans les centrales nucléaires, est appelé « combustible nucléaire » : il fournit par unité de masse, le kilo par exemple, beaucoup plus d'énergie qu'un combustible fossile (charbon ou pétrole). 15 g de combustible nucléaire utilisé dans un réacteur à eau sous pression (REP) fournit autant de chaleur qu'une tonne de pétrole dans une centrale thermique classique.

L'uranium subit de nombreuses opérations entre son extraction à la mine et son utilisation comme combustible en réacteur. Il peut également être traité après son utilisation dans le réacteur afin d'en extraire les matières énergétiques recyclables. L'ensemble de ces transformations est appelé cycle du combustible nucléaire.

2.8.2. Fonctionnement technique ou scientifique :

Avant l'utilisation en réacteur : la préparation du combustible

L'uranium est un métal relativement répandu dans l'écorce terrestre (50 fois plus que le mercure par exemple). Comme la plupart des métaux, il ne s'extrait pas directement sous sa forme pure parce qu'à l'état naturel il se trouve, dans les roches, combiné à d'autres éléments chimiques. Les roches les plus riches en uranium sont les minerais uranifères (c'est-à-dire contenant de l'uranium), par exemple, l'uranite et la pechblende. Le cycle du combustible nucléaire commence donc par l'extraction du minerai uranifère dans des mines à ciel ouvert ou en galeries souterraines.

La teneur du minerai en uranium est en général assez faible, il ne peut pas être utilisé tel que dans les réacteurs nucléaires. L'oxyde d'uranium doit d'abord être débarrassé des impuretés par différentes étapes de purification (raffinage). Pour alimenter les réacteurs nucléaires, il faut disposer d'un combustible dont la proportion d'uranium 235 se situe entre 3 et 5%, car seul cet isotope de l'uranium peut subir la fission nucléaire libératrice d'énergie. Or, dans 100 kg d'uranium naturel, il y a 99,3 kg d'uranium 238 et 0,7 kg d'uranium 235, soit 0,7 % seulement d'uranium fissile. L'opération consistant à augmenter la proportion d'uranium 235 est appelé « enrichissement ». Deux technologies sont déployées

industriellement, le procédé historique de diffusion gazeuse et le procédé d'ultracentrifugation.

Après enrichissement, l'hexafluorure d'uranium est converti en oxyde d'uranium sous la forme d'une poudre noire. Celle-ci est comprimée puis frittée (cuite au four) pour donner des petits cylindres d'environ 1 cm de long et gros comme des petits morceaux de craie, appelés « pastilles ». Chaque pastille, qui ne pèse que 7 g, peut libérer autant d'énergie qu'une tonne de charbon (1 million de grammes). Les pastilles sont enfilées dans de longs tubes métalliques de 4 m de long en alliage de zirconium, les « gaines », dont les extrémités sont bouchées de manière étanche pour constituer les « crayons » de combustible. Pour charger un réacteur nucléaire de 900 MW, plus de 40 000 crayons sont préparés et rassemblés en « faisceaux » de section carrée, appelés assemblages de combustible (chaque assemblage contient 264 crayons).

Dans le réacteur : la consommation du combustible

Les assemblages de combustible, disposés selon une forme précise, forment le cœur du réacteur. Chacun y séjourne pendant trois ou quatre ans. Pendant cette période, la fission de l'uranium 235 fournit la chaleur nécessaire à la production de vapeur puis l'électricité. Au fil du temps, le combustible subit des transformations qui le rendent moins performant: l'uranium 235 est consommé progressivement et des produits de fission apparaissent (en absorbant les neutrons, ces produits perturbent la réaction en chaîne). Au bout d'un certain temps, le combustible doit être retiré du réacteur même s'il contient encore des quantités importantes de matières énergétiques récupérables, notamment de l'uranium et du plutonium. Ce combustible est également très radioactif en raison de la présence de produits de fission.

Après l'utilisation en réacteur : le traitement du combustible

Le traitement consiste à récupérer la matière utilisable, l'uranium et le plutonium, et à isoler les déchets radioactifs non valorisables. La matière utilisable est récupérée pour produire à nouveau de l'électricité. C'est le recyclage des matières énergétiques contenues dans les combustibles usés.

Lors de leur arrivée dans l'usine de traitement, les assemblages de combustible usés sont entreposés dans une piscine. Des traitements chimiques successifs sur le combustible en solution permettent de séparer le plutonium et l'uranium des déchets ultimes (actinides

mineurs, produits de fission). Ces derniers seront intégrés dans des verres spéciaux (vitrification) et stockés comme déchets nucléaires.

L'uranium et le plutonium, représentant 96% de l'ensemble, sont séparés et conditionnés séparément. Ils peuvent ensuite être réutilisés jusqu'à un certain degré pour fabriquer un nouveau combustible et suivre une voie analogue à celle d'un combustible ordinaire. Ce combustible, appelé MOX (Mixed Oxide Fuel), est un mélange d'environ 93% de poudre d'uranium appauvri et de 7% de poudre d'oxyde de plutonium.

