

La place du stockage de chaleur dans le défi énergétique

1.1 Le contexte énergétique actuel

1.1.1. Cadre réglementaire et politique d'action

1.1.2. Le rôle du bâtiment

1.2. Les enjeux du stockage de chaleur

1.2.1. Déphasages entre la disponibilité de la ressource et la demande

1.2.2. L'effacement de pointes

1.3. Cadre de l'étude

1.1. Le contexte énergétique actuel

Cadre réglementaire et politiques d'actions

Le choc pétrolier des années 1970 a marqué le début d'une prise de conscience du caractère limité des ressources énergétiques et l'émergence de préoccupations environnementales. Jusqu'alors abondante et bon marché, l'énergie est devenue rare et chère. La communauté scientifique reconnaît que le réchauffement climatique planétaire est en grande partie imputable à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, liées à la combustion des énergies fossiles (GIEC, 2001).

Forts de ce constat, la communauté internationale, l'Union Européenne (UE) et la France ont entrepris ces dernières décennies la définition de politiques orientées vers plus grande sobriété énergétique. A l'échelle européenne, ces orientations ont pris la forme emblématique du triple objectif "3 x 20", à atteindre d'ici 2020. Les membres du Conseil européen de mars 2007 se sont ainsi engagés :

- à réduire les émissions de gaz à effet de serre de 20%, par rapport au niveau de 1990
- à porter la part des énergies renouvelables à 20% de la consommation énergétique finale
- à réaliser 20% d'économies d'énergies en 2020, sur la base du scénario tendanciel 2005 de la Commission européenne.

Au niveau national, de nombreux textes, tels que le Plan Climat 2004-2012 ou la Réglementation Thermique (RT) 2005, ont traduit des objectifs semblables depuis le début des années 2000. Plus récemment, le Grenelle de l'Environnement a réaffirmé l'engagement de la France de diviser par quatre ses émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050 par rapport au niveau de 1990, afin de ramener ses émissions annuelles sous la barre des 140 millions de tonnes d'équivalent CO₂ (ADEME, 2009).

Pour atteindre ces objectifs, l'ensemble des secteurs économiques, et en particulier le secteur du bâtiment, doivent revoir leur schéma d'évolution.

Le rôle du bâtiment

Les chiffres de l'année 2007 font état d'une consommation d'énergie finale dans l'Europe des 27 de 1196 Mtep pour une population de 497 millions d'habitants (ADEME, 2008). Les transports, l'industrie et le résidentiel constituent les principaux postes de consommation. Le bâtiment, addition des secteurs résidentiel et tertiaire, représente à lui seul 35% des consommations d'énergie finale (Figure 1.1).

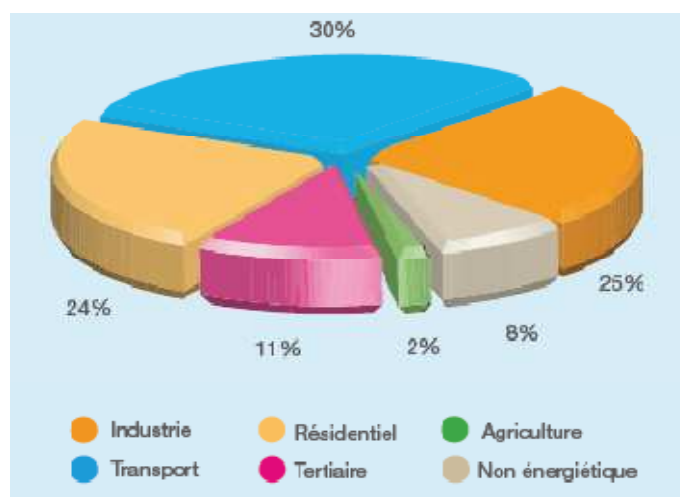


Figure 1.1 : Consommation d'énergie finale par secteur dans l'Union Européenne (ADEME, 2008)

En France, la chaleur est le premier poste d'énergie finale. En 2007, sur un total de 162 Mtep de consommation d'énergie finale, un peu plus de la moitié (83.8 Mtep) a été consommée sous forme de chaleur. Le secteur du bâtiment représente 43 % de la consommation d'énergie finale en France. La consommation énergétique du bâtiment est en majeure partie le fait du résidentiel, qui représente 2/3 de la consommation.

Le bâtiment est à l'origine de 27% des émissions de CO₂ nationales. Le chauffage, comptant pour 70% de la consommation d'énergie du bâtiment, est le principal responsable des émissions de CO₂ du secteur. Dès lors, le secteur du bâtiment apparaît comme un gisement potentiel considérable d'économie d'énergie et des éléments décisifs dans la division des émissions de gaz à effet de serre d'un facteur 4 d'ici 2050.

Depuis 1975, les exigences croissantes en matière de réglementation thermique ont permis de diviser par 2 à 2.5 la consommation par m². Cependant, les constructions les plus énergivores datent de l'époque des 30 glorieuses, avant la première réglementation thermique de 1974, entrée en vigueur en 1975. Avec un taux annuel de renouvellement de 1%, le parc français comptera en 2050 30 à 40% de logements antérieurs à 1975. Dans une perspective de maîtrise de la demande énergétique, la contribution du secteur du bâtiment passe en priorité par la réduction des besoins énergétiques des logements existants, grâce à une meilleure imperméabilité, une isolation thermique accrue et une gestion optimale des flux énergétiques. Le second champ d'action concerne la mise en œuvre de systèmes de chauffage efficaces, permettant de valoriser les sources d'énergies renouvelables. Sur le marché du neuf, la conception de bâtiments à haute performance énergétique est un impératif.

Le bouleversement climatique et l'épuisement des énergies fossiles représentent à la fois une menace et un défi extraordinaire pour la société, puisqu'ils obligent à imaginer une stratégie énergétique alternative. Dans un souci de développement durable, l'optimisation de la gestion des ressources et la valorisation des énergies renouvelables deviennent inévitables. De tous les systèmes énergétiques actifs dédiés au bâtiment, le stockage de chaleur à longue durée tient une place particulière. Il a un rôle déterminant à jouer dans le défi énergétique actuel, et ce à plusieurs échelles.

1.2. Les enjeux du stockage de chaleur

1.2.1. Déphasages entre la disponibilité de la ressource et la demande

Par essence, les énergies renouvelables sont intermittentes. Le cas de l'énergie solaire illustre le net décalage temporel entre les besoins énergétiques et la disponibilité de la ressource. Ce déphasage peut se situer à l'échelle journalière, entre le jour et la nuit, ou à l'échelle saisonnière. L'exemple d'une maison individuelle munie de capteurs solaires thermiques met en évidence un excédent d'énergie solaire vis-à-vis des besoins en période estivale, tandis que la saison hivernale est marquée par un déficit criant (Figure 1.2). En palliant ces déphasages saisonniers, le stockage d'énergie thermique à longue durée apparaît comme une solution pertinente pour la valorisation de l'énergie solaire thermique dans l'habitat.

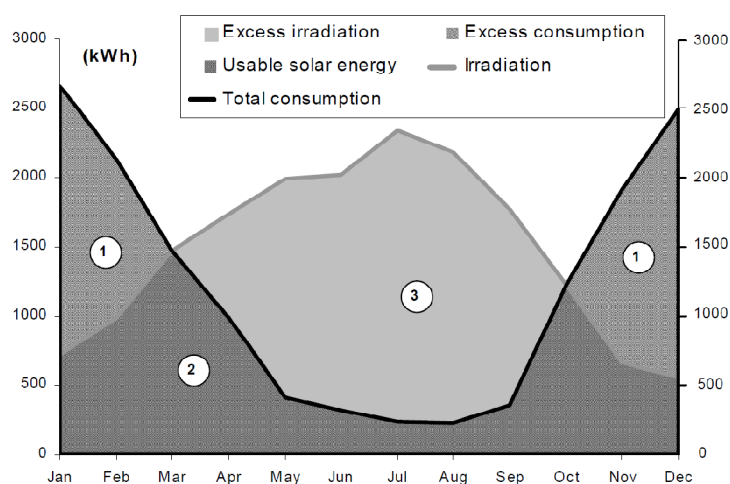


Figure 1.2 : Décalage saisonnier entre irradiation solaire et demande de chaleur (Hadorn, 2005)

1.2.2. L'effacement de pointes

En période hivernale, l'évolution de la demande en électricité est fortement corrélée aux fluctuations de la demande en chaleur (Figure 1.3). Dès lors, la moindre action sur la réduction de consommation énergétique du bâtiment en période de pointe peut avoir un impact non négligeable sur la réduction des pics de charge à l'échelle du réseau. L'effacement de pointes consiste à annuler, réduire ou différer sa consommation énergétique, afin d'améliorer l'équilibre offre/demande sur le réseau électrique.

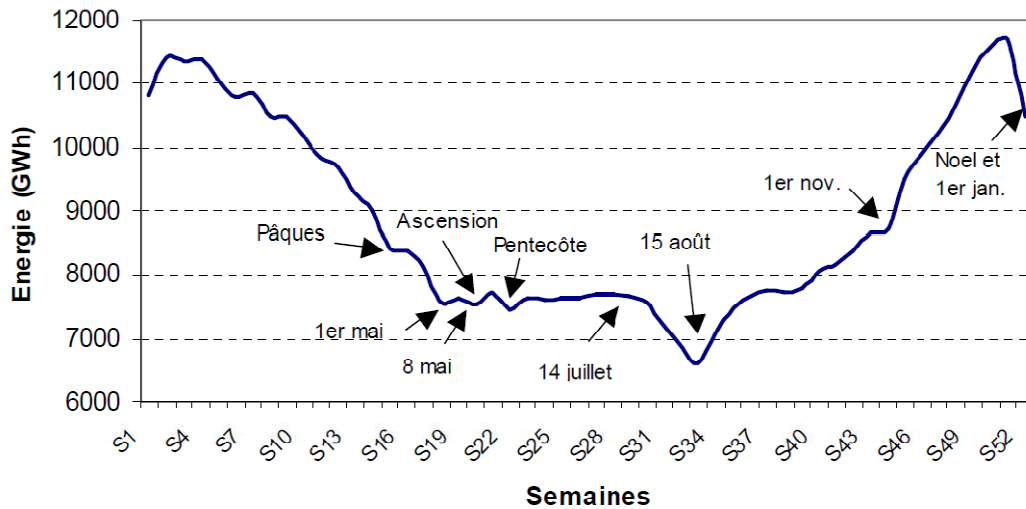


Figure 1.3 : Consommation d'électricité en France sur une année (RTE, 2010)

Le recours à un système de stockage de chaleur en période de pics de froids, par des décharges ponctuelles, contribuerait au lissage de la courbe de charge. Cet aspect, s'il est un atout de taille pour le gestionnaire de réseau, présente également un bénéfice environnemental en évitant le déclenchement de certaines centrales à démarrage rapide (centrale à charbon ou au gaz). Ces moyens de production, grands émetteurs de gaz à effet de serre, sont en effet principalement sollicités en période de pointe.

Par leur nature intermittente, les énergies renouvelables sont une source supplémentaire d'instabilités sur le réseau. Le réseau électrique du futur devra être capable de gérer cette diversité des sources de production décentralisée d'énergie. Le concept de *smart grid*, par l'échange des données en temps réel, permettra d'optimiser l'exploitation du réseau. Ainsi, le stockage d'énergie, qu'il soit électrique ou thermique, jouera un rôle essentiel dans la valorisation et l'intégration de ces énergies alternatives.

1.3. Cadre de l'étude

Les travaux menés au cours de cette thèse visent à développer un système de stockage de chaleur à caractère saisonnier, utilisant l'énergie solaire thermique. Ce système, chargé à l'aide de capteurs solaires en été, devra assurer la couverture des besoins en chaleur hivernaux pour le chauffage d'une maison individuelle. L'installation sera également conçue pour répondre aux critères d'inoffensivité, de compacité et d'efficacité exigés par l'application au bâtiment. Afin de motiver le choix du système, la problématique du stockage thermique a été abordée par une vue d'ensemble des technologies de stockage de chaleur disponibles.

Etat de l'art du stockage de chaleur

2.1. Objectifs de l'étude bibliographique

2.2. Le stockage à chaleur sensible

2.2.1. Principe

2.2.2. Matériaux de stockage à chaleur sensible

2.2.3. Projets de stockage à chaleur sensible

2.3. Le stockage à chaleur latente

2.3.1. Principe

2.3.2. Classification des matériaux à changement de phase

2.3.3. Phénomènes thermophysiques liés aux MCP

2.3.4. Projets de stockage à chaleur latente

2.4. Le stockage à sorption, ou stockage thermochimique

2.4.1. Principe et précis de vocabulaire

2.4.2. Classification des systèmes à adsorption

2.4.3. Les matériaux d'adsorption

2.4.4. Projets de stockage saisonnier à adsorption

2.5. Le stockage chimique

2.5.1. Principe

2.5.2. Les couples et les réactions potentielles

2.5.3. Projets à l'étude dans le stockage chimique

2.5.4. Le stockage chimique parmi les modes de stockage "classiques"

2.6. Le stockage thermochimique à partir de composite sorption / réaction chimique

2.7. Conclusion de l'étude bibliographique

2.1. Objectifs de l'étude bibliographique

L'étude bibliographique menée au cours de cette thèse vise à établir un état de l'art des différents modes de stockage d'énergie thermique connus à ce jour. Ces recherches sont orientées vers la sélection de systèmes adaptés au stockage à longue durée. Chaque système est associé à deux étapes, qui constituent un cycle de fonctionnement : une phase de stockage de chaleur, la *charge*, succède ou précède une phase de production de chaleur, la *décharge*.

Avant l'évaluation des performances d'un système complet de stockage, l'étude de faisabilité du système débute par le choix d'un matériau. La sélection des matériaux de stockage repose sur les critères suivants :

- la *densité de stockage* d'énergie du matériau, correspondant à l'énergie stockée par unité de masse ou de volume, facteur indispensable pour assurer la compacité du système de stockage
- la *tenue au cyclage*, qui dicte la durée de vie du système
- la non toxicité
- le coût
- la *capacité d'autodécharge* liée à la stabilité chimique et mécanique du matériau.

La transformation du matériau peut désigner une variation de température (stockage à chaleur sensible), un changement de phase (stockage à chaleur latente), une transformation physique (adsorption) ou une réaction chimique (stockage thermochimique).

2.2. Le stockage à chaleur sensible

2.2.1. Principe

Le stockage par chaleur sensible se caractérise par l'utilisation d'une source de chaleur pour élever de T_1 à T_2 la température d'un matériau de capacité thermique c_p . L'énergie $E_{m,sens}$ stockée par unité de masse s'exprime comme suit :

$$E_{m,sens} = c_p (T_2 - T_1) \quad (2.1)$$

Le ballon d'eau chaude sanitaire représente l'exemple le plus répandu de ce type de stockage. Dans le stockage à chaleur sensible, le matériau cède ou stocke de l'énergie dans une gamme de température excluant le changement d'état. Ce mode de stockage est le moyen le plus ancien, le plus simple et le moins onéreux d'emmagasiner de l'énergie. Cependant, la faible densité de stockage de ce type de système est un inconvénient majeur.

2.2.2. Matériaux de stockage à chaleur sensible

Les matériaux de stockage par chaleur sensible les plus courants sont l'eau, le béton, la roche et la terre. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont regroupées dans le Tableau 2.1.

| | Eau (1 bar) | Béton | Roche compacte | Terre avec gravier | Argile |
|--|----------------|-------|-------------------|-----------------------|-----------|
| Capacité thermique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) | 4171 | 1130 | 800 | 1840 | 880 |
| Masse volumique ($kg.m^{-3}$) | 988 | 2400 | 2600 | 2000 | 1500 |
| Densité de stockage volumique ($kWh.K^{-1}.m^{-3}$) | | 0.75 | 0.58 | 1.02 | 0.36 |
| Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | 0.64 | 2.3 | 2.5 | 0.52 | 1.28 |
| Gamme de température ($^{\circ}C$) | 0-100 | 0-130 | illimitée | illimitée | illimitée |

Tableau 2.1 : Caractéristiques de quelques matériaux de stockage à chaleur sensible (Hadorn, 2005)

2.2.3. Projets de stockage à chaleur sensible

Le stockage d'eau chaude sanitaire représente l'utilisation la plus courante de la chaleur sensible, en permettant de stocker la chaleur de manière journalière, la charge ayant lieu en période tarifaire d'électricité "heures creuses".

