HAL
open science

Vers un usage du Xylitol surfondu pour le stockage d'énergie thermique saisonnier

Marie Duquesne, Cédric Le Bot, Elena Palomo del Barrio, Rafik Belarbi, Ameur Hamami, Fouzia Achchaq

To cite this version:

Marie Duquesne, Cédric Le Bot, Elena Palomo del Barrio, Rafik Belarbi, Ameur Hamami, et al.. Vers un usage du Xylitol surfondu pour le stockage d'énergie thermique saisonnier. Annales du Congrès Annuel de la Société Française de Thermique 2020. Belfort - Thermique et Mix Énergétique, 2021, Belfort, France. 10.25855/SFT2020-046 . hal-03258295

HAL Id: hal-03258295

https://hal.science/hal-03258295v1

Submitted on 11 Jun 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Vers un usage du xylitol surfondu pour le stockage d'énergie thermique saisonnier

Towards the use of undercooled Xylitol for long term thermal energy storage

Marie DUQUESNE[1*], Cédric LE BOT[1], Elena PALOMO DEL BARRIO[2], Rafik BELARBI[3], Ameur HAMAMI[3], Fouzia ACHCHAQ[4].

[1] Bordeaux INP, CNRS, Université de Bordeaux, ENSAM, I2M Bordeaux, ENSCBP, 16 avenue Pey Berland, 33600 Pessac, France
[2] Ikerbasque Foundation, CIC energiGUNE, Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein, 48. Edificio CIC, 01510 Miñano, Álava, Espagne
[3] Université de La Rochelle, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, LaSIE - CNRS UMR 7356, Avenue Michel Crepeau. 17042 La Rochelle Cedex 1
[4] Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ENSAM, I2M Bordeaux, Esplanade des Arts et Métiers, 33400 Talence, France
[*](auteur correspondant : marie.duquesne@enscbp.fr)

Résumé – L'objectif de ce travail est de trouver une solution pour surmonter les difficultés en lien avec la décharge d'énergie d'un système de stockage saisonnier intégrant du xylitol surfondu dans le cadre d'une application aux bâtiments (problème d'activation et puissances insuffisantes). Le bullage est une technique simple, peu intrusive, peu coûteuse et prometteuse pour activer et accélérer la décharge d'énergie. Cette technique a permis la décharge d'un récipient de 16,1 dm^3 contenant une colonne de 18 cm de xylitol surfondu à une température proche de l'ambiante en moins d'une heure.

Mots-clés : Stockage d'énergie thermique, liquide surfondu, activation de la décharge d'énergie, temps de latence et de recalescence.

Abstract –This work aims at finding ways to overcome the difficulties related to the energy discharge of a seasonal storage system integrating undercooled xylitol for building applications (problem of activation and insufficient powers). Stirring by bubbling is a simple, low intrusive, low cost and hence a promising technique to activate and accelerate the energy discharge. It allows discharging a 16,1 dm^3 container with an undercooled xylitol column of 18 cm at a temperature close to ambient one in less than one hour.

Keywords: Thermal energy storage, undercooled melt, activation of the energy discharge, times of latency and recalescence.

Nomenclature

D	Diamètre du récipient, cm	T_0	Température d'activation, °C
H	Hauteur de xylitol surfondu, cm	T_f	Température de fusion, °C
L_f	Enthalpie de fusion, $J.g^{-1}$	ΔT	Degré de surfusion, °C

1. Introduction

Le stockage d'énergie thermique (TES) est un élément clé pour l'optimisation de l'utilisation des énergies renouvelables et l'amélioration des performances énergétiques des bâtiments [1]. Les matériaux à changement de phase (MCP) utilisés pour le TES représentent

https://doi.org/10.25855/SFT2020-046

une classe importante de matériaux qui contribuent de manière substantielle à l'efficacité d'utilisation et de conservation des pertes de chaleurs et de l'énergie solaire [2,3]. Parmi les MCP, le xylitol est un matériau particulièrement prometteur pour le stockage saisonnier de l'énergie solaire. En effet, sa température de fusion est de 91°C, il a une chaleur latente élevée de 263 J/g et un coût acceptable. De plus, il présente une surfusion importante permettant de stocker l'énergie à une température proche de l'ambiante, donc de réduire les pertes thermiques durant la période de stockage. Sa probabilité de nucléation spontanée est très faible donc le risque de perdre le stock d'énergie est également faible.