2.9. Les Matériaux à Changement de Phase :

2.9.1. Les propriétés recherchées :

Les différents critères de sélection d'un MCP sont à la fois thermo physiques, chimiques et cinétiques, mais aussi économiques et écologiques.

Tout d'abord, il est nécessaire de choisir un MCP dont la température de fusion est cohérente avec les conditions opératoires et si possible avec une plage de température de changement d'état qui est la plus courte possible, afin de concentrer l'enthalpie de changement de phase autour de la température qui nous intéresse. Ensuite, il est préférable que le matériau en question ait une bonne conductivité thermique afin d'optimiser les transferts thermiques. De plus, l'objectif étant d'avoir la plus grande densité de stockage possible, il faut identifier les MCP qui ont la meilleure enthalpie de changement d'état volumique et, dans une moindre mesure, la meilleure capacité thermique volumique. Alors que la conductivité thermique va influencer sur la puissance du système, la courbe d'enthalpie caractéristique du MCP va avoir un impact sur l'énergie du système. Il s'agit donc des propriétés thermo physiques.

Les MCP subissent un changement de volume au cours de leur transition de phase²³. Ceux dont la variation est relativement faible sont privilégiés. L'expansion volumique présente en effet de nombreux risques de surpressions locales et implique qu'une partie de l'échangeur (s'il y en a un) ne soit pas toujours utilisée, car le changement de volume occasionne un noyage/dénoyage de la partie haute de l'échangeur.

Plus généralement, la cinétique du changement d'état doit être bonne. C'est-à-dire qu'il faut que la surfusion²⁴ soit minimale, que le taux de nucléation ainsi que la vitesse de cristallisation soient élevés et que le changement d'état soit totalement réversible : les matériaux présentant un changement d'état non-congruent sont à proscrire.

Le système sera d'autant plus viable que le MCP est stable chimiquement et thermiquement et qu'il se recycle facilement. Au contraire, le recours à certains MCP sera rendu plus difficile si ceux-ci sont inflammables, toxiques, explosifs,... Enfin, les MCP retenus pour un passage à l'échelle industrielle doivent être bon marché et abondants.

Dans le cadre des réseaux de chaleur, les MCP visés ont une température de changement de phase qui se situe entre 50 et 120 °C. Certains matériaux ayant une température de changement de phase plus élevée ou plus faible seront présentés à titre indicatif. Toujours pour les réseaux de chaleur, les MCP retenus devront présenter une densité énergétique de stockage supérieure à ce qu'il est possible d'obtenir avec un stockage « sensible » en eau, pour une différence entre la température de charge et de décharge de 30 °C. Cette différence est représentative de la chute de température caractéristique du fluide caloporteur entre l'entrée et la sortie d'un échangeur de sous-station.

2.9.2. Critère de sélection d'un bon MCP :

La sélection d'un MCP nécessite de se poser les bonnes questions quant à l'application et l'implantation du système de stockage futur. Une réflexion et analyse autour de la densité de stockage souhaitée, des puissances de charge et de décharge mais aussi des critères économiques et environnementaux sont à entreprendre pour sélectionner le meilleur MCP. Plusieurs méthodes ont été proposées par différents auteurs afin de choisir au mieux un matériau pour une application spécifique [22 23]. Cependant, il n'existe aucune méthode privilégiée.

2.9.2.1. Propriétés thermo physiques :

Il existe un grand nombre de matériaux qui peuvent être identifiés comme MCP, du point de vue de la température de fusion et de la chaleur latente.

Les propriétés thermiques idéales sont les suivantes :

- Le point de fusion/solidification se situe dans la plage de fonctionnement du procédé.
- Le MCP a une grande chaleur latente de fusion afin qu'une petite quantité de matériau stocke une grande quantité d'énergie. Cette valeur est essentielle pour obtenir une grande densité énergétique de stockage exprimée en J/m^3 (kWh/m³) ou J/kg (kWh/kg).
- Une capacité calorifique élevée fournit un effet supplémentaire de stockage de chaleur sensible.
- Le MCP présente une grande conductivité thermique, de sorte que le gradient de température entre le fluide caloporteur et la température de fusion est faible. Cette valeur est déterminante quant à la puissance échangée dans le système de stockage aussi bien en charge

qu'en décharge. Pour la majorité des MCP, la valeur de la conductivité thermique ne dépasse cependant pas 0.5 W/ (m. K)

Les propriétés physiques idéales sont les suivantes :

- La densité du MCP est élevée, afin que la densité énergétique soit élevée, ce qui permet de réduire les volumes de stockage.

- L'expansion volumique lors du changement de phase est faible afin de limiter les surpressions et les risques de fuite dans le réservoir. L'expansion volumique est souvent de l'ordre de 10 % pour les MCP. Cette expansion volumique peut cependant être favorable aux transferts thermiques, notamment à la charge.

- La pression de vapeur saturante doit être faible pour limiter les risques de vaporisation. En effet, si la pression de vapeur saturante est trop élevée, un ciel gazeux en surpression devra être mis en place dans le réservoir de stockage pour éviter la perte du produit par vaporisation.