Dans le cas du stockage thermique saisonnier, la faible densité énergétique des matériaux de base implique des volumes de stockage importants. Des systèmes à grande échelle sont donc mis en œuvre ; il s'agit le plus souvent de stockages souterrains (UTES, *Underground Thermal Energy Storage*). Les conditions hydrogéologiques du site de construction imposent le plus souvent le choix du système, parmi lesquels (Figure 2.1) :

- le stockage d'eau chaude (*hot water heat store*)
- le stockage en aquifère (*aquifer heat store*)
- le stockage gravier-eau (*gravel-water heat store*), ou aquifère artificiel
- le stockage en puits (*duct heat store*).

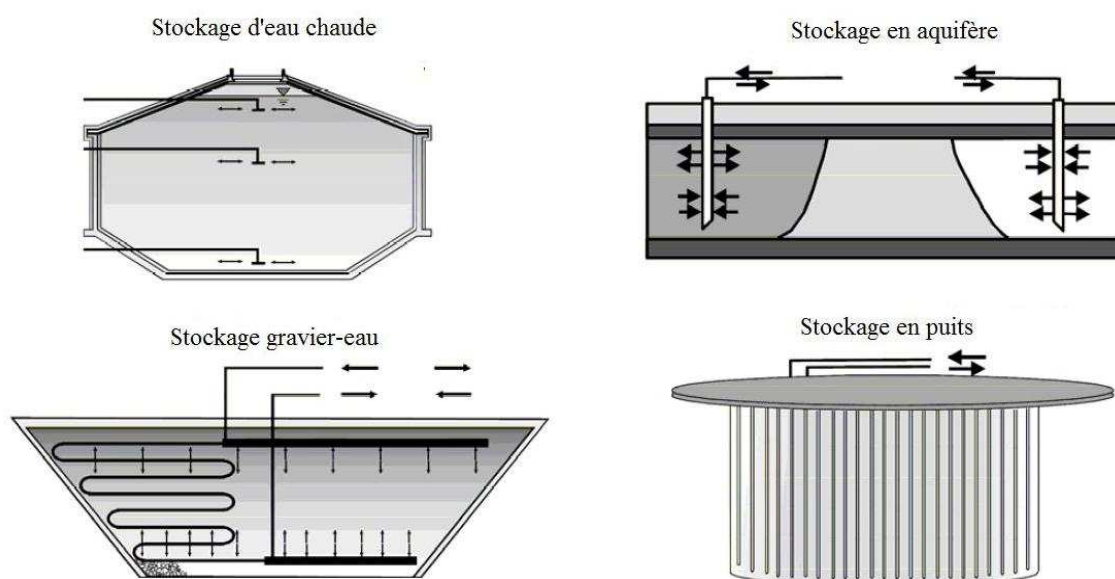


Figure 2.1 : Différents types de stockage par chaleur sensible souterrains (Schmidt et al., 2004)

Le stockage d'eau chaude est constitué d'un réservoir d'eau partiellement enterré, généralement en béton armé.

Le stockage en aquifère est effectué via deux puits creusés dans une couche de roche perméable (gravier, sable, calcaire) contenant une nappe d'eau souterraine. En phase de charge, l'eau souterraine extraite du puits froid (*cold well*) est chauffée grâce à l'énergie solaire puis injectée dans le puits chaud (*hot well*). Une parfaite connaissance de la minéralogie, géochimie et microbiologie du sous-sol est indispensable pour ce type d'installation. Les plus importantes réalisations de ce type de stockage se situent en Allemagne : à Rostock, et à Berlin, au siège du Parlement allemand.

Le stockage gravier-eau tente de reproduire les échanges mis en jeu dans un aquifère naturel ; le matériau de stockage est un mélange de pierres et d'eau. La chaleur est stockée / extraite par échange direct avec l'eau ou via un réseau de tuyaux en plastique insérés dans différentes couches du milieu de stockage. En raison d'une capacité thermique plus faible que l'eau, ce type de stockage requiert en moyenne un volume 50% plus important qu'un système de stockage d'eau chaude pour obtenir la même capacité de stockage.

Le stockage en puits nécessite un sol constitué de roche ou saturé en eau. Dans ce type d'installation, la chaleur est directement stockée dans le sol. L'échangeur de chaleur est inclus dans un puits de forage (*borehole*) à une profondeur pouvant atteindre 100 m. En phase de charge, le flux de chaleur est dirigé du centre vers les bords du système ; il est de sens inverse en période de décharge. A capacités de stockage égales, ce type de stockage nécessite un volume 3 à 5 fois plus important qu'un stockage d'eau chaude.

Les volumes de stockage requis pour le stockage saisonnier sont souvent rédhibitoires pour une application en maison individuelle. C'est pourquoi les installations de stockage thermique saisonnier par chaleur sensible se font rares à l'échelle de l'habitat individuel. Ainsi, par souci de rentabilité, le stockage inter saisonnier est d'avantage installé dans des quartiers résidentiels ou des habitations collectives. Depuis 1995, huit centrales solaires thermiques ont vu le jour dans le cadre du programme *Solarthermie-2000* (Schmidt et al., 2004, Lottner et al., 2000). Le fonctionnement de la centrale solaire thermique de Hambourg est illustré par la Figure 2.2.

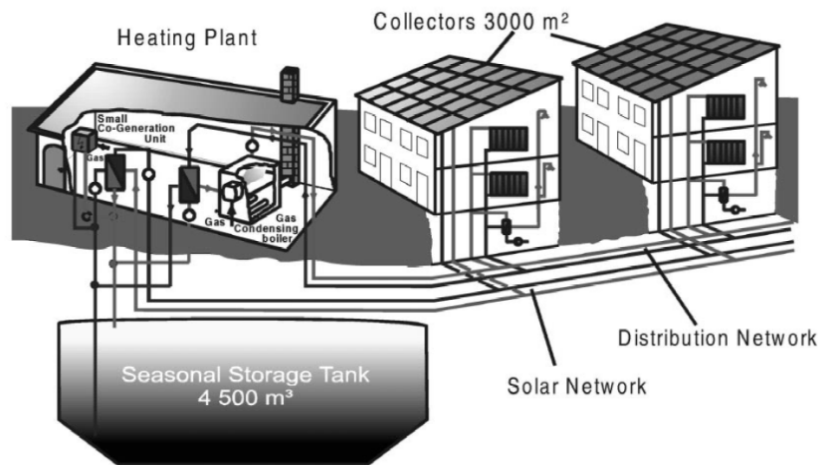


Figure 2.2 : Centrale solaire thermique à stockage saisonnier de Hambourg (Lottner et al., 2000)

La chaleur est transférée des capteurs solaires à la centrale via le réseau solaire (*solar network*). Le réservoir de 4500 m³ d'eau chaude de stockage saisonnier permet de stocker le surplus de chaleur. En hiver, la chaleur est fournie aux habitations via le réseau de distribution (*distribution network*). Une chaudière à gaz installée dans la centrale joue le rôle de chauffage auxiliaire.

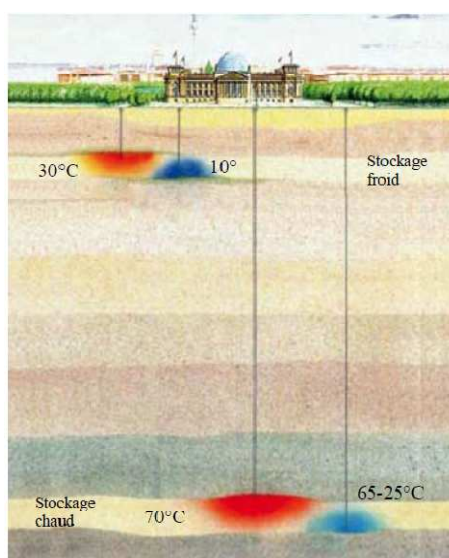
La fraction solaire, définie comme la part de la demande de chaleur (eau chaude sanitaire et chauffage) couverte par l'énergie solaire, est l'un des critères de comparaison des différents systèmes énergétiques. Couplé à des capteurs solaires thermiques, le stockage saisonnier par chaleur sensible peut permettre d'atteindre des fractions solaires supérieures à 50% (Tableau 2.2). Le rendement de stockage de la centrale solaire thermique d'Hambourg est d'environ 50%. Les pertes ont deux origines : une mauvaise stratification de la chaleur dans le stockage d'une part et la présence de pertes par conduction thermique vers l'environnement du stockage. Le coût total de ce système varie de 200 à 450 €/MWh stocké, soit un temps de retour sur investissement de 5 à 10 ans en fonction du prix gaz naturel.

| | Units | Hamburg | Neckarsulm, Phase I (Phase II) | Steinfurt | Rostock ^b |
|--|----------------|-----------------------------------|--|----------------------------|---------------------------------------|
| Housing area | | 124 terraced single-family houses | Six multi-family houses, commercial centre, school, etc. | 42 apartments in 22 houses | 108 apartments in multi-family houses |
| Heated living area | m ² | 14,800 | 20,000 | 3800 | 7000 |
| Total heat demand | MWh per annum | 1610 | 1663 | 325 | 497 |
| Solar collector area | m ² | 3000 | 2700 (5000) | 510 | 1000 |
| Heat storage volume | m ³ | 4500 (hot-water) | 20,000 (duct) (63,400) | 1500 (gravel-water) | 20,000 (aquifer) |
| Heat delivery of the solar system ^a | MWh per annum | 789 | 832 | 110 | 307 |
| Solar fraction ^a | % | 49 | 50 | 34 | 62 |
| Cost of the solar system (excluding subsidies) | Million Euro | 2.2 | 1.5 | 0.5 | 0.7 |
| Solar heat cost ^a (excluding VAT and subsidies) | Euro/MWh | 256 | 172 | 424 | 255 |

^a Calculated values for long-time operation, ^b According to GTN, Neubrandenburg

Tableau 2.2 : Caractéristiques de quelques centrales solaires thermiques à stockage saisonnier (Schmidt et al., 2004, Lottner et al., 2000)

Le siège du parlement Allemand à Berlin (Reichstag) est un bel exemple d'efficacité énergétique. L'électricité, le chauffage et la climatisation proviennent pour l'essentiel d'une installation de co-génération, à hauteur de 90% pour la chaleur, 60% pour le froid et 82% pour l'électricité. Le bâtiment est équipé un double stockage de froid et de chaleur dans un aquifère à deux niveaux de profondeur (Figure 2.3). L'été, l'excès de chaleur à 110°C provenant d'un moteur de cogénération est stocké dans l'aquifère situé à 300 m de profondeur. Cette chaleur est restituée l'hiver avec un rendement de 70%. Le stockage de froid, utilisé l'été pour climatiser le bâtiment, est refroidi l'hiver à l'aide de tours de refroidissement et de pompes à chaleur. Le rendement de stockage de froid est supérieur à 90%. Le système de stockage couvre 12% des besoins annuels en chaleur et 60% des besoins en froid.



© GTN Neubrandenburg GmbH

Figure 2.3 : Stockage de chaleur et de froid en aquifère au Reichstag, Berlin

2.3. Le stockage à chaleur latente

2.3.1. Principe

Par définition, la chaleur latente est l'énergie associée à un changement d'état. La plupart des systèmes de stockage thermique par chaleur latente étant des solides, l'énergie thermique est stockée sous forme de chaleur latente de fusion ΔH_{fusion} . L'énergie massique $E_{m,lat}$ stockée par le matériau correspond à l'enthalpie massique de changement d'état :

$$E_{m,lat} = \Delta H_{fusion} \quad (2.2)$$

Les matériaux utilisés sont appelés Matériaux à Changement de Phase (MCP ou PCM, pour *Phase Change Materials*). Ces matériaux changent de phase à une température précise, ou dans une plage de température déterminée (cas des mélanges non eutectiques). Les MCP permettent de stocker en moyenne 10 fois plus d'énergie par unité de volume que les systèmes de stockage de chaleur sensible.

2.3.2. Classification des matériaux à changement de phase

De nombreuses substances ont été étudiées comme des MCP potentiels, mais seuls quelques-uns sont commercialisés en tant que tels. La Figure 2.4 représente une classification des PCM parmi les matériaux de stockage d'énergie thermique.

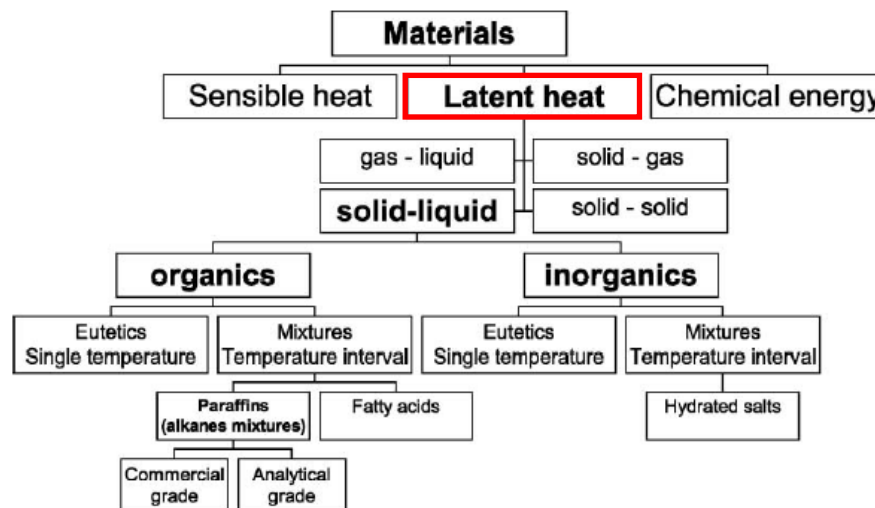


Figure 2.4 : Classification des PCM parmi les matériaux de stockage de chaleur (Hadorn, 2005, Zalba et al., 2003)

Les matériaux à changement de phases se répartissent en deux grandes familles:

- les MCP organiques, comme les paraffines, les acides gras et les mélanges organiques
- les MCP inorganiques, les sels hydratés et mélanges de sels hydratés.

Les caractéristiques de quelques MCP sont rassemblées dans le Tableau 2.3 et le Tableau 2.4 (Zalba et al., 2003). Le Tableau 2.5 recense les propriétés de quelques MCP disponibles sur le marché (Hadorn, 2005).

| Type de substance | Composé | Température de fusion (°C) | ΔH_{fusion} (kJ/kg) | Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Densité ($kg.m^{-3}$) |
|---|--|----------------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Substances inorganiques | H ₂ O | 0 | 333 | 0.612 liq, 20°C | 998 liq, 20°C 917 sol, 0°C |
| | CaCl ₂ .6H ₂ O | 29 | 190.8 | 0.540 liq, 38.7°C 1.088 sol, 23°C | 1562 liq, 32°C 1802 sol, 24°C |
| | Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 89 | 162.8 | 0.490 liq, 95°C 0.611 sol, 37°C | 1550 liq, 94°C 1636 sol, 25°C |
| | MgCl ₂ .6H ₂ O | 117 | 168.6 | 0.570 liq, 120 °C 0.694 sol, 90°C | 1450 liq, 120 °C 1569 sol, 20°C |
| Eutectique inorganique | 58.7%Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 41.3% MgCl ₂ .6H ₂ O | 59 | 132.2 | 0.565 liq, 85°C 0.678 sol, 38°C | 1550 liq, 50°C 1630 sol, 24°C |
| Mélange non eutectique de substances inorganiques | 50%Na(CH ₃ COO).3H ₂ O + 50%HCONH ₂ | 40.5 | 255 | n.d. | n.d. |

Tableau 2.3 : Caractéristiques de quelques MCP inorganiques

| Type de substance | Composé | Température de fusion (°C) | ΔH_{fusion} (kJ/kg) | Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Densité ($kg.m^{-3}$) |
|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Substances organiques | Paraffine C ₂₁ -C ₅₀ | 66-68 | 189 | 0.21 sol | 0.830 liq, 70°C 0.930 sol, 20°C |
| | Naphtalène | 80 | 147.7 | 0.132 liq, 83.8°C 0.341 sol, 49.9°C | 976 liq, 84°C 1145 sol, 20°C |
| Eutectique organique | 67.1%Naphtalène + 32.9%Acide benzoïque | 67 | 123.4 | 0.130 liq, 100°C 0.282 sol, 38°C | n.d. |
| Acides gras | Acide caprique | 32 | 152.7 | 0.153 liq, 38.5°C | 878 liq, 45°C 1004 sol, 24°C |
| | Acide stéarique | 69 | 202.5 | 0.172 liq, 70°C | 848 liq, 100°C 965 sol, 24°C |

liq: liquid / sol : solide / n.d. : non disponible.