Néanmoins, l'utilisation du xylitol surfondu comme matériau de stockage pose deux problèmes majeurs. Tout d'abord, la barrière énergétique à dépasser pour activer sa nucléation est tellement élevée que sa cristallisation devient quasiment impossible (d'une part, le xylitol surfondu devient très visqueux quand la température diminue, d'autre part, le passage de l'état liquide à l'état solide fait intervenir un changement de conformation). Ensuite, pour les mêmes raisons, son taux de croissance cristalline est extrêmement bas. Les vitesses maximales de croissance qui apparaissent autour de 50-55°C sont trop faibles (de l'ordre du µm/s) pour atteindre les puissances requises dans le cadre d'une application au bâtiment.

Cette étude vise à identifier une technique capable d'activer la cristallisation du xylitol surfondu et d'atteindre les performances requises (en termes de temps et de puissance de décharge). Une fois identifiée, la faisabilité de cette technique est montrée. Enfin, une analyse des performances thermiques atteignables dans des dispositifs à l'échelle du laboratoire est effectuée.

2. Matériau et Méthodologie

2.1 Matériau

Les informations générales sur le xylitol, seul matériau testé dans cette étude, sont rassemblées dans le tableau 1. L'estimation de ses propriétés thermo-physiques des phases liquide et solide a été réalisée et détaillée dans [4].

Numéro CAS	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion T_f (°C)	Enthalpie de fusion L_f (J/g)	Pureté
87-99-0	$C_5H_{12}O_5$	Roquette	152,15	91	267	98,43%

Tableau 1 : *Informations sur le xylitol utilisé et ses principales propriétés thermiques [4].*

2.2 Moyens expérimentaux et expériences

Un récipient est rempli de xylitol en poudre, puis placé à l'intérieur d'un four (N 120 85HA, fournisseur: Nabertherm) à une température de 100°C pendant 10 heures pour faire fondre l'intégralité du xylitol. La hauteur de xylitol est ajustée jusqu'à atteindre la valeur cible pour chaque expérience (6 ou 18 cm selon le récipient). Le rapport de forme de la colonne de xylitol surfondu (ratio hauteur de xylitol surfondu/diamètre du récipient) a une grande importance dans nos expériences. En effet, pour certains rapports de forme, la cristallisation n'est pas activée, pour d'autres, seule une partie du liquide surfondu cristallise. Une fois l'intégralité du xylitol fondu, le récipient est sorti du four et laissé à température ambiante en vue de son refroidissement de 100°C à une température (*i.e* à un degré de surfusion) sélectionnée.

Lorsque la température souhaitée est atteinte, de l'air est injecté (bullage) à l'aide d'un tube en plastique (diamètre intérieur de 3 mm) immergé près de la paroi au fond du récipient. Ce tube est relié à une pompe (fournisseur : EHEIM 400, Figure 1 b&c). La réponse thermique

du xylitol est enregistrée automatiquement toutes les secondes tout au long des expériences à l'aide de thermocouples standards de type K (fournisseur: RS Pro). Les mesures de températures réalisées sont à ± 1,2 ° C près (sur une plage de températures de 10 à 90°C après étalonnage). Dans toutes les expériences, la température ambiante est 25°C. L'expérience et l'acquisition des mesures sont arrêtées quand des difficultés de circulation des bulles d'air apparaissent en raison de la cristallisation de la majeure partie du Xylitol surfondu.

a b c

Figure 1. *Schéma du dispositif utilisé composé d'un récipient contenant du xylitol surfondu agité à l'aide d'une injection d'air : a. récipients 1 et 2, b. dispositif contenant le récipient n°1 isolé thermiquement lors du bullage, c. dispositif contenant le récipient n°2 lors du bullage.*

Deux récipients sont utilisés. Le récipient n°1 est un bécher en verre. Le verre permet, dans un premier temps, l'observation de la cristallisation et des différents mécanismes ayant lieu (Figure 2) [5,6]. Pour les analyses des performances thermiques, il est ensuite isolé thermiquement (liège) afin de minimiser les pertes thermiques (Figure 1). L'objectif final est d'envisager un récipient en acier inoxydable à l'échelle du mètre. Plus le volume de xylitol surfondu est grand, plus la probabilité de nucléation hétérogène et l'inertie thermique devraient être importantes favorisant la décharge d'énergie. Pour vérifier si un volume plus grand favoriserait effectivement la décharge d'énergie, nous avons utilisé une cuve en acier inoxydable (récipient n°2). Ses dimensions ainsi que la colonne de xylitol surfondu en son sein sont trois fois supérieures à celle du récipient n°1 pour conserver le même rapport de forme (Figure 1a). Dans toutes les séries d'expériences, les deux récipients contiennent une colonne de xylitol de 6 cm pour le premier et 18 cm pour le second. Ce rapport de forme (H/D) permet l'activation et la cristallisation de l'intégralité du xylitol surfondu dans les conditions opératoires utilisées.