- Le produit présente une fusion/solidification congruente : les différentes phases présentent un équilibre favorable et ne se séparent pas au fur et à mesure des cycles, ce point est sensible pour les hydrates de sels.

2.9.2.2. Propriétés cinétiques et chimiques :

Les propriétés cinétiques idéales sont les suivantes :

- Le matériau ne présente pas de surfusion pour que la chaleur stockée puisse être restituée à la même température que la température de stockage. La surfusion est la capacité du MCP à descendre sous le point de cristallisation tout en restant sous forme liquide. Il s'agit d'un état métastable qui est rompu soit par une perturbation extérieure (choc, impureté), soit par abaissement de la température jusqu'au point de nucléation, c'est-à-dire lorsque le premier germe de solide apparaît. Ainsi, si cette surfusion est assez importante, la chaleur est restituée à une température plus faible que la température de stockage. Il est remarqué dans la littérature qu'un degré de surfusion de 5-10 °C peut aller jusqu'à empêcher la décharge du système de stockage [24].

- Par ailleurs, la vitesse de cristallisation est déterminante pour la puissance du système de stockage. Si le produit est long à cristalliser, il rendra sa chaleur très lentement et limitera la puissance échangée avec le fluide caloporteur.

Les propriétés chimiques idéales sont les suivantes:

- La stabilité chimique à long terme permet le cyclage des MCP, sans dégradation chimique du matériau. Pour un système de stockage, on appelle « cyclage », la succession des charges et des décharges.

- Le MCP n'est ni toxique, ni explosif, ni dangereux pour l'environnement.

- Son potentiel de corrosion est faible et il est compatible avec les matériaux utilisés dans la construction de l'échangeur (acier, inox, cuivre, aluminium etc....) ainsi qu'avec le fluide caloporteur (vapeur, eau, huile thermique etc....)

2.9.2.3. Autres propriétés :

Le MCP peut présenter des caractéristiques thermo physiques et chimiques idéales, il doit aussi présenter des caractéristiques économiques intéressantes pour rivaliser avec le stockage sensible dans l'industrie. Les caractéristiques économiques idéales sont les suivantes:

- Le coût du MCP est faible.

- Il est disponible et abondant.

- Son coût de fabrication est moindre et n'impacte pas l'environnement. Idéalement, le MCP provient d'un procédé bio-source et est un coproduit d'une unité de production encore non valorisé.

2.9.3. La classification des MCP :

En 1983, Abhat [25] a donné une classification générale des matériaux, utilisée depuis par la communauté scientifique du stockage latent. Cette classification est illustrée sur la Figure 2.3.

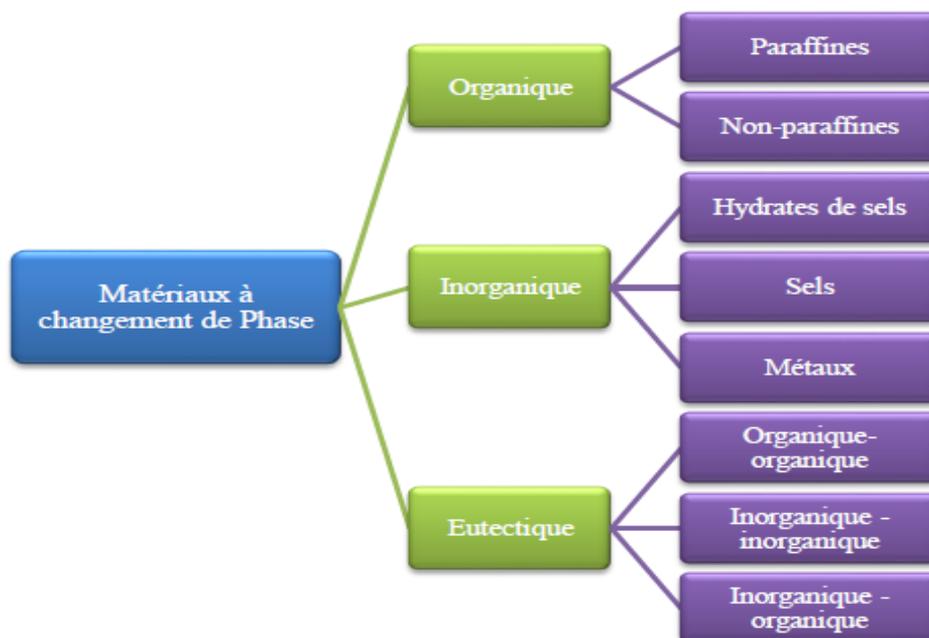


Figure 2.3 : Classification des MCP proposée par Abhat [25]