Tableau 2.4 : Caractéristiques de quelques MCP organiques

| Nom du MCP | Type de produit | Température de fusion (°C) | Enthalpie de fusion (kJ.kg ⁻¹) | Densité (kg.L ⁻¹) | Fabricant |
|-------------|-----------------|----------------------------|--|-------------------------------|---------------------|
| RT26 | Paraffine | 25 | 131 | 0.88 | Rubitherm GmbH |
| AC27 | Sel hydraté | 27 | 207 | 1.47 | Cristopia |
| STL47 | Sel hydraté | 47 | 221 | 1.34 | Mitsubishi Chemical |
| TH58 | n.d. | 58 | 226 | n.d. | TEAP |
| ClimSel C70 | n.d. | 70 | 194 | 1.7 | Climator |

n.d. : non disponible.

Tableau 2.5 : Caractéristiques de quelques MCP commerciaux (Hadorn, 2005)

Selon le type de capteur solaire thermique (panneau solaire plan ou tubes sous vides), la température du fluide caloporteur peut varier de 80 à plus de 130°C. Par conséquent, seuls les MCP de températures de fusion inférieures à 130°C sont adaptés à l'utilisation de l'énergie solaire. Ce sont principalement des paraffines, des acides gras et des sels hydratés (Figure 2.5). Les enthalpies de fusion de ces composés varient de 150 à 600 kJ.L⁻¹.

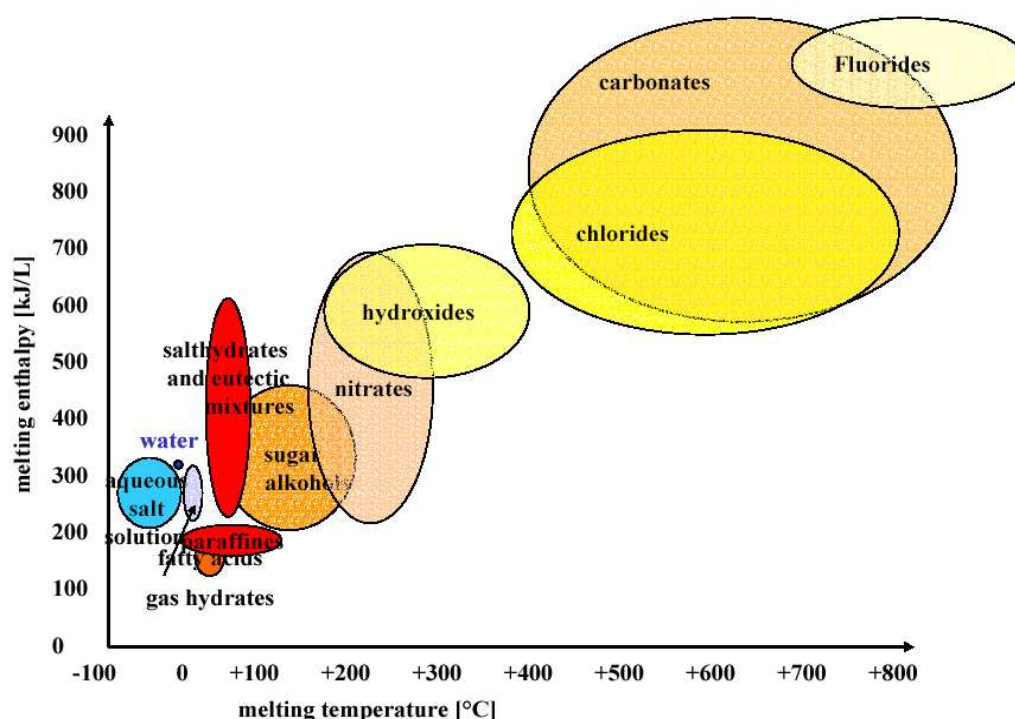


Figure 2.5 : Enthalpie et température de fusion des différentes catégories de MCP (Hauer et al., 2001)

2.3.3. Phénomènes thermophysiques liés aux MCP

Chaque catégorie de MCP présente ses atouts et ses points faibles, qui peuvent s'avérer plus ou moins pénalisants selon l'application visée (Tableau 2.6).

| | MCP organiques | MCP inorganiques |
|---------------|--|---|
| Avantages | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Absence de corrosion ▪ Sous-refroidissement limité ▪ Stabilité chimique et thermique | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Enthalpie de changement de phase élevée |
| Inconvénients | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible enthalpie de changement de phase ▪ Faible conductivité thermique ▪ Inflammabilité | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Corrosion ▪ Sous-refroidissement ▪ Ségrégation de phases ▪ Manque de stabilité thermique |

Tableau 2.6 : Comparaison des avantages et inconvénients des MCP organiques et inorganiques (Hadorn, 2005)

2.3.3.1. La corrosion

Le manque de stabilité à long-terme du système MCP-container a longtemps limité l'expansion de l'utilisation des stockages à chaleur à latente. Ce phénomène peut être dû à deux facteurs : le manque de stabilité chimique du matériau lui-même, et/ou la corrosion entre le MCP et le container. A ce sujet, les paraffines sont réputées pour la conservation de leurs propriétés thermiques au fil des cycles charge/décharge. En revanche, la nature ionique des sels hydratés cause des problèmes de corrosion avec les containers métalliques.

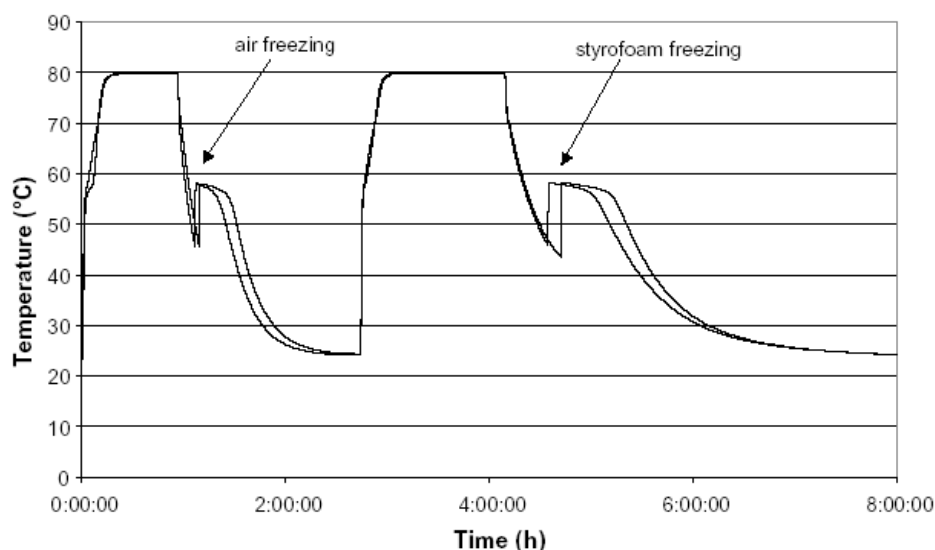
2.3.3.2. La ségrégation de phase

La forte densité de stockage des sels hydratés décroît généralement avec le nombre de cycles à cause de la ségrégation de phases. Ce phénomène, lié à la formation simultanée de l'hydrate $(n-1)H_2O$ lors de la fusion du composé n fois hydraté nH_2O , rend le processus irréversible et nuit à l'efficacité du système. La ségrégation peut être réduite en ajoutant au MCP un matériau qui empêche la chute de la phase la plus dense au fond du container, en rendant le MCP plus visqueux. Des essais sur l'acétate de sodium trihydraté $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ ont montré que l'addition d'argile (20% en masse) ou d'amidon (50% en masse) permettait de pallier cet inconvénient (Cabeza et al., 2003). Si cette addition ne modifie pas le point de fusion du matériau, elle engendre tout de même une baisse de 20 à 35% de l'enthalpie de fusion.

2.3.3.3. La surfusion

L'utilisation des sels hydratés s'accompagne souvent d'un phénomène de surfusion (*subcooling*). Bien que la température soit inférieure au point de solidification, le matériau demeure en phase liquide : le sel se solidifie à une température inférieure à la température de solidification. Ce problème peut être résolu par l'addition d'agents

nucléants, tel que l'hydrogénophosphate de sodium heptahydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétate de sodium trihydraté $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cabeza et al., 2003).



Deux cycles fusion/solidification sont superposés.

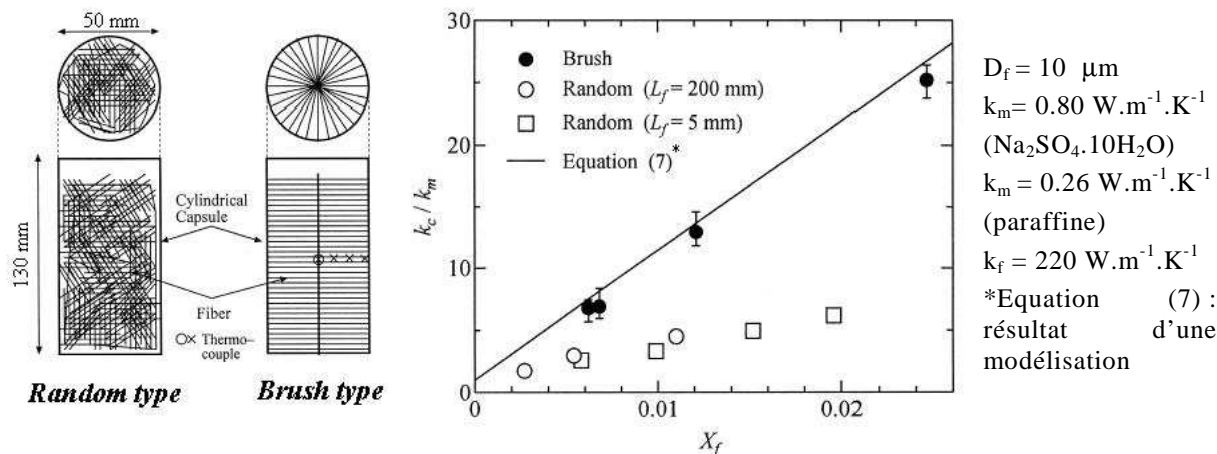
Figure 2.6 : Phénomène de surfusion observé sur le MCP $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 50%wt bentonite (argile)

A l'inverse, dans certaines applications, la surfusion peut être un avantage. Par exemple, pour le stockage à longue durée, ce phénomène permet de stocker le MCP à des températures supérieures à la température de fusion du solide.

2.3.3.4. Une conductivité thermique limitée

La faible conductivité thermique des MCP, de l'ordre de $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, est responsable de la lenteur des transferts de chaleur en charge ou en décharge. Cette conductivité peut être améliorée par l'insertion de matériaux à forte conductivité thermique.

L'insertion de fibres de carbones est notamment à l'étude. Résistantes à la corrosion et aux attaques chimiques, ces fibres sont compatibles avec de nombreux MCP, contrairement aux particules métalliques. Plusieurs études montrent une augmentation de la conductivité thermique du MCP avec la fraction volumique de fibres (Fukai et al., 2000, Fukai et al., 2002). Deux dispositions des fibres de carbone ont été testées dans des cylindres remplis de MCP (Figure 2.7) : une dispersion aléatoire des fibres (*random type*) et une disposition concentrique en brosse (*brush type*). En disposition concentrique, le transfert thermique est nettement amélioré dans la direction des fibres : la conductivité thermique est multipliée par 20 pour une fraction volumique de 2% de fibres. Toutefois, la densité d'énergie décroît avec l'insertion de fibres, d'où une limitation à 2% en volume de carbone.



D_f , L_f , X_f et k_f : diamètre, longueur, fraction volumique et conductivité thermique des fibres
 k_m : la conductivité thermique du sulfate de sodium décahydraté
 k_c : conductivité thermique du composite paraffine / carbone.

Figure 2.7 : Augmentation de la conductivité par insertion de fibres de carbone

D'autres techniques consistent à synthétiser des composites à partir d'un MCP et d'un matériau poreux à forte conductivité thermique (Py et al., 2001, Mehling et al., 2000). En l'occurrence, des composites paraffine / graphite et sel eutectique ($\text{MgNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / graphite ont été étudiés expérimentalement (Figure 2.8). La conductivité thermique est multipliée par 50 dans le cas du sel et par plus de 100 dans le cas de la paraffine, que le MCP soit à l'état solide ou liquide. L'augmentation de la conductivité est relevée même après 225 cycles fusion / solidification, mais elle reste de l'ordre de l'erreur expérimentale.

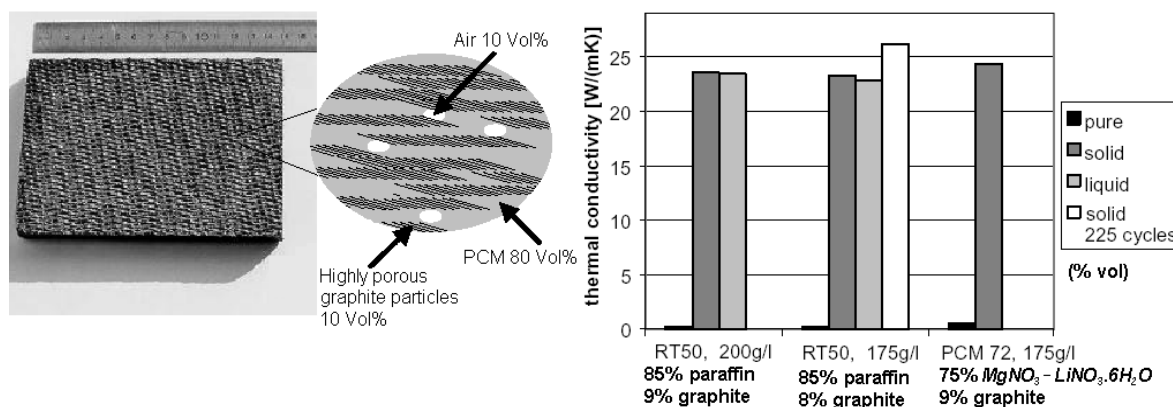


Figure 2.8 : Augmentation de la conductivité – Composite graphite / PCM (Mehling et al., 2000)

Par rapport au MCP pur, la densité d'énergie du composite est diminuée de 15% pour la paraffine et de 25% pour le sel eutectique. Cette diminution reste cependant tolérable, tant le gain en conductivité thermique est important.

2.3.4. Projets de stockage à chaleur latente

2.3.4.1. Le stockage de glace

Utilisé dans les systèmes de chauffage, ventilation, et air conditionné (systèmes HVAC, *Heating, Ventilating and Air-Conditioning*), le stockage journalier de glace a pour objectif de lisser le pic de consommation durant les chaudes journées d'été. Dans les pays à climat froid, les températures hivernales permettent de stocker la glace de manière saisonnière. Une source de froid naturelle peut être utilisée pour produire de la glace (Hadorn, 2005). Cette glace peut être créée par circulation d'air froid ou accumulation de neige.

2.3.4.2. Les applications des MCP dans le bâtiment

L'encapsulation des MCP rend leur emploi plus aisé dans certaines applications, notamment le bâtiment. Les MCP sont encapsulés dans des enveloppes de différentes formes (plaques, cylindres, sphères). Ce conditionnement présente plusieurs avantages (Hadorn, 2005) :

- l'augmentation du rapport surface / volume
- la réduction des distances de transport de chaleur de l'intérieur du PCM vers l'extérieur, ce qui permet également de réduire la taille du réservoir de stockage
- la diminution de la réactivité du MCP vis-à-vis de l'environnement.

Les MCP sont généralement micro-encapsulés dans des polymères, formant des billes de 2 à 20 μm . Ces microcapsules sont dispersées un liquide ; l'ensemble forme un fluide (*slurry*, Figure 2.9), qui présente l'avantage de pouvoir être directement pompé et utilisé comme fluide caloporteur.

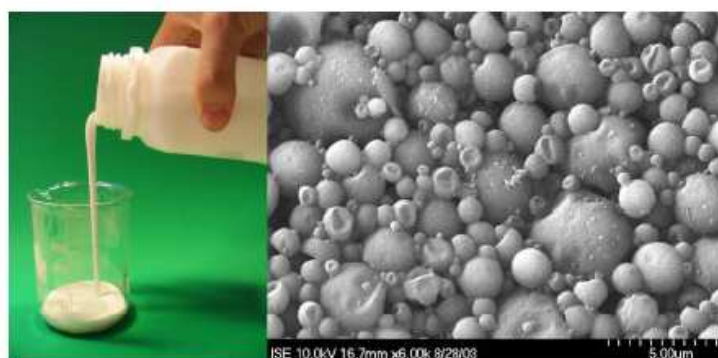


Figure 2.9 : Slurry de MCP micro-encapsulé (Hadorn, 2005)

L'un des points faibles des bâtiments récents réside dans leur faible inertie thermique, qui engendre d'importantes fluctuations de la température interne. L'intégration dans des éléments de construction de PCM encapsulés peut permettre d'atténuer ce phénomène (Kuznik et al., Fukai et al., 2002). Le principe est de disperser de manière homogène des micro-capsules de PCM dans des plaques de plâtre, de gypse, etc (Figure 2.10).