Les caractéristiques des deux récipients utilisés sont rassemblées dans le Tableau 2 et schématisés sur la Figure 1a.

Récipient n°	Matériau	Volume (dm^3)	Diamètre D (cm)	Hauteur (cm)	Hauteur de xylitol surfondu H (cm)	Rapport de forme H/D (-)
1	Bécher en verre	0,60	8,50	10,5	6	0,7
2	Cuve en acier inoxydable 316 L	16,1	25,5	31,5	18	0,7

Tableau 2 : *Caractéristiques des 2 récipients utilisés et hauteurs respectives de xylitol surfondu.*

Dans le cas du récipient n°1, seuls deux thermocouples ont été utilisés pour enregistrer la température du xylitol, l'un situé près de la paroi du bécher et à proximité de l'injection d'air et l'autre, du côté opposé (Figure 1b). Un troisième thermocouple a été ajouté et placé entre les deux autres dans le récipient n°2 (Figure 1c).

3. Faisabilité

Différentes techniques pour activer la cristallisation du xylitol surfondu ont été investiguées : l'ensemencement du liquide surfondu avec des cristaux du même produit, l'utilisation d'ultrasons, l'agitation mécanique et le bullage avec de l'air. Les deux premières ont des effets trop localisés et ne seraient pas efficaces à l'échelle du système de stockage. L'agitation mécanique est efficace mais trop intrusive.

En revanche, le bullage s'est avéré être une solution simple, efficace, peu intrusive, peu coûteuse et prometteuse. Comme le montre la Figure 2, cette technique permet de cristalliser l'intégralité du xylitol contenu dans le récipient n°1.

Dûment contrôlé, le bullage permettrait de décharger le système de stockage rapidement et au moment voulu. En effet, il serait capable d'induire la nucléation rapidement et dans la totalité de la colonne de xylitol surfondu, compensant ainsi la faible vitesse de croissance de la phase cristalline. L'étude de faisabilité du bullage pour l'activation de la décharge d'énergie dans un système de stockage d'énergie thermique saisonnier avec du xylitol pour matériau à changement de phase a récemment été effectuée [5].

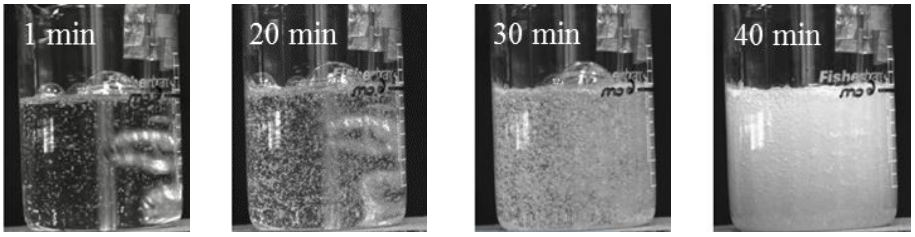


Figure 2. *Images de la cristallisation du xylitol activée grâce à l'injection de bulles d'air dans le récipient n°1 à différents instants dans les conditions opératoires suivantes : débit d'air = 80 L/h; température initiale T_0=62°C, degré de surfusion ΔT=29°C.*

4. Analyse des performances thermiques

4.1. Critères de performance investigués

Avant d'envisager le lancement d'une campagne d'essais à grande échelle, la faisabilité du changement d'échelle (passage de l'échelle du laboratoire à celle du prototype d'un système) doit être évaluée. Pour ce faire, une analyse paramétrique préliminaire consistant en 4 séries d'expériences a été menée. Cette analyse vise à caractériser l'influence de paramètres de fonctionnement du dispositif de stockage dont la décharge est activée par bullage sur 3 critères de performance représentatifs du rendement de la décharge d'énergie : les temps de latence, le temps de recalescence et la température maximale atteinte.

Il a été montré dans [5,6] que la réponse thermique du xylitol surfondu passe par *trois phases différentes* (Figure 3) durant lesquelles **3 critères de performances** sont étudiés :

- La *phase de latence* commence dès que l'air est injecté dans le xylitol surfondu et s'arrête lorsqu'il commence à cristalliser. Le **temps de latence** fait référence à la durée de la phase de latence. Ce paramètre clé permet d'étudier la durée entre l'activation du bullage et celle de la décharge d'énergie.
- La *phase de recalescence* correspond à la période de cristallisation du xylitol surfondu. Le **temps de recalescence** se réfère à la durée de la phase de recalescence. Pendant cette dernière, la chaleur est libérée à l'interface solide-liquide faisant monter

la température du xylitol surfondu. La température d'activation est la température à laquelle le xylitol commence à cristalliser et un des paramètres de fonctionnement étudié. Nous considérons que la phase de recalescence se termine lorsque le xylitol atteint la **température maximale**. Ces deux derniers paramètres sont essentiels pour l'application visée car ils permettent d'évaluer la durée de la décharge d'énergie et sa puissance délivrée au système.