Une première distinction se fait selon la transition de phase ciblée : ou bien le MCP passe d'un état solide à un état liquide et vice-versa (MCP solide/liquide), ou alors le MCP passe d'une phase solide déterminée à une seconde phase solide (MCP solide/solide). Il existe également des MCP qui passent d'une phase liquide à une seconde phase liquide (MCP liquide/liquide ou cristaux liquides). Ces derniers ne seront pas abordés dans la suite car les enthalpies de changement de phase sont faibles et parce que le niveau de maturité est bas. La première preuve de concept en laboratoire vient de paraître). Le changement de phase liquide/gaz n'est pas abordé dans la suite pour les raisons précédemment avancées, au sujet des volumes mis en jeu par une telle transition. La seconde distinction se fait en fonction de la composition atomique. Sont alors distinguées, entre autres, les organiques et les inorganiques. On peut classer les MCP selon trois catégories :

- Les composés organiques : paraffines, corps non paraffinés.
- Les composés inorganiques : hydrates de sels, sels et métaux.
- Les eutectiques de corps inorganiques et/ou organiques.

Les différents sous-groupes de MCP présentent des propriétés thermiques et chimiques très différentes qui affectent significativement la conception du système de stockage thermique pour une application donnée.

2.9.3.1. Les composés organiques :

Dans cette famille sont distingués les paraffines, les acides gras, les alcools gras, les esters et les polyols. Les composés organiques ont généralement des densités faibles (de l'ordre de 0,7 à 1,6), leur température de fusion dépasse rarement 150°C et leur conductivité thermique est d'environ 0,2 W/m/K. Les meilleurs candidats ont des enthalpies de changement de phase qui sont entre 250 et 300 J/g.

2.9.3.1.1. Paraffines :

Les paraffines sont une famille d'hydrocarbures saturés de formule brute C_nH_{2n+2} , aux propriétés très similaires. Parmi les MCP solide-liquide, elles sont les plus utilisées, surtout pour les applications à basse température (de -10 à 100 °C) car elles offrent l'avantage d'avoir une chaleur latente qui dépend de la masse molaire et des températures de changement de phase variables, donnant de la flexibilité pour choisir le MCP approprié à chaque application. Dans cette catégorie, on peut citer notamment les paraffines n-Hexa décane ($T_{\text{fusion}} = 22^\circ\text{C}$), n-Nonacosane ($T_{\text{fusion}} = 63,4^\circ\text{C}$) ou encore le n-Triacontane ($T_{\text{fusion}} = 65,4^\circ\text{C}$). Ces composés ont des enthalpies massiques de changement de phase comprises entre 150 et 250 J/g, une capacité thermique à pression constant d'environ 2 et 2,3 J/g/K en phase solide et

liquide respectivement, leur expansion volumique est de 10 à 15 %, et leur densité est légèrement inférieure à 1 (0,7-0,9). La densité de stockage énergétique de ces matériaux est d'environ $2 \cdot 10^5 \text{ kJ/m}^3$ ($\sim 56 \text{ kWh/m}^3$). Ces matériaux sont thermiquement stables (qu'ils soient purs ou en mélange) et non-toxiques. Par ailleurs, leur utilisation est limitée à une température inférieure à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et la plupart des MCP paraffinés proposés dans le commerce sont des mélanges qui présentent des plages de changement de phase conséquentes, parfois sur plus de $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces produits sont disponibles chez Rubitherm, PCM Products (gamme Plus Ice) et Merck.

	T_{cp} [$^\circ\text{C}$]	Δ [J/kg]	cp [J/kg/K]	ρ [kgm^3]		λ [W/m/K]
				(sol.)	(liq.)	
Eicosane	36,7	246 000	$\approx 2\ 000$	≈ 900	800	$\approx 0,2$
Hexacosane	56,3	256 000	$\approx 2\ 000$	≈ 900	800	$\approx 0,2$
Triacotane	65,2	258 000	$\approx 2\ 000$	≈ 900	800	$\approx 0,2$
Tétratriacotane	75,9	269 000	$\approx 2\ 000$	≈ 900	800	$\approx 0,2$

Tableau.2. 1 : Quelques exemples de paraffines.

Avantages:

En général, plus la longueur moyenne de la chaîne hydrocarbonée n'est élevée, plus la température de fusion et la chaleur latente sont grandes. En utilisant cette relation, des mélanges de différentes paraffines peuvent être faits pour imaginer le MCP approprié à chaque cas. Les paraffines ne montrent pas de tendance à la ségrégation des phases lors de leur transition et sont chimiquement stables. En effet, Hadjieva *et al.* [26] a pu tester la robustesse de trois échantillons de paraffine pendant 900 cycles d'opération.

A. Sharma affirme même que les propriétés des paraffines restent stables après 1500 cycles. Parmi les avantages des paraffines, on peut aussi citer la faible pression de vapeur saturante qui limite les risques de vaporisation. De plus, certaines sont considérées comme non toxiques, inoffensives écologiquement et compatibles avec les réservoirs métalliques car elles ne provoquent pas ou peu de corrosion. Enfin, elles sont produites en quantités importantes par l'industrie des procédés chimiques et sont donc facilement disponibles et peu coûteuses [27].