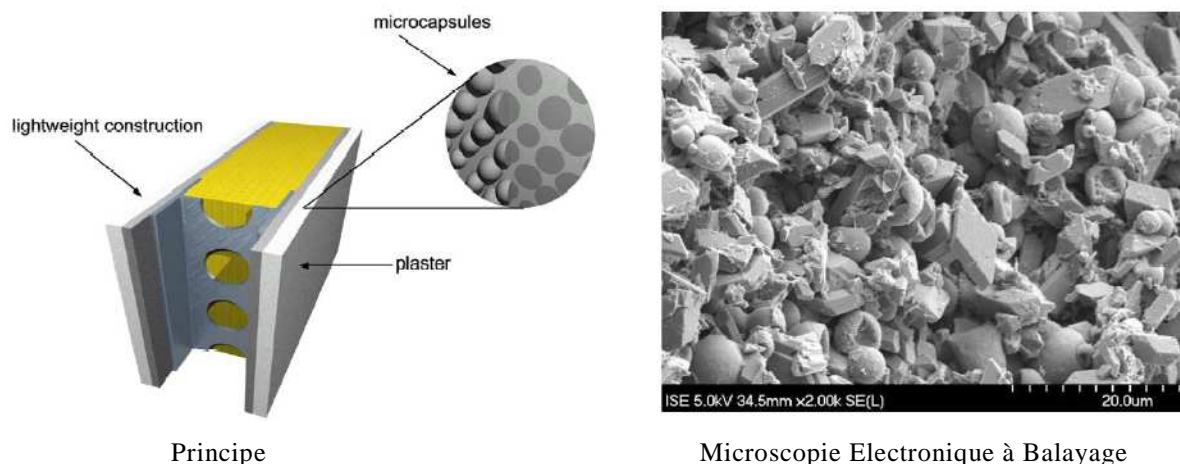


Figure 2.10 : Intégration d'un MCP dans un mur de plâtre (Fukai et al., 2002)

L'insertion de PCM dans les éléments du bâtiment permet de lisser les profils de température intérieure. Cette technique repose sur un mode de stockage journalier de la chaleur. La Figure 2.11 illustre l'exemple d'un mur de gypse de 15 mm d'épaisseur, comportant 20%wt de paraffine (Fukai et al., 2002).

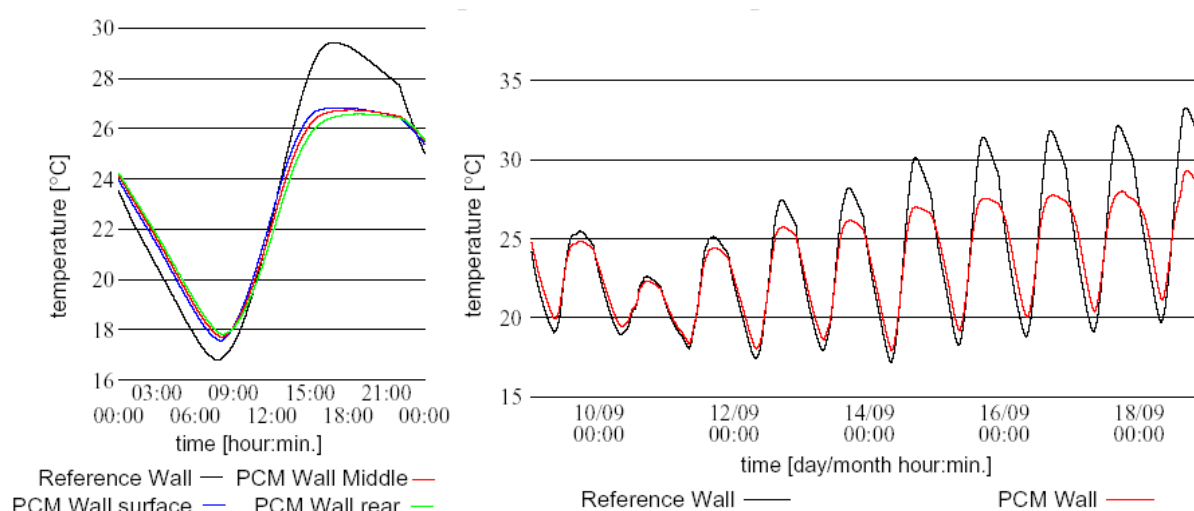


Figure 2.11 : Profil de température d'un mur de plâtre avec et sans paraffine

Les applications des MCP au bâtiment se situent également au niveau des chauffe-eau solaires. Dans un ballon d'eau chaude, l'absence de stratification, c'est-à-dire la présence d'une température homogène dans tout le réservoir, peut poser un sérieux problème. Si la température atteinte est trop basse, l'eau ne peut être utilisée pour le circuit d'eau chaude sanitaire. L'incorporation de capsules de différents MCP permet de créer et de maintenir des couches d'eau stratifiées ; la température d'une couche correspond à la température de fusion des différents matériaux utilisés. Dès lors, la capacité de stockage est augmentée tout en réduisant le volume du ballon d'eau chaude (Mehling et al., 2003, Ibáñez et al., 2006, Cabeza et al., 2006).

2.3.4.3. L'application des MCP au stockage saisonnier

Le stockage thermique à longue durée requiert des volumes de stockage conséquents ; de ce fait, le choix d'un matériau à forte densité énergétique est indispensable pour assurer la compacité du système. Sur ce plan, le choix d'un sel hydraté représenterait l'option la plus intéressante. Cependant, leur médiocre cyclabilité thermique précédemment évoquée, caractérisée par la ségrégation de phases et par la corrosion entre le sel et le matériau du container, limite le développement de projets de stockage saisonniers à chaleur latente. L'utilisation des MCP se révèle plus appropriée au stockage de chaleur journalier.

Si les MCP organiques présentent une bonne tenue au cyclage thermique et une absence de corrosivité, leur densité volumique de stockage faible constitue a priori un sévère handicap à leur mise en œuvre dans le stockage saisonnier. Citons tout de même pour exemple le système mis au point et expérimenté en Turquie (Öztürk, 2005). L'unité de stockage, un réservoir de 11.6 m³ de cire de paraffine, soit 6 tonnes, est dimensionnée pour le chauffage d'une serre de 180 m² (Figure 2.12).

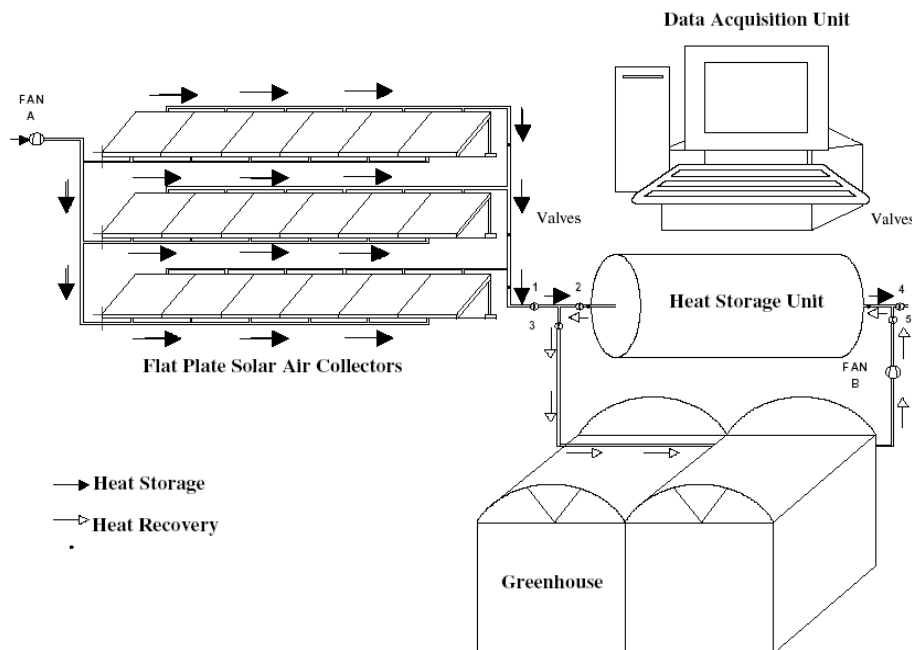


Figure 2.12 : Système de chauffage solaire d'une serre avec stockage à MCP

L'échangeur de chaleur, constitué d'un tube de polyéthylène, est inséré au cœur de la paraffine (Figure 2.13). En période de charge (été), la puissance fournie par les panneaux solaires en entrée du système de stockage se situe entre 1.22 et 2.63 kW, alors que la puissance transférée au système ne varie que de 0.65 à 2.1 kW.

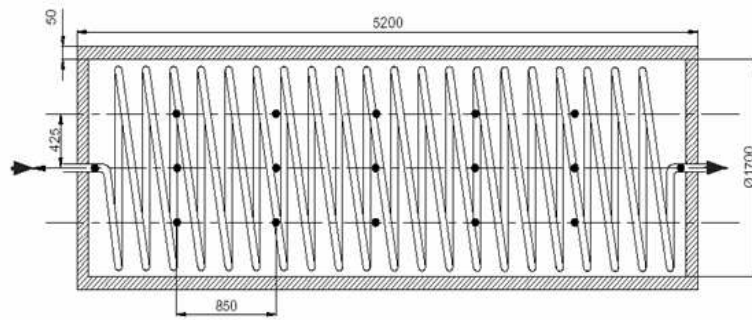


Figure 2.13 : Vue de l'échangeur de chaleur au sein du stockage de MCP

2.4. Le stockage à sorption, ou stockage thermo-chimique

2.4.1. Principe et précis de vocabulaire

Le stockage de chaleur par sorption est souvent désigné par le terme "stockage thermo-chimique". Par sorption d'un fluide (le *sorbat*), le plus souvent gazeux, tel que l'eau, l'ammoniac ou le dioxyde carbone, il y a production de chaleur par le système ; inversement, le matériau de sorption (le *sorbant*) est capable de stocker de la chaleur par désorption du fluide. On distingue deux types de sorption selon la nature des liaisons :

- l'adsorption physique, ou *physisorption*, qui implique des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogène (faibles)
- l'adsorption chimique, ou *chimisorption*, qui met en jeu des liaisons de valence, plus fortes, et donne naissance à un nouveau composé chimique.

En règle générale, la chaleur de physisorption est de l'ordre de l'enthalpie de condensation du composé gazeux. La chaleur de sorption est généralement plus élevée dans les systèmes à chimisorption, mais dans la plupart des cas le mécanisme n'est pas parfaitement réversible. Ces systèmes seront développés dans la partie 2.5. *Le stockage chimique.*

Selon la nature du matériau sorbant, les systèmes à adsorption peuvent être divisés en deux autres catégories :

- le terme d'*adsorption* est employé lorsque le matériau sorbant est solide
- le terme d'*absorption* est quant à lui réservé aux systèmes à sorbant liquide.

Les systèmes à adsorption physique sur un matériau solide sont les plus répandus dans le domaine du stockage thermo-chimique. Toutefois, quelques systèmes de stockage à absorption, impliquant une solution, à l'étude, notamment :

- le couple bromure de lithium / eau (LiBr/H₂O), étudié au LOCIE (Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement) ; pour une température d'évaporation de 5 à 10°C, des travaux de simulations montrent que la chaleur peut être produite à 25-33°C en hiver avec une densité énergétique de 180 and 310 kWh.m⁻³ de solution diluée (Le Pierrès et al., 2008)
- le couple soude caustique / eau (NaOH/H₂O), expérimenté à l'EMPA (*Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research*) ; 5 à 7 m³ permettraient d'atteindre une fraction solaire de 100% en maison solaire passive équipée d'un système de chauffage à basse température (Weber and Dorer, 2008)
- le couple chlorure de lithium / eau (LiCl/H₂O) exploité par la société suédoise *ClimateWell* ; le climatiseur solaire *ClimateWell 10* est un système fermé capable de déchargé 10 à 20 kWh de froid ; la puissance de charge est de 25 kW (ClimateWell, 2006).

Par la suite, nous nous concentrerons sur les systèmes à adsorption, impliquant un solide et un fluide gazeux.

2.4.2. Classification des systèmes à adsorption

Parmi les systèmes à sorption, deux types de configurations sont possibles :

- si l'adsorbat est prélevé et libéré dans l'environnement, le système est dit *ouvert*
- si le fluide adsorbé circule dans un circuit fermé, système *fermé*.

Le principe des systèmes à adsorption ouverts et fermés est illustré par la Figure 2.14.

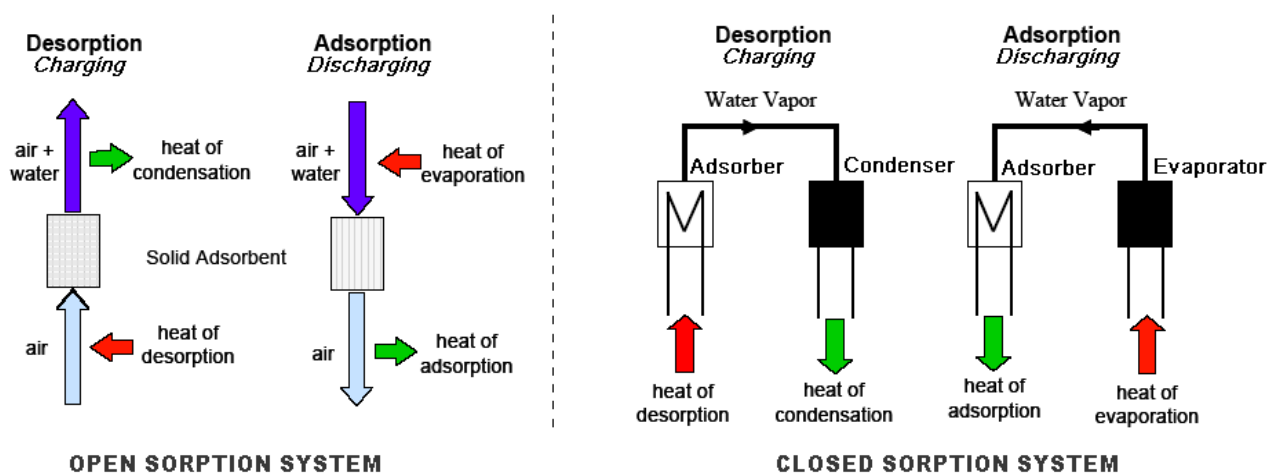


Figure 2.14 : Systèmes à adsorption ouverts et fermés (Hauer et al., 2001)

Dans un système ouvert en phase de décharge, le matériau de stockage adsorbe la vapeur d'eau contenue dans l'air humide et libère la chaleur d'adsorption. La vapeur d'eau est libérée pendant la phase de désorption, qui s'accompagne d'une production de chaleur s'il y a condensation. L'eau est directement libérée dans l'environnement, d'où l'appellation de système ouvert.

Contrairement aux systèmes ouverts, le système fermé ne met en jeu aucun échange de matière avec l'environnement. Les systèmes fermés fonctionnent sous vide, afin d'optimiser le transport de matière des molécules adsorbables vers le sorbant. En mode de décharge, un système fermé se comporte comme une pompe à chaleur, c'est-à-dire que la chaleur utile produite provient à la fois du milieu de stockage et de l'air ambiant (ou d'une source de chaleur auxiliaire). Si les échanges de matières sont plus aisément contrôlés dans un système fermé, la nécessité de construire deux réservoirs de stockage distincts, l'un pour l'adsorbant, l'autre pour l'adsorbat, peut nuire à la compacité du système lorsqu'il s'agit de construire une installation de stockage thermique saisonnier.

2.4.3. Les matériaux d'adsorption

Les propriétés d'adsorption d'un matériau sont liées à l'attraction exercée par la surface du solide sur toute molécule au voisinage de sa surface. Plus la surface du matériau est élevée, plus le phénomène est énergétique. C'est pourquoi les principaux matériaux adsorbants sont des matériaux poreux à grande surface développée, tels que les gels de silice et les zéolithes, ou encore le charbon actif ou l'alumine activée.

2.4.3.1. Les gels de silice et autres silicates

Le gel de silice $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est un polymère d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ préparé à partir de silicate de sodium et d'acide sulfurique. La surface spécifique d'un gel de silice est de l'ordre de $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les plus fines. La porosité du gel de silice est très variable ; de 3 nm (type A) à 0.7 nm (type B). Les gels de silice à fine porosité sont utilisés comme tamis moléculaires, au même titre que les zéolithes. Ce composé est aussi très largement employé comme agent dessiccateur, sous forme de billes enfermées dans de petits sachets poreux (Figure 2.15).



Figure 2.15 : Gel de silice en vrac et en conditionné sachets

Une nouvelle famille de silicates mésoporeux, les MCM, a été découverte en 1992 (Beck et al., 1992, Yang, 2003). Ces matériaux sont synthétisés par formation en solution aqueuse de gel de silice en présence de surfactants, généralement des ammonium quaternaires (Figure 2.16).

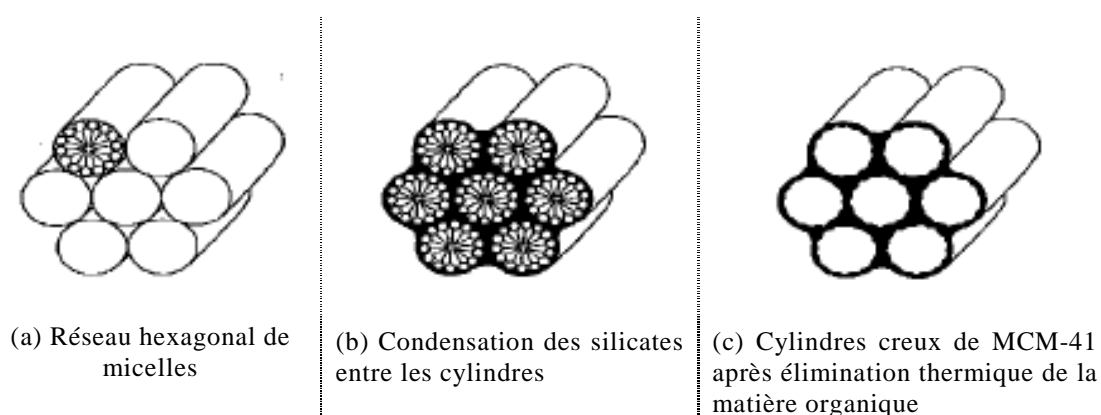


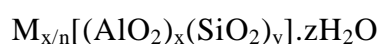
Figure 2.16 : Formation des MCM-41 (Yang, 2003)

Les surfactants s'assemblent pour former des micelles organisées en structures tubulaires; les précurseurs silicates se condensent sur les parois de ces tubes. La

matière organique est alors éliminée par calcination dans l'air : il ne reste qu'une structure silicate. Ces matériaux sont amorphes, mais présentent une mésoporosité uniforme. La possibilité de contrôler les propriétés de structure et de surface à partir des paramètres de synthèse est l'un des atouts de ces matériaux. Par exemple, le choix du surfactant peut faire varier la taille des pores de 2 à 10 nm.

2.4.3.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates cristallins poreux, de formule générale (Yang, 2003) :



x et y sont des entiers naturels, n est la valence du cation M et z est le nombre de molécules d'eau dans chaque cellule unité. Le cation M est un alcalin ou un alcalino-terreux, tel que le sodium, le potassium ou le calcium. Parce qu'il permet d'équilibrer les charges négatives dans le réseau cristallin, cet élément est appelé *cation compensateur de charges*.

Le rapport Si/Al , y/x , est supérieur ou égal à 1 ; cette grandeur influe fortement sur les propriétés sélectives d'absorption de la zéolithe. En particulier, les zéolithes riches en aluminium ont une forte affinité pour les molécules polaires telles que l'eau. Lorsque le rapport Si/Al est élevé, le matériau s'approche d'une silice microporeuse, qui adsorbe préférentiellement les composés organiques (Ruthven, 1984).

La structure zéolitique repose sur un enchaînement de tétraèdres d'atomes d'oxygène au centre desquels se trouvent des ions Al^{3+} et Si^{4+} . Les tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 sont liés entre eux par un échange d'ions oxygène. Chaque tétraèdre d' AlO_4^- présent dans la structure apporte une charge négative qui est compensée par des cations, tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ . L'assemblage de ces unités donne naissance à des polyèdres secondaires tels que des cubes, des prismes ou des octaèdres. Il en résulte un réseau cristallin régulier tridimensionnel (Figure 2.17).

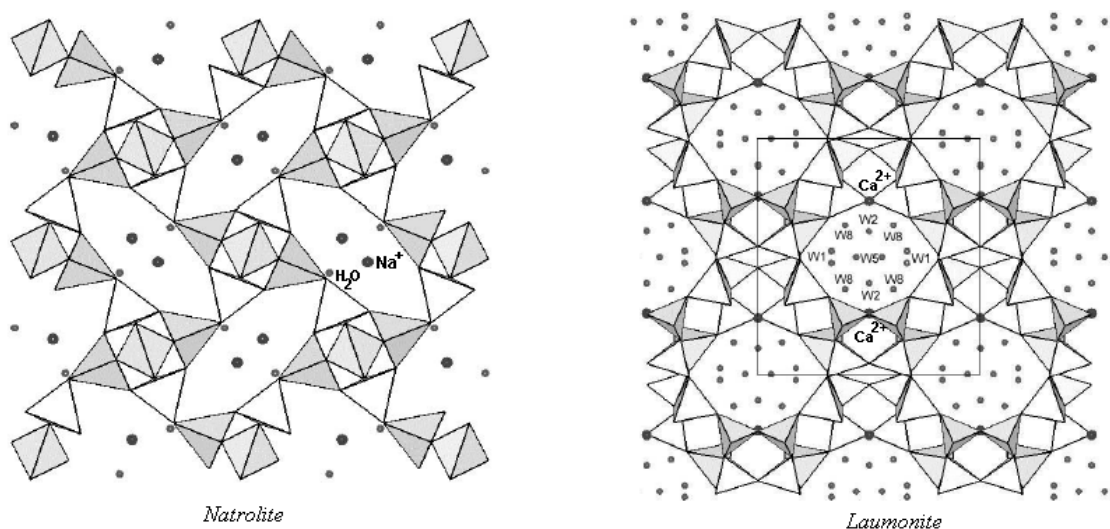


Figure 2.17 : Structure de deux zéolithes naturelles (Fridriksson et al., 2003)

L'eau représente 8 à 25% de la masse des zéolithes dans les conditions ambiantes de température et de pression. Certaines zéolithes ne comportent qu'un site cristallographique capable d'accueillir une molécule d'eau, d'autres comme la laumonite en comprennent beaucoup plus (4 sites notés W1, W2, W5 et W8 dans la Figure 2.17). La perte d'eau lors de la déshydratation engendre de profondes modifications de la structure d'une zéolithe : contraction des tétraèdres, déplacement des cations extra-réseau...

Les possibilités d'arrangement des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , sont multiples : parmi les 800 structures cristallines sont possibles, environ 40 ont été découvertes à l'état naturel et près de 200 ont été synthétisées en laboratoire. La particularité de ces matériaux réside dans l'uniformité de la porosité : la taille des pores est directement déterminée par la structure cristalline. Ce caractère distingue les zéolithes des adsorbants "traditionnels", présentant une distribution de pores liée au procédé de fabrication (Ruthven, 1984).

Trois types de zéolithes sont principalement commercialisés : la zéolithe de type A, X et Y. Les zéolithes présentent une structure régulière constituée d'unités structurales interconnectées, appelées *cages* (Figure 2.18). L'élément structural de base est commun aux trois types de zéolithe : il s'agit d'un octaèdre tronqué, appelé *age sodalite*, ou *cage bêta*.

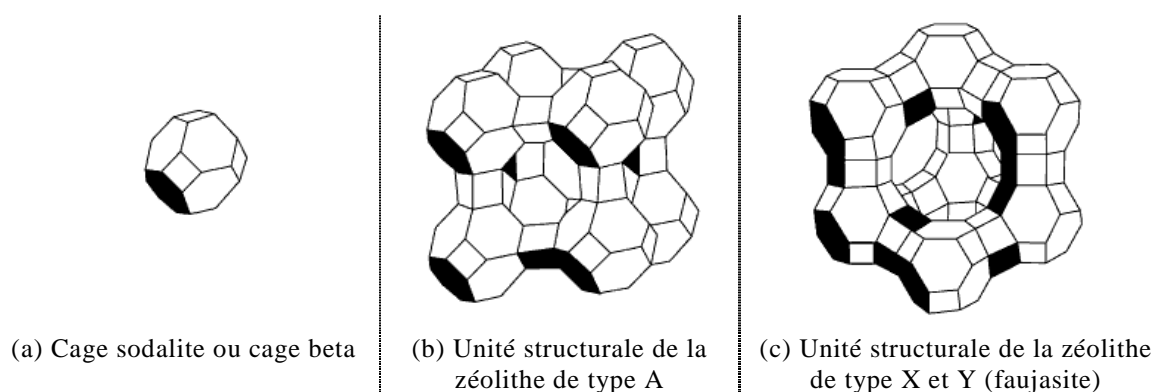


Figure 2.18 : Cages de la structure cristalline des zéolithes (Yang, 2003)

La taille des fenêtres à l'intérieur des cages de zéolithe peut être contrôlée en fixant le type et le nombre de cations compensateurs ; elle varie de 0.3 à 1.4 nm. La grande sélectivité de l'adsorption provient de la taille de ces pores, l'impact des propriétés de surface des pores n'est que très limité, d'où l'appellation de *tamis moléculaires*. Les pores de la zéolithe A sont formés par des anneaux de 8 ions oxygènes, tandis que ceux des zéolithes X et Y sont formés par des anneaux de 12 ions oxygène, ce qui correspond à la plus grande taille de pores pour cette famille de matériaux.

La structure de chaque zéolithe porte le nom de la zéolithe naturelle de référence. Le Tableau 2.7 fournit quelques caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y.

| Famille de zéolithe | Structure de la zéolithe naturelle correspondante | Ratio Si/Al | Type de zéolithe (exemples) | Cation compensateur | Diamètre des pores |
|---------------------|---|-------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|
| Type A | Sodalite | 1 | Type 3A | K^+ | 0.3 nm |
| | | | Type 4A | Na^+ | 0.4 nm |
| Type X | Faujasite | 1 à 1.5 | Type 13X | Na^+ majoritaire | 1.0 nm |
| Type Y | Faujasite | 1.5 à 3 | Type Y | Na^+, K^+, Ca^{2+} | 0.7 nm |
| | | > 3 | Type USY (Ultra Stable Y) | Na^+, K^+, Ca^{2+} | 1.4 nm |

Tableau 2.7 : Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y

Les applications des zéolithes sont nombreuses : adoucissement de l'eau, colonnes échangeuses d'ions, catalyse, séparation des produits pétroliers... Par ailleurs, les zéolithes sont largement exploitées dans le stockage de chaleur et les pompes à chaleur en raison de leur densité de stockage élevée. Le Tableau 2.8 permet de comparer les densités énergétiques de quelques zéolithes de type X (LiLSX et NaLSX) à celles de gels de silice. Les propriétés d'un silico-aluminophosphate (SAPO) y figurent également ; il s'agit d'un aluminophosphate microporeux modifié par incorporation de silice (Jänchen et al., 2002, Jänchen et al., 2004, Jänchen et al., 2005). La structure des aluminophosphates est semblable à celle des zéolithes mais elle ne contient aucun cation compensateur de charge.

| Matériau | Température de désorption (°C) | Quantité d'eau sorbée (kg/kg de sorbant) | Densité d'énergie (Wh/kg) | Température maximale dans le milieu de stockage |
|---------------|--------------------------------|--|---------------------------|---|
| LiLSX | 200 | 0.24 | 225 | 107 |
| NaLSX | 200 | 0.23 | 185 | 97 |
| Gel de silice | 120 | 0.18 | 123 | 62 |
| SAPO | 100-150 | 0.23 | 154 | 72 |

Tableau 2.8 : Caractéristiques de quelques matériaux de sorption

2.4.3.3. L'alumine activée

L'alumine activée est un oxyde d'aluminium poreux obtenu par déshydratation d'hydrates d'aluminium (principalement $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). La surface spécifique des alumines activées se varie de 150 à 500 $m^2 \cdot g^{-1}$ et la taille des pores se situent entre 1,5 et 6 nm (Srivastava and Eames, 1998). Il est principalement utilisé comme agent dessiccateur de substances organiques polaires. Très peu de systèmes de stockage thermique utilisent l'adsorption sur l'alumine activée. En revanche, l'emploi de ce matériau est à l'essai dans des composites alumine / sel hygroscopique (cf ce chapitre, partie 2.6. *Le stockage thermo-chimique à partir de composites sorption / réaction chimique*).

2.4.3.4. Les charbons actifs

Les charbons actifs résultent de la pyrolyse et de la carbonisation du charbon, de la lignite, du bois ou de polymères synthétiques (Srivastava and Eames, 1998). Ces procédés ont lieu à haute température, de 700 à 800°C. Selon l'application, ils sont disponibles sous de multiples formes :

- en poudre (particules de 15 à 25 μm), pour l'adsorption de liquide
- en granules (de 0.8 à 3 mm de diamètre), pour la séparation et la purification des gaz ; le charbon actif microporeux est réservé à la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air
- en fibres de carbone (7 à 15 μm de diamètre), pour la purification de l'air et de l'eau.

Tout comme l'alumine, le charbon actif est étudié comme matrice poreuse pour des composés matériau de sorption / sel hygroscopique (cf ce chapitre, 2.6. *Le stockage thermochimique à partir de composites sorption / réaction chimique*).

2.4.4. Projets de stockage saisonnier à adsorption

2.4.4.1. MODESTORE

Le projet *MODESTORE* vise à développer un système de stockage saisonnier de la chaleur pour la production d'eau chaude sanitaire et le chauffage d'une maison individuelle (Hadorn, 2005, Hauer et al., 2001, Wagner et al., 2006). Un prototype de 350 L a été monté en 2004 par l'AEE – *Institut für Nachhaltige Technologien* (AEE-INTEC) pour la réalisation d'essais en laboratoire (Figure 2.19).

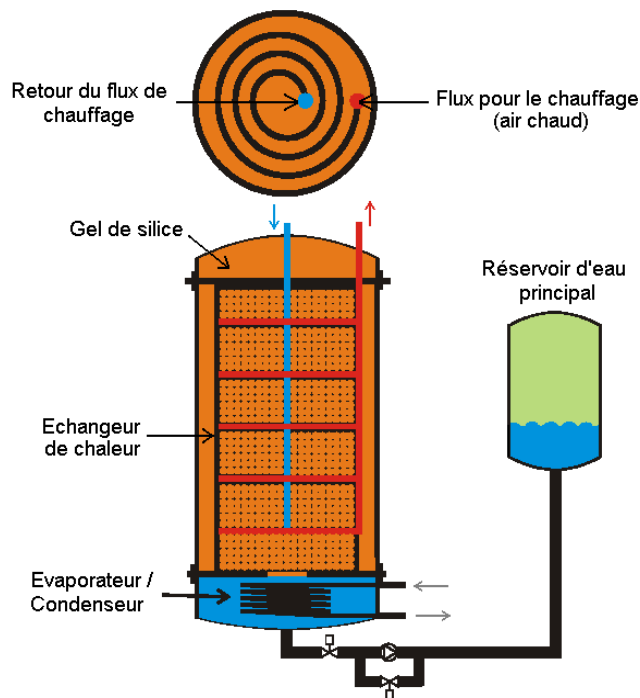


Figure 2.19 : Prototype MODESTORE (Hadorn, 2005)

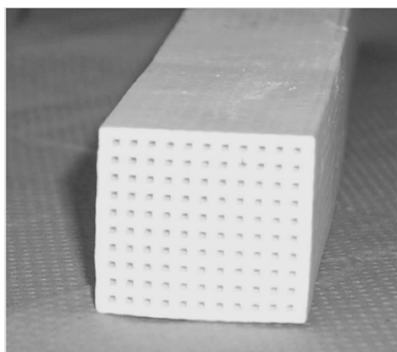
Le module absorbeur et le module évaporateur/condenseur sont assemblés dans une même enceinte. La partie supérieure du système contient l'échangeur qui transfère l'énergie de la source de chaleur (air extérieur et chauffage auxiliaire) vers le gel de silice durant la phase de charge (été). Le transfert de chaleur a lieu du gel de silice vers l'intérieur de l'habitation en période de décharge (hiver). La partie inférieure comprend l'échangeur de chaleur ayant une fonction d'évaporateur durant la décharge et de condenseur durant la charge. L'eau condensée est conservée dans un réservoir annexe. En période de froid, une petite quantité d'eau est pompée vers l'évaporateur pour l'adsorption sur le gel de silice en cas de besoin. La désorption du gel de silice se produisant à environ 100°C, l'utilisation de panneaux solaires thermiques classiques (plans) suffit à charger le stockage. Un prototype de deuxième génération a été développé dans le cadre du projet européen EU-HYDES (*High Energy Density Sorption Heat Storage for Solar Space Heating*).