Inconvénients :

Cependant, leur conductivité thermique reste très faible ($\approx 0,25 \text{ W/m.K}$) et elles présentent une expansion volumique assez élevée ($\approx 15 \%$) et une densité peu importante. ($\approx 800 \text{ kg/m}^3$).

Par ailleurs, des précautions sont à prendre lors de l'utilisation des réservoirs en plastique, car les paraffines ont tendance à s'infiltrer dans certains plastiques et à les ramollir.

2.9.3.1.2. Acides gras :

Les acides gras sont caractérisés par la formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ et ont à peu près les mêmes propriétés thermo physiques que les paraffines. L'intérêt d'utiliser les acides gras comme MCP est de couvrir une gamme de température allant de 40 à 150 °C selon la longueur de la chaîne carbonée. Les acides gras les plus connus pour leur utilisation comme MCP sont l'acide stéarique ($T_{\text{fusion}} = 57.5 \text{ °C}$), l'acide sébacique ($T_{\text{fusion}} = 132 \text{ °C}$), L'acide palmitique ($T_{\text{fusion}} = 61-63 \text{ °C}$) et l'acide myristique ($T_{\text{fusion}} = 51.5-53.6 \text{ °C}$).

Tableau 2.2 : Quelques exemples d'acides gras saturés.

	<i>T_{cp}</i> [°C] (sol. /fus.)	<i>Δ</i> [J/kg]	<i>cp</i> [J/kg/K] (sol. /liq.)	<i>ρ</i> [kg/m ³] (sol. /liq.)	<i>λ</i> [W/m/K] (sol. /liq.)
Acide l'aurique	40/46	176 000	-	-	-
Acide myristique	50/57	168 000	-	-	-
Acide stéarique	52/58	181 000	-	/845	-
Acide palmitique	59/64	206 000	2 200/2 500	940/860	0,16
Acide sébacique	128/133	222 000	1 800/2 400	1207/990	0,08/0,12

Avantages :

Les acides gras présentent une chaleur latente de fusion du même ordre que celle des paraffines, voire légèrement en-dessous et un comportement similaire lors de la transition de phase, avec pas ou très peu de surfusion et une variation de volume du même ordre de grandeur. Par ailleurs, plus le nombre de carbones dans leur chaîne carbonée n'est élevée, plus la température de fusion, la chaleur latente ainsi que le degré de cristallisation sont grands.

La possibilité d'obtenir des mélanges eutectiques d'acides gras a permis d'élargir la plage de température des matériaux et ainsi la plage des applications [28]. Les acides gras sont facilement produits à partir d'huiles végétales et animales. Ainsi, ils donnent l'assurance d'un approvisionnement bio-source.

Inconvénients :

Quelques auteurs constatent un problème de stabilité des acides gras au-dessus du point de fusion. Cette dégradation peut être cependant due à la vaporisation du produit lorsqu'il est sous forme liquide et non à une réelle dégradation du produit.

2.9.3.1.3. Alcools de sucre :

Les alcools de sucre sont des composés organiques appartenant à la famille des polyols. Les plus connus sont le sorbitol, le mannitol, le xylitol, le lactitol, le malitiol et l'érythritol [29]. Ces produits sont extraits des plantes et peuvent être qualifiés de bio-sourcés. Par exemple, le mannitol provient des algues alors que le sorbitol est extrait du sirop de maïs.

Avantages :

Les alcools de sucre possèdent des valeurs d'enthalpie de phase élevées. On relève ainsi une enthalpie de fusion de 344 J/g pour l'érythritol, de 280 J/g pour le xylitol ou encore 341 J/g pour le mannitol. Ils présentent aussi une grande masse volumique de l'ordre de 1500 kg/m³, ce qui conduit à une densité énergétique très élevée. Ce sont par ailleurs des produits peu coûteux et non toxiques. Akihide *et al.* [30] ont mesuré les propriétés thermo physiques et de transfert de chaleur de six alcools qui pourraient être utilisés comme MCP dans les systèmes de transport des rejets thermiques. Ces essais montrent que l'érythritol (C₄H₁₀O₄) est le matériau le plus approprié par sa chaleur latente élevée et sa stabilité chimique, suivi du mannitol.

Inconvénients :

Un des inconvénients les plus connus des alcools de sucre est leur tendance à la surfusion, qui peut d'ailleurs être utilisée pour faire du stockage inter-saisonnier car elle permet de maintenir le MCP liquide sous le point de solidification sans qu'il libère ainsi sa chaleur. Seulement, cet état métastable empêche la restitution de la chaleur à la température de changement d'état souhaitée. Plusieurs techniques ont été développées pour pallier ce problème de surfusion. Les ultrasons, la micro-encapsulation, le bullage, l'ensemencement ou encore l'agitation sont proposés comme techniques pour maîtriser l'apparition des premiers cristaux.