Un pilote est installé depuis 2005 dans une maison individuelle en Autriche. Le bâtiment est muni d'un réacteur *MODESTORE* de 1000 kg de gel de silice. La densité énergétique théorique est de 190 kWh.m⁻³, soit 2.7 fois la capacité théorique de l'eau à une différence de température ΔT de 60°C. Cependant, dans les conditions opératoires, la quantité de chaleur exploitable s'élève à 70 kWh. En intégrant les volumes du matériau à l'état hydraté (1.4 m³), du container et du système d'hydratation/déshydratation, le volume total s'élève à 1.78m³. La densité énergétique est ainsi réduite à 39 Wh.m⁻³. Dès lors, le système devient moins intéressant qu'un stockage d'eau chaude, qui permettrait de 70 kWh.m⁻³ à $\Delta T=60^\circ\text{C}$.

Ce projet montre ainsi que le volume de l'appareillage annexe peut s'avérer pénalisant pour la compacité du système, aussi performant que soit le matériau initial. Ce problème peut notamment être résolu par la mise en œuvre d'un système ouvert.

2.4.4.2. MonoSorp

Développé par l'*Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik* (ITW) de l'université de Stuttgart, *MonoSorp* est un système de chauffage solaire thermique basé sur un stockage thermique saisonnier ouvert à adsorption (Hadorn, 2005, Kerskes et al., 2006). Le matériau de stockage est une zéolithe. Dans les systèmes ouverts classiques à lit d'adsorption (billes, granules...), les grandes quantités d'air qui circulent dans le matériau causent d'importantes pertes de charge. Ce handicap a été résolu par la mise au point d'une structure originale monolithique de zéolithe en nid d'abeilles, avec une fraction volumique de vide réduite (Figure 2.20). Cette structure permet une excellente cinétique d'adsorption et de faibles pertes de charges.



Dimensions : 0.5 x 0.5 x 0.4 m

Figure 2.20 : Pavé de zéolithe (Kerskes et al., 2006)

Intégré à la ventilation mécanique du bâtiment, le système de stockage thermique est associé à un système solaire combiné, c'est-à-dire une installation solaire thermique assurant le chauffage et l'alimentation en eau chaude sanitaire (Figure 2.21).

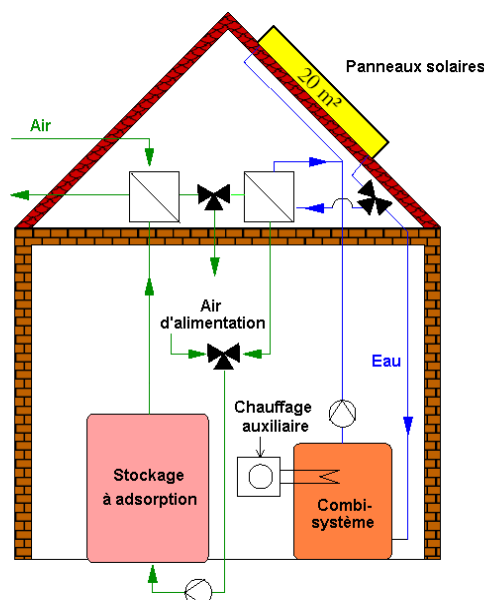


Figure 2.21 : Système MonoSorp – Phase de décharge (Kerskes et al., 2006)

Le schéma hydraulique du couplage du stockage au système de ventilation est détaillé en Figure 2.22. L'hiver, l'air humide issu de l'air extrait de l'habitat est dirigé vers le milieu de stockage. La chaleur d'adsorption résultante produit une élévation de température de l'ordre de 15-25°C dans le matériau. La chaleur est récupérée via un échangeur de chaleur. En été, la chaleur nécessaire à la désorption de la vapeur d'eau est fournie par le système solaire combiné ; en fonctionnement conventionnel, le système solaire combiné ne servirait qu'à l'alimentation en eau chaude sanitaire (chauffe-eau solaire) durant cette période.

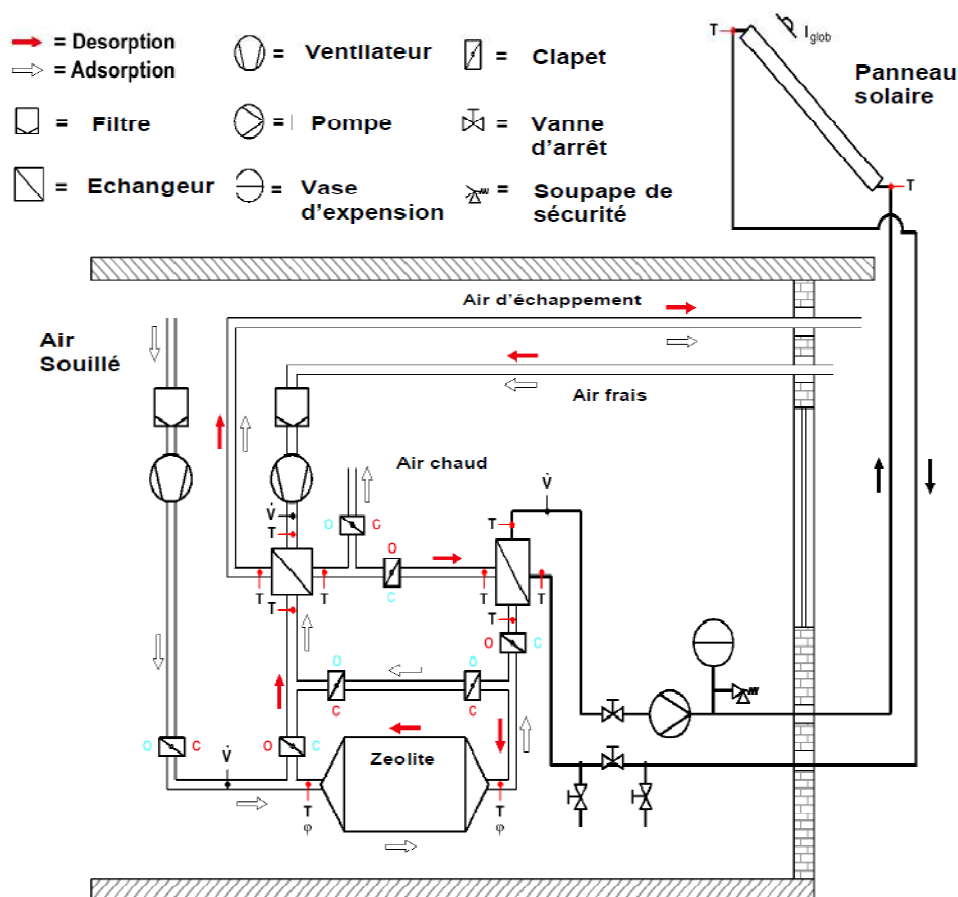


Figure 2.22 : Système Monosorp (Kerskes et al., 2006)

L'énergie fournie par le système *MonoSorp* au cours d'une année a été simulée pour une maison individuelle (Tableau 2.9 et Figure 2.23). Les économies d'énergie réalisées grâce au système *MonoSorp* correspondent aux gains réalisés avec un système combiné solaire thermique conventionnel équipé d'un ballon d'eau chaude de 10 m³ et de 50 m² capteurs solaires.

| | |
|-------------------------------------|---|
| Type de bâtiment | Maison individuelle |
| Localisation | Würzburg (Allemagne) |
| Besoin en chaleur (ECS + chauffage) | 7256 Wh/an |
| Surface de capteurs solaires | 20 m ² de capteurs à tubes sous vide |
| Volume du ballon d'eau chaude | 1 m ³ |
| Volume du stockage à adsorption | 8 m ³ de zéolithe A4 |

Tableau 2.9 : Paramètres de simulation du système *Monosorp* (Hadorn, 2005)

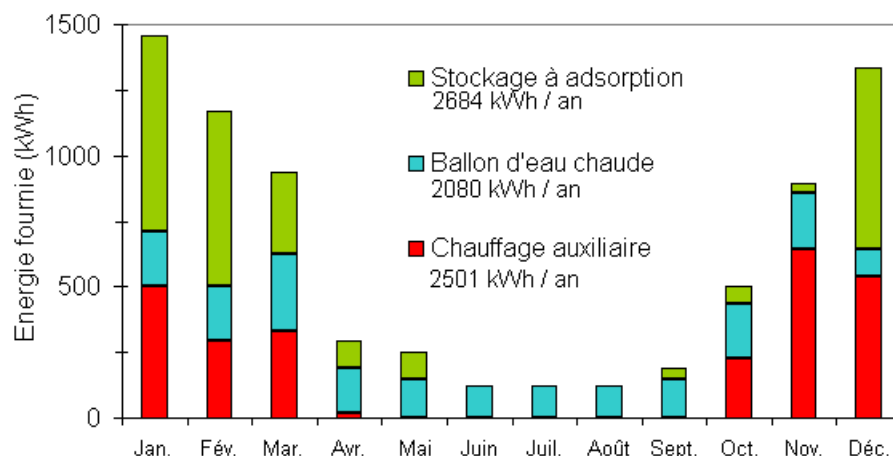


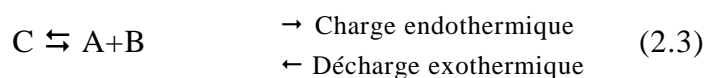
Figure 2.23 : Résultats de la simulation du système *Monosorp* en maison individuelle (Hadorn, 2005)

Si ces premiers résultats sont encourageants, le système demeure néanmoins perfectible. En effet, la puissance délivrée, dépendant fortement de l'humidité de l'air à l'intérieur de l'habitation, reste faible (1 à 1.5 kW). De plus, l'utilisation de la zéolithe comme matériau de stockage nécessite des températures de désorption élevée, de l'ordre de 180°C : seuls les capteurs solaires de haute efficacité (tubes sous vide) sont appropriés. Lors des premières expérimentations menées sur un démonstrateur de 0.2 m³ de zéolithe, la densité énergétique de la zéolithe a été mesurée à 180 kWh.m⁻³ et celle du prototype à 57,8 kWh.m⁻³.

2.5. Le stockage chimique

2.5.1. Principe

Dans ce type de système, l'énergie solaire peut être utilisée pour effectuer la décomposition endothermique d'un élément C (phase de charge). Les produits de cette réaction sont alors séparés, sans limite dans le temps, ce qui permet un stockage de longue durée sans pertes thermiques. L'énergie stockée est restituée durant la phase de décharge, en faisant réagir les produits de la décomposition A et B suivant la réaction exothermique.



2.5.2. Les couples et les réactions potentielles

Pour stocker de la chaleur, de nombreuses réactions réversibles sont envisageables : l'hydratation ou la carbonatation d'un oxyde, l'hydratation d'un sel hygroscopique, la déshydrogénation d'un hydrocarbure... Une étude réalisée par l'*Energy Research Centre of the Netherlands* (ECN) a permis d'identifier des matériaux candidats pour le stockage saisonnier de chaleur par voie chimique (Hadorn, 2005, Visscher and Veldhuis, 2005). Pour chaque composé, un potentiel de réalisation a été calculé à partir de plusieurs critères :

- la densité de stockage d'énergie
- la température de réaction en phase de stockage de chaleur
- l'impact environnemental et la toxicité du matériau
- le coût du matériau
- la pression sous laquelle la réaction de stockage a lieu.

Ces caractéristiques, supposées indépendantes les unes des autres, ont permis de dresser le classement des matériaux les plus prometteurs : le sulfate de magnésium, le carbonate de fer, l'hydroxyde de fer et le sulfate de calcium (Tableau 2.10).

| Réaction de dissociation | | | Densité de stockage d'énergie | | Température de réaction (°C) | Classement |
|--------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------------|------------|
| C | B + | A | (GJ.m ⁻³) | (MWh.m ⁻³) | | |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | MgSO ₄ | H ₂ O | 2.8 | 0.78 | 122 | 1 |
| FeCO ₃ | FeO | CO ₂ | 2.6 | 0.72 | 180 | 2 |
| Fe(OH) ₂ | FeO | H ₂ O | 2.2 | 0.61 | 150 | 3 |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | CaSO ₄ | H ₂ O | 1.4 | 0.39 | 89 | 4 |

Tableau 2.10 : Réactions potentielles pour le stockage saisonnier de la chaleur

Dans le modèle adopté, la chaleur fournie au matériau de stockage provient de capteurs solaires thermiques à tubes sous vide (Figure 2.24). Chaque système est

dimensionné pour le chauffage d'un immeuble résidentiel consommant une chaleur 35 GJ, soit 9.7 MWh par an. La capacité de stockage initiale du matériau vaut 1.5 fois cette demande annuelle, afin de prendre en compte les pertes thermiques. Les résultats des simulations sont rassemblés dans le Tableau 2.11 (Visser and Veldhuis, 2005).

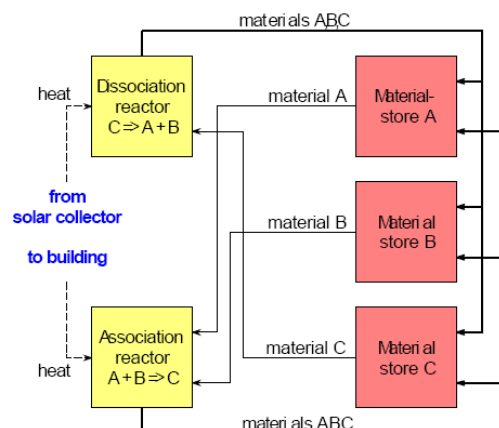


Figure 2.24 : Modèle de stockage saisonnier ECN (Visser and Veldhuis, 2005)

| Matériau | Remarque | Surface de capteurs (m ²) | Volume de stockage (m ³) | | Densité de stockage en cyclage ^c (KWh.m ⁻³) | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| | | | / volume brut ^b | / volume net ^b | / volume brut ^b | / volume net ^b |
| Eau | Cas de référence | 67 | 375 | 321 | 8 | 11 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | Sans récupération de chaleur ^a | 65 | 35 | 24 | 92 | 131 |
| | Avec récupération de chaleur ^a | 35 | 28 | 20 | 169 | 244 |
| FeCO ₃ | - | 49 | 8724 | 25 | ~ 0 | 203 |
| Fe(OH) ₂ | Sans récupération de chaleur ^a | 90 | 54 | 41 | 58 | 72 |
| | Avec récupération de chaleur ^a | 49 | 43 | 33 | 103 | 136 |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | Sans récupération de chaleur ^a | 50 | 57 | 47 | 50 | 58 |
| | Avec récupération de chaleur ^a | 31 | 57 | 47 | 78 | 94 |

^a La mention "Avec récupération de chaleur" signifie qu'en phase de charge, le flux de C entrant dans le réacteur est préchauffé par la chaleur de condensation de la vapeur d'eau créée par la dissociation de C.

^b Le volume brut désigne le volume de stockage des matériaux A, B et C ; le volume net, celui de B et C. Dans le cas de l'eau, le premier volume désigne le volume d'eau et de l'isolation thermique ; le second correspond au volume net d'eau.

^c La densité de stockage d'énergie en cyclage est définie comme le produit densité de stockage d'énergie x efficacité du cycle ; l'efficacité du cycle, quant à elle, correspond au rapport chaleur stockée/chaleur fournie.

Tableau 2.11 : Evaluation des différents systèmes de stockage chimiques

Les résultats de l'étude montrent que :

- les réactions impliquant le dioxyde de carbone ne donnent jamais de meilleures performances que le stockage d'eau chaude ; ceci est principalement dû au fait que CO_2 n'est pas un gaz condensable à température et pression ambiantes
- dans tous les autres cas, où le matériau A est de l'eau, et où elle est relâchée dans l'atmosphère, la densité de stockage d'énergie en cyclage est augmentée de plus de 60% et la surface de panneaux solaires est réduite de plus de 40% par rapport à un stockage d'eau chaude (s'il y a récupération de chaleur latente).

Ces travaux préliminaires fournissent des éléments de dimensionnement global, mais ne donne aucune prédiction sur le taux de conversion réel du matériau, les cinétiques de la réaction principale et des éventuelles réactions parasites... Ces travaux permettent toutefois de prévoir les performances obtenues si le taux de conversion 80% du matériau de stockage était atteint. En ce sens, des études expérimentales complémentaires ont été effectuées pour tester ces matériaux, en particulier sur le sulfate de magnésium.

2.5.3. Projets à l'étude dans le stockage chimique

2.5.3.1. ECN, étude du sulfate de magnésium

Un système de pompe à chaleur chimique a été proposé par ECN (Figure 2.25). Le sulfate de magnésium heptahydraté $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est dissocié dans un réacteur grâce à l'énergie solaire. Les produits de la réaction H_2O et MgSO_4 sont alors stockés dans deux containers distincts.

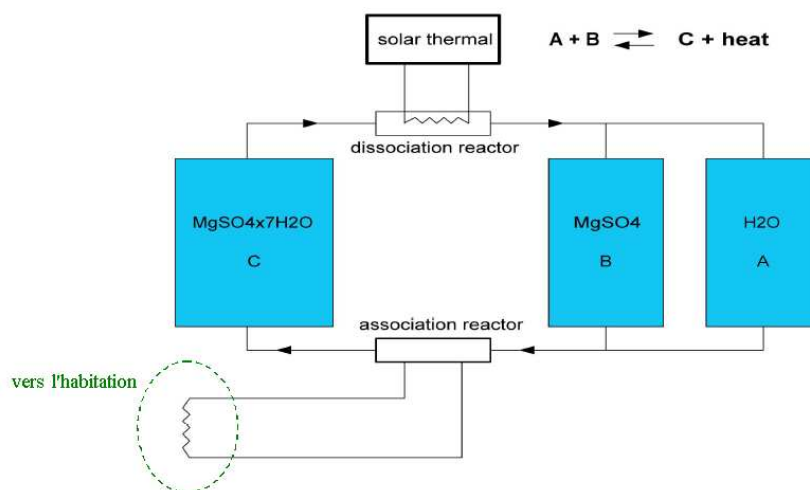


Figure 2.25 : Système de stockage thermique à base de sulfate de magnésium (Zondag et al., 2006)

Le diagramme d'équilibre pression-température du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est représenté en Figure 2.26. En période hivernale (décharge), la différence de pression partielle de vapeur d'eau entre les deux containers génère un flux de vapeur d'eau de H_2O vers MgSO_4 . L'évaporation de l'eau s'accompagne d'un refroidissement du réservoir d'eau ; le réservoir d'eau pompe alors la chaleur de l'atmosphère

environnante. De l'autre côté, dans le réservoir de $MgSO_4$, l'absorption de l'eau par le sel produit de la chaleur. La température de $MgSO_4$ augmente jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint.

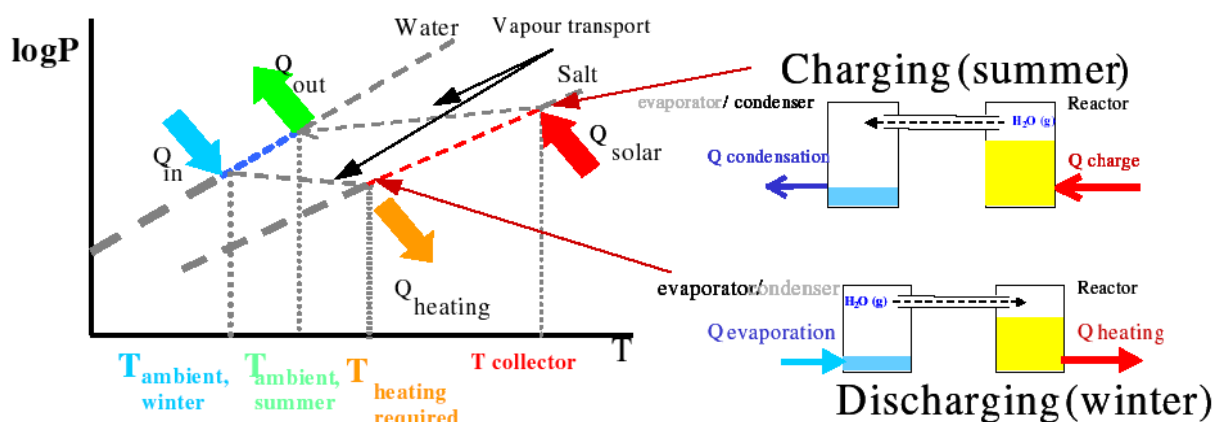


Figure 2.26 : Diagramme pression-température du système $MgSO_4/H_2O$ et principe de pompe à chaleur chimique (Zondag et al., 2006)

Durant la phase de charge (été), le compartiment de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ exploite l'énergie solaire pour se déshydrater; l'eau est ensuite condensée. Le sulfate de magnésium et l'eau restent séparés en attendant l'hiver. En théorie, pour une maison bien isolée ayant une consommation de chaleur s'élevant à 10 GJ par an (soit $28 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ pour 100 m^2), un volume d'environ 4 m^3 de sulfate de magnésium heptahydraté sera nécessaire. Après dissociation, cette quantité représentera environ 1 m^3 de sulfate de magnésium et 3 m^3 d'eau. Ces chiffres sont valables si l'on considère les densités volumiques des cristaux. En pratique, le sulfate de magnésium se trouve sous forme de poudre, afin d'obtenir de vitesses de réaction acceptables, ce qui réduit la densité de stockage de 50%. Néanmoins, en créant un système ouvert où l'eau ne serait pas stockée, le volume de stockage serait diminué de 20 à 40%. Des essais en laboratoire restent à effectuer afin de mesurer les performances de ce système.

De 2003 à 2007, l'*International Energy Agency* (IEA), a coordonné la tâche 32, portant sur les concepts de stockage innovants pour les bâtiments solaires et à basse consommation (*Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings*). La sous-tâche B, dédiée au stockage chimique et à sorption (*Chemical and Sorption Storage*), fait état de 6 projets de stockage thermique (Tableau 2.12) :

- Solar Energy Research Center (SERC)
- Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA)
- Arbeitsgemeinschaft Erneuerbare Energie – Institut für Nachhaltige Technologien (AEE-Intec)
- Solartechnik Prüfung Forschung (SPF)
- Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW)
- Energy research Center of the Netherlands (ECN).

| Projet (Température de charge) | TCA (80-100°C) | NaOH (95°C) | Modestore (88°C) | SPF (180°C) | Monosorp (180°C) | ECN (150°C) |
|--------------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Institut | SERC, Suède | EMPA, Suisse | AEE-Intec, Autriche | SPF, Suisse | ITW, Allemagne | ECN, Pays- Bas |
| Type de technologie | Système fermé à absorption | Système fermé à absorption | Système fermé à adsorption | Système fermé à adsorption | Système ouvert à adsorption | Système chimique fermé |
| Couple de matériaux | LiCl/H ₂ O | NaOH/ H ₂ O | Gel de silice / H ₂ O | Zeolite 13X / H ₂ O | Zeolite 4A / H ₂ O | MgSO ₄ / H ₂ O |
| Stade de développement | Plusieurs démonstrateurs | Prototype de laboratoire | Un démonstrateur | Prototype de laboratoire | Prototype de laboratoire | Caractérisatio n du matériau |
| Densité énergétique (matériau) | 253kWh.m ⁻³ | 250 kWh.m ⁻³ | 50kWh.m ⁻³ | 180kWh.m ⁻³ | 160kWh.m ⁻³ | 420 kWh.m ⁻³ |
| Densité énergétique (système) | 85 kWh.m ⁻³ chaud et froid | 5 kWh.m ⁻³ | 33kWh.m ⁻³ | 58kWh.m ⁻³ | 120kWh.m ⁻³ | - |
| Puissance de charge | 15 kW | 1 kW | 1-1.5 kW | - | 2 – 2.5 kW | - |
| Puissance de décharge | 8 kW | 1 kW | 0.5-1 kW | 0.8-1.8 kW | 1-1.5 kW | - |
| Taille du stockage de 70kWh | 0.64 m ³ | 1.3 m ³ | 1.7 m ³ | 1.2 m ³ | 0.54 m ³ | ^a 0.4 m ³ |
| Ratio / eau chaude (25/85°C) | 1.6 | 0.75 | 0.59 | 1 | 1.9 | 2.5 |
| Taille du stockage de 1000kWh | 5.3 m ³ | 5 m ³ | 23 m ³ | 17 m ³ | 7.7 m ³ | ^a 5.6 m ³ |
| Ratio / eau chaude (25/85°C) | 2.7 | 2.9 | 0.62 | 1 | 1.9 | 2.5 |

^a Estimation à partir de la densité de stockage expérimentale de 420 kWh.m⁻³.

Tableau 2.12 : Comparaison des projets de stockage chimique et à sorption de la tâche 32 de l'IEA (IEA, 2007)

La densité énergétique du matériau figurant dans le Tableau 2.12 représente l'énergie stockée par unité de volume de substance active, à l'état saturé en eau ; cette grandeur est calculée dans les conditions opératoires. La densité énergétique du système, quant à elle, rend compte du volume de tous les éléments du prototype : les différents containers, les canalisations et les échangeurs de chaleur.

L'étude s'est achevée par une comparaison de ces procédés dans le cas de stockage de petites capacités (70 kWh) et de grandes capacités (1000 kWh) associés à une maison individuelle. Les volumes de stockage de 70 et 1000 kWh sont comparés avec un système de stockage d'eau chaude entre 25 et 85°C, ce qui correspond à une densité de stockage de 69.2 kWh.m⁻³. Cette étude met en évidence l'intérêt des systèmes thermochimiques pour des stockages de grande capacité. Ainsi, les systèmes à chlorure de lithium LiCl, à hydroxyde de sodium NaOH et à sulfate de magnésium semblent très prometteurs : le volume de stockage peut être diminué

d'un facteur 3 par rapport au système analogue à eau. Des recherches complémentaires sont toutefois nécessaires pour tirer des conclusions avec certitude sur le stockage à long terme. En particulier, les travaux sur le sulfate de magnésium en sont à leurs prémices.

2.5.3.2. Pompes à chaleur chimiques

Ces systèmes, fonctionnant à hautes températures, sont plutôt orientés vers le stockage de la chaleur fatale en milieu industriel. Par exemple, la pompe à chaleur oxyde de magnésium / eau stocke l'énergie à des températures de 300-400°C via la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium ; l'énergie stockée est libérée à 100-200°C par hydratation de l'oxyde de magnésium (Kato et al., 1996, Kato et al., 1998, Kato et al., 2005). A une pression de 2.03 bar, une densité de stockage de 119 Wh.kg⁻¹ est mesurée en laboratoire, sur un système comportant 52 g de Mg(OH)₂. Pressenti pour le nivellement de charge dans les installations de cogénération, ce système permettrait de stocker le surplus de chaleur provenant des gaz d'échappement à 300-400°C en période de faible demande ; en cas de pic de demande, cette chaleur serait restituée à 200°C.

De nombreux procédés industriels, tels que les réacteurs à gaz haute température (HTGR pour *High Temperature Gas Reactor*) produisent de la chaleur à des températures avoisinant les 800°C. Une pompe à chaleur chimique combinant les systèmes CaO/CO₂ et PbO/CO₂ a été proposée pour stocker cette chaleur (Kato et al., 1999). La clé de tout système à dioxyde de carbone est le stockage de ce gaz, ce qui se traduit parfois par des performances médiocres (comme vu précédemment dans le Tableau 2.11, à propos du système FeCO₃/CO₂). La combinaison de ces deux couples s'avère particulièrement intéressante. Le principe de la pompe à chaleur est illustré par la Figure 2.27.

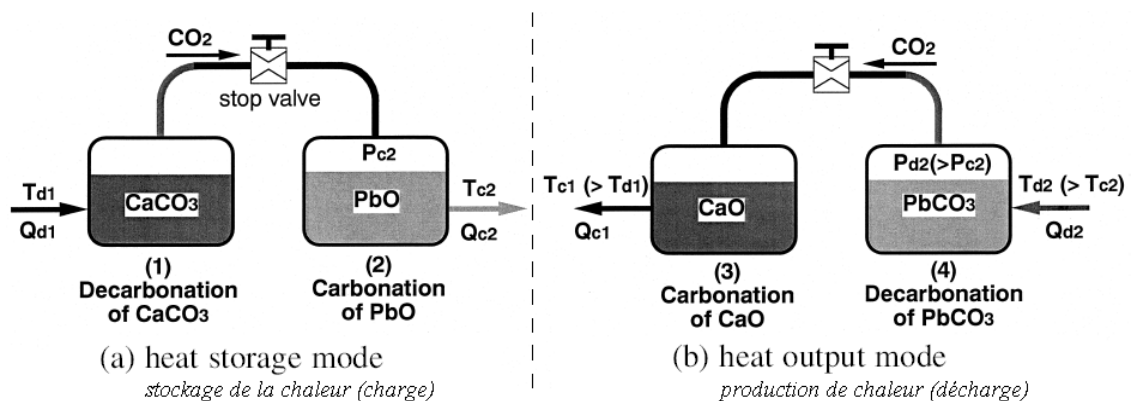


Figure 2.27 : Principe de la pompe à chaleur chimique CaO/CO₂/PbO

Initialement, les deux réacteurs sont remplis de carbonate de calcium CaCO₃ d'une part, d'oxyde de plomb PbO d'autre part. En mode de stockage, CaCO₃ reçoit la chaleur d'une source Q_{d1} , ce qui lui permet de se décomposer en CaO et CO₂. Le CO₂ réagit alors avec PbO et la chaleur de la réaction exothermique de carbonatation est récupérée. En mode de décharge, les rôles sont inversés et la chaleur de la carbonatation de CaO en CaCO₃ est récupérée.

Le comportement de la pompe à chaleur CaO/CO₂/PbO a été simulé pour le nivellement de charge associé à un HTGR. Les résultats montrent que 1.76 tonnes de CaO sont nécessaires par MWh produit à 880°C, soit une densité de stockage d'environ 568 Wh.kg⁻¹. Cette quantité s'élève à 3.42 tonnes par MWh lorsque la pompe subit son septième cycle, ce qui équivaut à une densité de stockage de 309 Wh.kg⁻¹. Si la cyclabilité du système reste à améliorer, les quantités actuelles de CaO nécessaires sont appropriées à l'échelle industrielle.

2.5.4. Le stockage chimique parmi les modes de stockage "classiques"

De tous les modes de stockage, le stockage de chaleur par voie chimique correspond aux densités énergétiques les plus élevées (Figure 2.28).

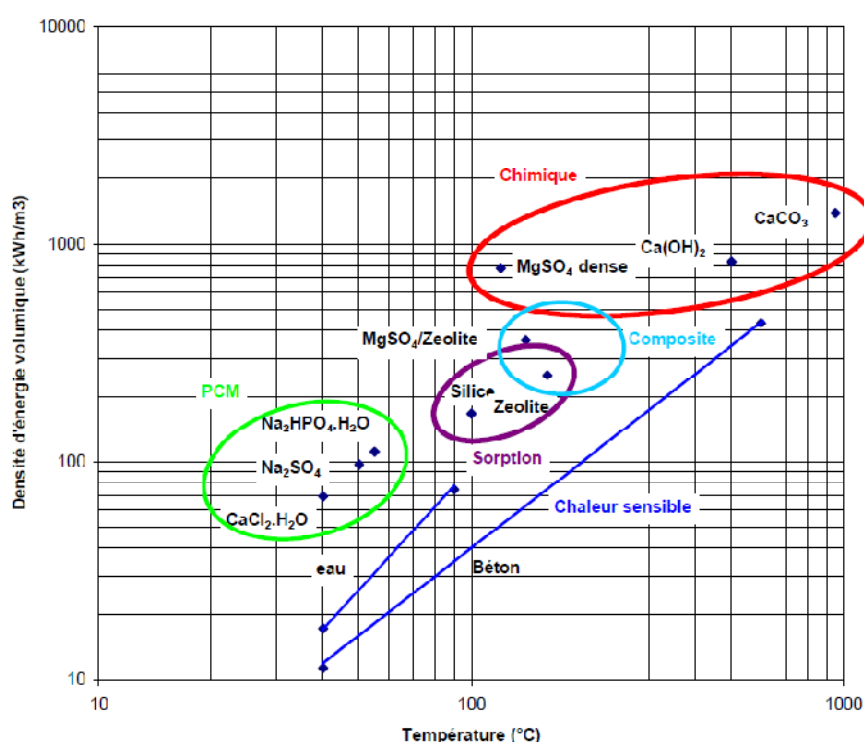


Figure 2.28 : Diagramme densité de stockage – température des différents systèmes, d'après (Hadorn, 2005)

Si de grandes densités de stockage peuvent être atteintes en exploitant des réactions chimiques réversibles, le principal frein à l'application de ces systèmes au secteur du bâtiment concerne les températures de charge, qui s'étendent sur de 400 à 1000°C. Par ailleurs, en conditions opératoires, l'utilisation des sels hygroscopiques tels que le chlorure de calcium CaCl₂ ou sulfate de magnésium MgSO₄, s'accompagne de phénomènes défavorables : cinétique lente, agglomération de grains lorsque le matériau est sous forme de poudre, ce qui génère des problèmes de réversibilité, etc. Une solution consiste à disperser le matériau de stockage dans un matériau hôte afin de délivrer une puissance thermique suffisante. La surface de réaction est alors plus importante et la réaction plus rapide. En ce sens, de récentes études ont été menées sur des matériaux de stockage de nouvelle génération.