Par ailleurs, beaucoup d'alcools peuvent exister dans deux ou plusieurs états cristallins, appelés polymorphes [31]. Diverses formes peuvent apparaître pendant le processus de cristallisation, en fonction de facteurs tels que le solvant, la température, les additifs, et la méthode de préparation. Différents polymorphes peuvent montrer des propriétés physico-

chimiques très différentes. Par ailleurs, certains alcools de sucre présentent des problèmes de compatibilité avec l'air ambiant car ils réagissent avec l'oxygène.

2.9.3.2. Les composés inorganiques :

Les matériaux inorganiques sont classés en trois catégories : les sels, les hydrates de sels et les métaux.

2.9.3.2.1. Hydrates de sels :

Les hydrates de sel sont des sels inorganiques qui contiennent de l'eau et dont la formule générale est $AB.nH_2O$. Pendant la charge, la déshydratation du sel a lieu. Le produit de cette déshydratation peut être un hydrate de sel avec moins molécules d'eau.

Le sel hydraté le plus utilisé par son faible coût est le $CaC_{12}.6H_2O$ ($T_{\text{fusion}} = 28-30\text{ }^\circ\text{C}$). On peut citer aussi le $Mn(NO_3)_2.6H_2O$ pour les applications de climatisation, et un nouveau matériau obtenu à partir d' $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ utilisé avec des additifs pour des applications industrielles autour de 100°C . On peut aussi citer la bischofite comme exemple d'un mélange d'hydrates de sels composée à 95 % massique de $MgC_{12}.6H_2O$ et à 5 % massique de $KMgC_{13}.6H_2O$, $Li_2SO_4.H_2O$ et autres sels ioniques tels que $NaCl$ et KCl et ayant une température de fusion autour de $98.9\text{ }^\circ\text{C}$.

La transition de phases des hydrates de sels (Tableau 2.3) se traduit par une déshydratation qui donne, à partir du sel initial, un sel moins hydraté (ou anhydre) et de l'eau. Il faut donc éviter de laisser le sel à l'air libre, sans quoi il va se déshydrater complètement. Les sels hydratés pour lesquels le sel n'est que partiellement soluble dans l'eau, sont à fusion non-congruente. La phase solide et l'eau saturée n'ont alors pas les mêmes densités et une séparation de phases survient et s'aggrave cycle après cycle. Cette transformation est problématique car il faudrait remélanger le sel et l'eau pour obtenir de nouveau les propriétés désirées. Des solutions, parmi lesquelles l'agitation mécanique, l'ajout d'un gélifiant ou encore le recours à un excès d'eau, ont été proposées pour résoudre ce problème, mais compliquent, par ailleurs ledit système. Les sels hydratés sont également sujets à d'importantes surfusions, ce qui complique encore leur mise en œuvre. Ces composés étant aqueux, leur température de changement de phase se situe majoritairement entre 0 et $100\text{ }^\circ\text{C}$ (avec des exceptions : $Mg C_{12}.6H_2O$, Tableau 2.3). Récemment, Kenisarin et Mahkamov [32] ont répertorié près de 20 sels hydratés dont la température de fusion varie de 8 à $117\text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 2.3 : Quelques exemples de sels hydratés.

Nom	T_{cp} [°C]	Δ [J/kg]	cp [J/kg/K] (sol. /liq.)	ρ [kg/m ³] (sol. /liq.)	λ [W/m/K] (sol. /liq.)
Acétate de sodium trihydraté	58	264000	3000	1287	0.42
Hydroxyde baryum octahydraté [78	301000	1200	2180/-	-
Nitrate magnésium hexahydraté	90	163000	1800/2500	1636/1550	0.67/0.49
MgC ₁₂ .6H ₂ O	117	167000	2300/2600	1570/1450	2.25/2.61

2.9.3.2.2. Sels :

Les sels sont des composés ioniques neutres formés à partir de cations et d'anions. Les sels purs et les mélanges de sels non eutectiques présentent généralement un large spectre de températures de fusion et une chaleur latente variant selon leur type. Les fluorures et les chlorures présentent ainsi une chaleur latente plus élevée que les nitrates ou les sulfates.

Les sels les plus connus sont les nitrates comme le NaNO₃ ($T_{\text{fusion}} = 307$ °C), le KNO₃ ($T_{\text{fusion}} = 333$ °C) ou encore le LiNO₃ ($T_{\text{fusion}} = 250$ °C).

Avantages :

Ces matériaux sont très intéressants pour leur utilisation dans le stockage thermique à haute température, car ils possèdent une température de fusion entre 250 et 1680 °C et des chaleurs latentes de fusion entre 68 et 1040 kJ/kg. L'intérêt des sels est qu'ils présentent une expansion volumique beaucoup plus faible que les composés organiques (de l'ordre de 7 %). Comme les hydrates de sels, un des avantages est leur coût relativement faible devant les composés organiques, ce qui les rend attractifs pour leur utilisation dans le stockage latent.

Inconvénients :

Certains sels peuvent aussi présenter un peu de surfusion. Un autre point non négligeable est leur aptitude à corroder les métaux, ce qui rend la conception des réservoirs de stockage plus compliquée. Par ailleurs, les sels peuvent être des oxydants puissants et sont donc incompatibles avec les huiles thermiques, dont l'utilisation comme fluide caloporteur sera à proscrire. Enfin, quelques sels présentent des problèmes de stabilité thermique, leurs propriétés pouvant s'altérer avec le temps.

2.9.3.2.3. Métaux :

Quelques auteurs se sont attardés sur l'utilisation de métaux en tant que MCP, notamment J. P. Kotzé *et al.* [33] ou encore H. Ge *et al.* [34]. On peut citer notamment le Potassium ($T_{\text{fusion}} = 63.2^{\circ}\text{C}$), le $\text{Bi}_{58}\text{Sn}_{42}$ ($T_{\text{fusion}} = 138^{\circ}\text{C}$) ou encore le Lithium ($T_{\text{fusion}} = 186^{\circ}\text{C}$).

Avantages :

Les avantages que présentent les métaux sont leur conductivité thermique bien plus grande que les autres types de MCP, leur chaleur latente très élevée mais également leur stabilité à long terme. Toutes ces caractéristiques permettent un stockage rapide de la chaleur avec une faible expansion volumique.

Inconvénients :

Leur utilisation est encore à un stade de recherche et ils ne sont pas encore sérieusement envisagés pour une application industrielle en raison de la contrainte de masse. De plus, ils présentent aussi des problèmes de corrosion. Les quelques MCP envisagés sont le gallium ou encore le plomb-bismuth.

Les principaux points communs entre ces trois groupes sont :

- Température de fusion élevée
- Grande chaleur latente
- Conductivité thermique plus élevée, surtout pour les métaux.

Parmi les matériaux inorganiques se trouve également l'eau, qui présente toutes les qualités requises pour être un bon MCP : surfusion quasi inexistante ou contrôlable, enthalpie de fusion élevée (334 J/g), capacité thermique élevée à l'état liquide (4,18 J/g/K) et raisonnable à l'état liquide (autour de 2 J/g/K), conductivité thermique plus élevée que la plupart des autres MCP : 0,6 W/m/K à l'état liquide et 2 W/m/K à l'état solide. Sa température de fusion est cependant trop basse pour un usage sur les réseaux de chaleur. Ce MCP est toutefois déjà utilisé pour le stockage sur les réseaux de froid.

2.9.3.3. Les eutectiques :

Les MCP eutectiques sont des mélanges de deux ou plusieurs substances qui se comportent comme un corps pur, c'est-à-dire que leur température de changement d'état est unique. En général, les eutectiques sont des mélanges de MCP organiques et inorganiques. Quelques-uns des eutectiques envisagés sont répertoriés dans F. Roget *et al.* [35]. On peut citer notamment les eutectiques de nitrates tel que $\text{LiNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3$ avec une composition massique de 25%-65%-10% ($T_{\text{fusion}} = 80.5^{\circ}\text{C}$) ou encore les eutectiques

d'organiques tel que $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ avec une composition massique de 50%-50% ($T_{\text{fusion}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$),

Les eutectiques d'hydrates de sels comme le mélange iso massique $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{fusion}} = 59.1 \text{ }^\circ\text{C}$) et enfin les eutectiques de Polyols comme le mélange à 25 % molaire d'érythritol et 75% de xylitol, ($T_{\text{fusion}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$). Sari *et al.* [36] ont déterminé les propriétés thermiques des différents eutectiques d'acides gras par DSC. Les résultats montrent que les eutectiques d'acide laurique - acide stéarique, acide myristique-acide palmitique et acide palmitique-acide stéarique sont très attractifs pour le stockage de la chaleur dans les systèmes de chauffage solaire passif.

Avantage :

Ils présentent les avantages suivants :

- Leur changement de phase se fait sur une plage de température restreinte comparable à celle des corps purs.
- Leur chaleur latente est supérieure à celle des composés purs.
- Ils ne présentent pas de ségrégation de phase contrairement aux hydrates de sels.

De par leur chaleur latente élevée et leur faible coût, les fluorures et les chlorures ont été envisagés dans des compositions eutectiques. Les compositions de sels à base de nitrates, carbonates et hydroxydes sont également d'un intérêt considérable.

Inconvénients :

L'inconvénient majeur de ce type de mélange est de réussir à déterminer le point eutectique exact afin d'avoir une température de fusion unique, comme pour un corps pur.

2.9.4. Comparaison des MCP :

Une comparaison des différentes familles de MCP en fonction de leur point de fusion et leur chaleur latente est présentée sur la Figure 2.4 a).

On notera ainsi que les matériaux qui couvrent la gamme de température de 100 à 300 °C pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle sont essentiellement les alcools de sucre, les nitrates de sels et les hydroxydes. Ce graphe n'est cependant pas exhaustif et certaines paraffines et acides gras pourront récupérer la chaleur des RTI jusqu'à 150 °C.