2.6. Le stockage thermochimique à partir de composites sorption / réaction chimique

Les matériaux composites matériau de sorption / sel hygroscopique constitue une nouvelle famille de matériau de stockage. Ces matériaux comportent deux phases : une matrice poreuse et un sel hygroscopique inséré dans ses pores. Ils sont synthétisés en imprégnant un solide poreux (gel de silice, alumine, carbone poreux...) d'un sel hygroscopique (chlorure de calcium CaCl_2 , bromure de lithium LiBr ...). Ce caractère hybride confère alors au matériau des propriétés intermédiaires entre les adsorbants solides et les sels hydratés.

Jusqu'à présent, les matériaux sorbants composites ont été principalement étudiés pour les applications de climatisation. Dans la littérature, les matériaux composites sorption/sel portent le nom :

- de sorbants sélectifs d'eau, *Selective Water Sorbents*, SWS (Aristov et al., 1998, Aristov et al., 2002, Aristov et al., 2000a, Aristov et al., 2000b, Aristov et al., 1996, Dawoud and Aristov, 2003, Freni et al., 2007, Gordeeva et al., 1999)
- d'accumulateurs de chaleur chimique, *Chemical Heat Accumulator*, CHA (Levitskij et al., 1996)
- de matériaux sorbants composites, *composites sorbents* (Zhu et al., 2006, Wu et al., 2007).

Grâce au sel hygroscopique, les capacités d'absorption d'eau et les densités énergétiques des matériaux sorbants composites sont supérieures à celles matériaux de sorption. Grâce à la matrice solide, ces composites présentent des cinétiques d'adsorption satisfaisantes, et peuvent être aisément usinés en briques, granules, etc. Cette mise en forme facilite leur manipulation et améliore leur tenue au cycle.

Les propriétés de ces composites peuvent être contrôlées en faisant varier la porosité du matériau hôte ainsi que la nature et la quantité du sel hygroscopique. Quelques caractéristiques de ces composites à base de gel de silice sont rassemblées dans le Tableau 2.3.

| Matrice | Rayon des pores (nm) | Sel | % massique en sel | Nom |
|---------------------------|----------------------|-----------------|-------------------|-------------|
| Silice KSK (mésoporeuse) | 7.5 | CaCl_2 | 33.7 | SWS-1L |
| Silice KSK (mésoporeuse) | 7.5 | LiBr | 32.0 | SWS-2L (32) |
| Silice KSK (mésoporeuse) | 7.5 | LiBr | 57.0 | SWS-2L (57) |
| Silice KSM (microporeuse) | 1.8 | CaCl_2 | 21.7 | SWS-1S |
| Alumine | 3,5 | CaCl_2 | 28 | SWS-1A |

Le chlorure de calcium CaCl_2 et le bromure de lithium LiBr sont désignés respectivement par 1 et 2 ; la silice KSK, la silice KSM et l'alumine sont désignées respectivement par L, S et A.

Tableau 2.13 : Caractéristiques de quelques matériaux SWS (Aristov et al., 2002, Dawoud and Aristov, 2003)

L'étude de la cinétique de sorption de la vapeur d'eau sur les matériaux SWS-1L et 1A révèle une sorption d'eau plus rapide sur le matériau hôte que sur les composites (Dawoud and Aristov, 2003) : la résistance de diffusion est accrue à cause de la présence du sel hygroscopique ; il y a formation d'un film de solution sorbée à la surface des billes de SWS, qui freine l'accès au centre du matériau. Le temps nécessaire pour atteindre 50% du chargement final en eau sur le matériau hôte représente en moyenne 25% du temps requis sur le SWS correspondant (Figure 2.31). Cependant, sur des durées supérieures à 5 min, cet inconvénient devient acceptable et secondaire, tant la capacité de sorption du composite est supérieure à celle du matériau hôte seul (en l'occurrence, 2 à 3 fois supérieure).

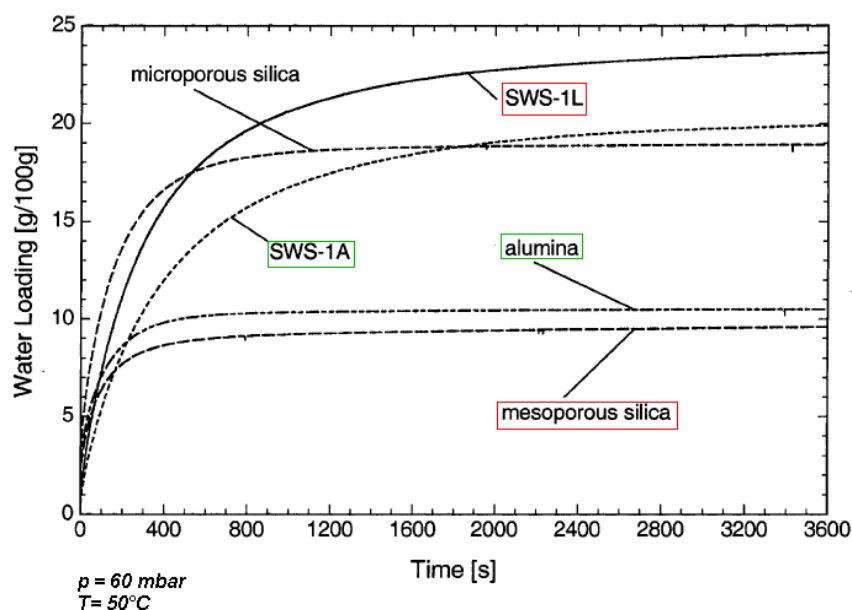


Figure 2.29 : Cinétique de sorption de la vapeur d'eau sur des composites SWS et leurs matériaux hôtes (Dawoud and Aristov, 2003)

Le comportement d'un composite en hydratation est étroitement lié à la taille de la porosité offerte par le matériau hôte. Par exemple, dans le cas de bromure de lithium inséré dans du carbone poreux, les isobares de sorption présentent des formes différentes selon que le sel est inséré dans un carbone mésoporeux (diamètre moyen des pores 8 nm) ou macroporeux (diamètre moyen des pores 103-104 nm). En effet, l'isobare de sorption du composite macroporeux présente un plateau d'équilibre (Figure 2.30a), indiquant la formation de l'hydrate cristallin $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Gordeeva et al., 2002). En revanche, dans le composite mésoporeux (Figure 2.30b), aucune formation d'hydrate cristallin n'est à signaler ; il s'agit d'un équilibre de sorption divariant, continu, sans réaction chimique, avec formation d'une phase amorphe de $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou d'une solution superconcentrée.

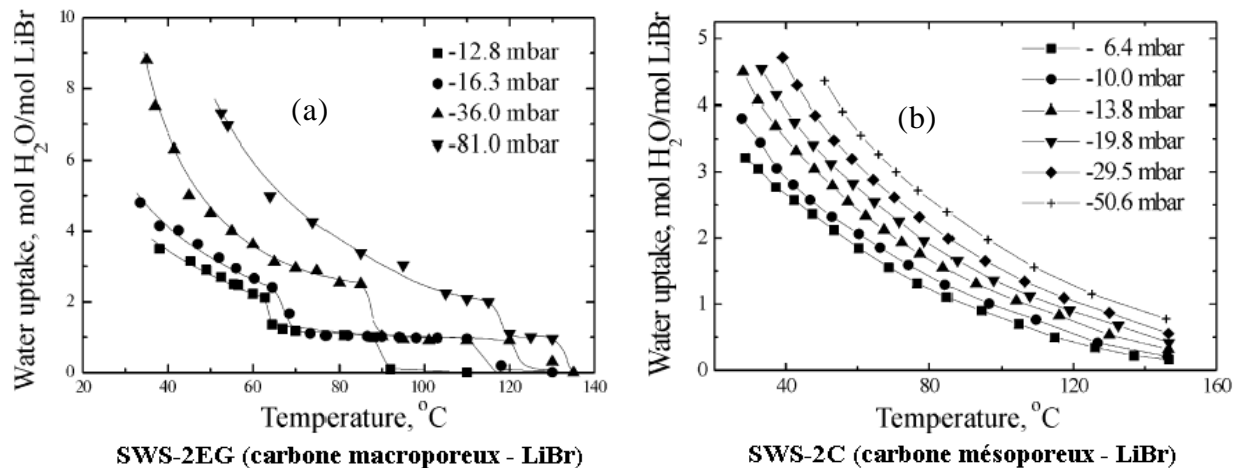


Figure 2.30 : Isobares de sorption de deux sorbants composites carbone – LiBr

D'autres études portant sur les sorbants composites à base de chlorure de calcium ont donné des résultats similaires : plus la taille des pores est élevée, plus l'équilibre de sorption est proche du comportement du sel hygroscopique, avec formation d'un ou plusieurs hydrates. Aucune formation d'hydrate de CaCl_2 n'a été décelée dans des matrices microporeuses (gel de silice (Aristov et al., 1996), charbon actif (Jänchen et al., 2004)) de porosité inférieure à 4 nm de diamètre. En revanche, dans les matériaux méso- et macroporeux, tels que l'attapulgite (silicate d'aluminium et de magnésium) et la vermiculite (silicate d'aluminium, de magnésium et de fer), il y a formation successive des composés :

- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le gel de silice et l'attapulgite (Jänchen et al., 2004)
- $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la vermiculite (Aristov et al., 2000a).

L'ajout d'un sel hygroscopique permet d'augmenter substantiellement la densité de stockage du matériau. Le cas du composite gel de silice – CaCl_2 en est un exemple frappant (Figure 2.31).

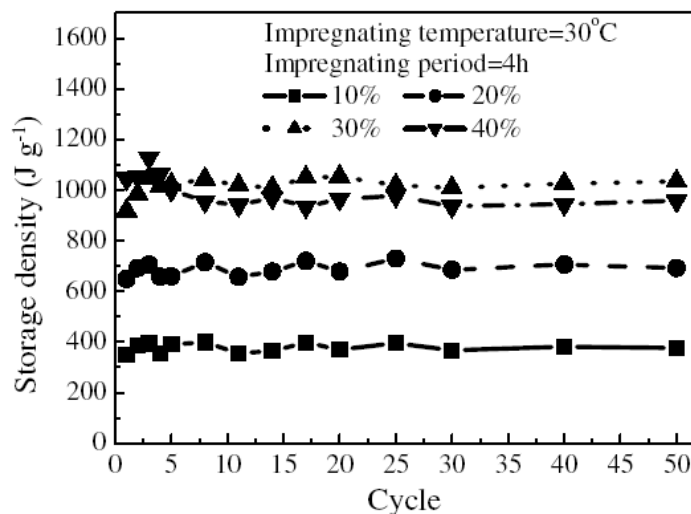


Figure 2.31 : Densité de stockage de sorbants composites soumis à 50 cycles (Wu et al., 2007)

On observe une nette augmentation de l'énergie stockée avec la teneur en CaCl_2 aux premiers cycles : de 350 J.g^{-1} (100 Wh.kg^{-1}) pour le composite à 10% de CaCl_2 , à 1045 J.g^{-1} (290 Wh.kg^{-1}) pour le composite à 40% de CaCl_2 . A partir du sixième cycle, le matériau à 30% de CaCl_2 présente la plus forte densité de stockage. Le composite à 40% de CaCl_2 absorbe une telle quantité d'eau que CaCl_2 atteint la saturation ; des fuites de solution de CaCl_2 par les pores du gel de silice interviennent alors. Par ailleurs, on peut remarquer une excellente cyclabilité des composites présentés en Figure 2.31.

A la place de l'imprégnation, une autre approche adoptée par une équipe russe consiste à synthétiser le gel de silice directement en présence d'un sel hygroscopique (CaCl_2) par un procédé sol-gel (Gordeeva et al., 1999). Par mise en solution des précurseurs (tétraéthoxysilane, éthanol, H_2O , HCl , NH_4OH et CaCl_2), un alcogel est obtenu. Séché en condition supercritique, l'alcogel est débarrassé de l'eau et de l'alcool résiduels pour former le composite aérogel $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$. Par séchage à l'air ambiant, des composites à matrice xérogel sont obtenus. De cette façon, le sel est dispersé plus finement et uniformément dans la matrice et forme des nano-composites. Des densités de stockage thermique très élevées sont atteintes par cette méthode, jusqu'à 3400 kJ.kg^{-1} (944 Wh.kg^{-1}) pour les composites $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$ sous forme de xérogel.

Dans le cas de la sorption de vapeur d'eau, les densités d'énergie massiques de quelques sorbants composites et matériaux d'adsorption ont été comparées dans des conditions de opératoires communes : production de chaleur à 40°C , stockage à 90 ou à 160°C et source d'air humide à 15°C (Hadorn, 2005). Cette étude montre que l'énergie chimique de liaison entre le sorbant (ou le sel) et l'eau est faible devant l'énergie de condensation/évaporation de l'eau (Figure 2.32). Cette énergie de liaison sert principalement de "moteur" à la pompe à chaleur chimique. La réaction de sorption ou la réaction chimique d'hydratation a pour effet de condenser la vapeur d'eau et de la piéger, permettant ainsi le fonctionnement de la pompe à chaleur chimique jusqu'à saturation du matériau.

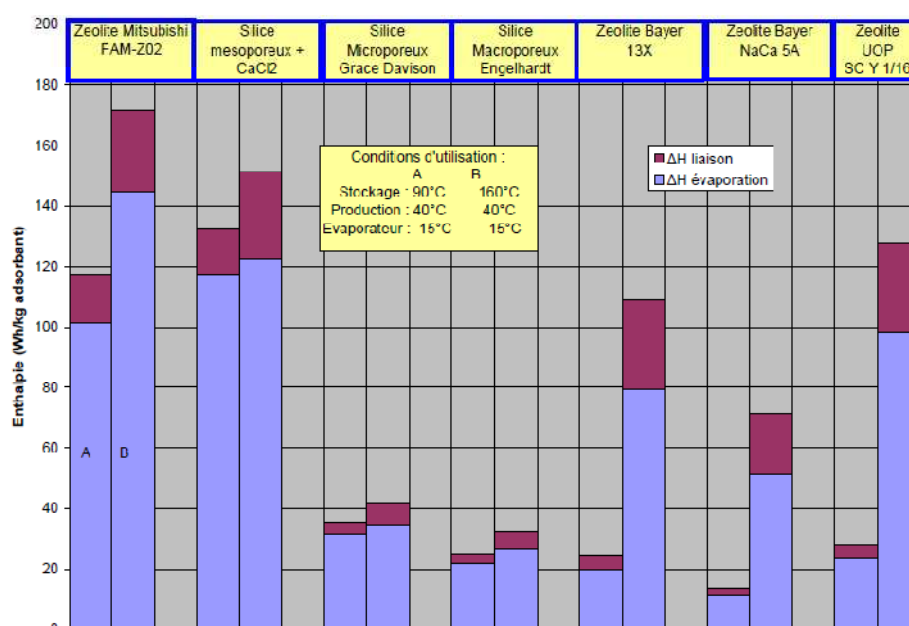


Figure 2.32 : Densité d'énergie d'adsorbants et de sorbants composites – Contribution de la chaleur latente de vaporisation de l'eau (Hadorn, 2005)

2.7. Conclusion de l'étude bibliographique

L'état de l'art du stockage thermique a permis de dresser un inventaire des différents modes de stockage et des projets en cours. Le principal objectif était d'identifier un système approprié au stockage de chaleur longue durée pour le chauffage solaire des bâtiments. De toutes les technologies disponibles, le stockage chimique apparaît comme le plus prometteur, car il permet de stocker de très grande quantité d'énergie par unité de masse et de volume. En outre, parce qu'il n'occasionne aucune perte thermique, ce type de stockage est particulièrement adapté au stockage d'énergie à long terme.

Parmi la multitude de réactions recensées, le couple sulfate de magnésium / eau, $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, a particulièrement attiré notre attention, en raison de sa densité de stockage élevée, de sa température de déshydratation compatible avec l'utilisation de l'énergie solaire et de son caractère non toxique. Malheureusement, l'utilisation d'un tel système chimique pour le stockage de chaleur est le plus souvent associée à des problèmes de cinétique qui sont à l'origine de faibles niveaux de puissance. En offrant une grande surface développée pour la réaction chimique, la dispersion dans une matrice poreuse peut pallier ce désagrément. Le gain est d'autant plus important si cette matrice poreuse est également active au point de vue du stockage thermique, d'où le développement d'un matériau de stockage composite impliquant un matériau de sorption, la zéolithe, et un sel hygroscopique, le sulfate de magnésium. Dès lors, on bénéficie d'une libération de chaleur par *adsorption physique* et par *réaction chimique* d'hydratation.

La mise au point de ce matériau de stockage innovant fera l'objet du chapitre 3. La synthèse du composite zéolithe-sulfate de magnésium, ainsi que les diverses méthodes de caractérisation appliquées au matériau à l'échelle microscopique seront alors décrites en détail.