La comparaison des différentes substances chimiques est réalisée sur la Figure 2.4 b). On notera que dans la gamme de température entre 100 et 300 °C, c'est-à-dire 373 à 573 K les produits qui présentent une grande densité énergétique sont l'érythritol, le mannitol et le

nitrate de lithium. Sur ce tableau ne sont pas répertoriés certains acides gras, comme l'acide sébacique ($T_{\text{fusion}} = 132 \text{ }^\circ\text{C}$) qui semble intéressant pour le stockage de chaleur latente.

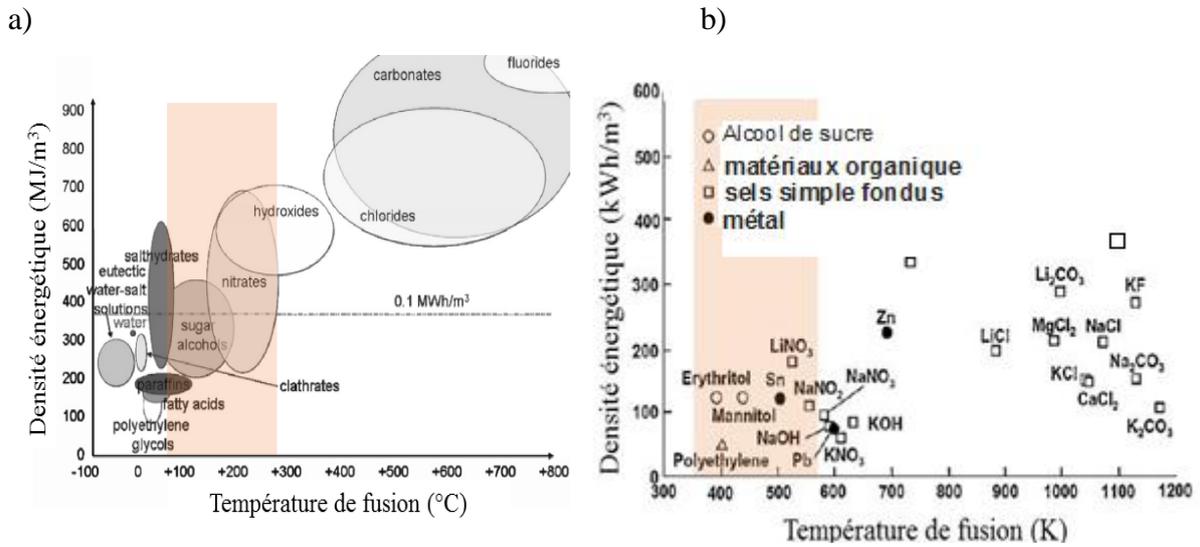


Figure 2.4 : Comparaison des MCP entre eux en fonction de leur température de fusion et leur chaleur latente en MJ/m³ : a) classement par famille, b) quelques exemples de composés.

Un autre critère essentiel pour la sélection du MCP pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle est le coût. Différents MCP sont présentés en fonction de leur température de fusion ainsi que leur coût sur la Figure 2.5. L'érythritol et le mannitol qui présentent une densité énergétique élevée et une température de fusion à 118 °C et 165 °C respectivement pourraient ainsi être utilisables pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle.

Ainsi, on retiendra qu'il existe une multitude de matériaux envisagés pour le stockage latent mais qu'aucun ne présente les propriétés idéales pour constituer un matériau de stockage parfait. Un des points communs entre les différentes catégories de MCP reste la faible conductivité thermique, qui induit une problématique de transfert.

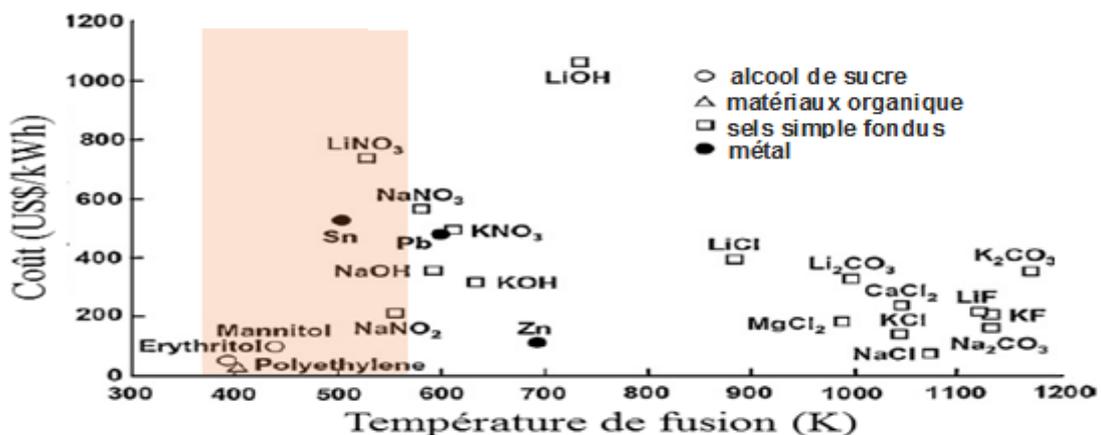


Figure 2.5 : Coût par rapport à la température de fusion des différents