- La *phase finale* correspond à la partie pendant laquelle la cristallisation est entraînée par l'extraction de chaleur due aux échanges thermiques entre l'air et le liquide surfondu (convection générée par l'injection d'air) faisant diminuer la température du xylitol. Par conséquent, la température maximale observée est inférieure à celle de fusion du xylitol qui continue de cristalliser au-delà de ce point.

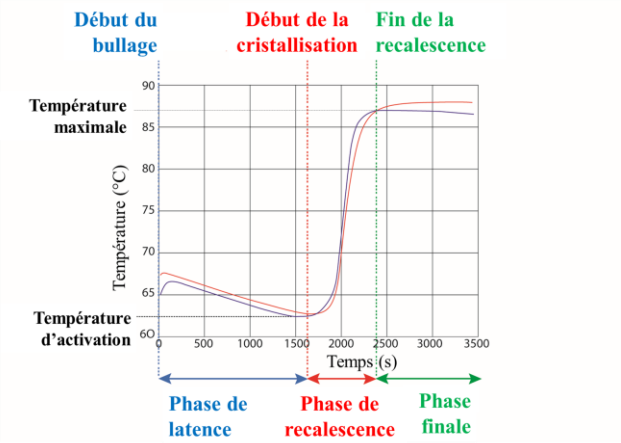


Figure 3. *Exemple de réponse thermique du xylitol surfondu observée lors du bullage (T_0=62°C, ΔT=29°C). La courbe rouge (respectivement bleue), est enregistrée grâce au thermocouple loin (respectivement proche) de l'injection d'air.*

4.2. Etude paramétrique

Trois séries d'expériences sont réalisées avec le récipient n°1 isolé thermiquement. Elles permettent l'étude de l'influence de 3 paramètres de fonctionnement (la température d'activation de la cristallisation, le débit puis la température de l'air injecté) sur les 3 critères de performances thermiques sélectionnés. Par la suite, une dernière série d'expériences est réalisée avec le récipient 2, fabriqué afin de changer d'échelle (multipliée par 3) avec un matériau souvent utilisé dans les systèmes de stockage (acier inoxydable 316L) avant d'envisager la réalisation d'un prototype à bien plus grande échelle.

Quelle que soit la série d'expériences, une fois le bullage commencé, les températures sont enregistrées à l'aide des thermocouples. Pour chaque expérience considérée, les données recueillies correspondent aux valeurs enregistrées par le thermocouple loin de l'injection d'air pour éviter les perturbations associées telles que les oscillations de fluide par exemple. Par ailleurs, un traitement automatique des données détaillé dans [6] a été mis en place pour détecter systématiquement les températures d'activation et maximale ainsi que les temps de latence et de recalescence.

Le Tableau 3 recense les 4 séries d'expériences réalisées et les conditions opératoires correspondantes.

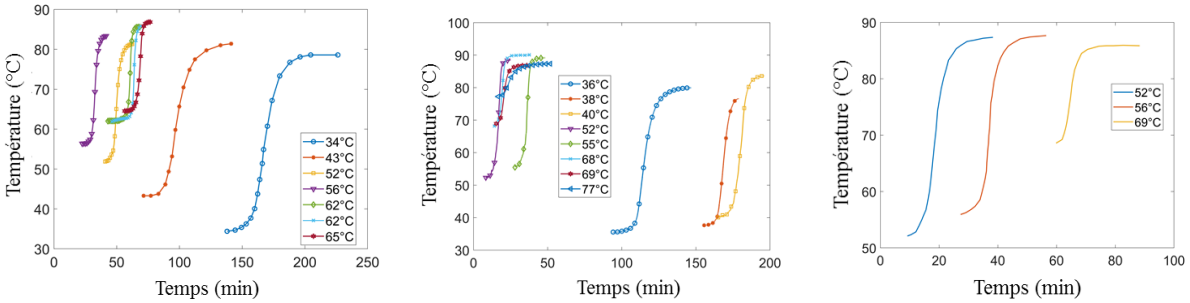
Tableau 3 : *Séries d'expériences réalisées et conditions opératoires*

Récipient n°	Nombre d'expériences réalisées	Débit d'air (L/h)	Température d'air injecté (°C)	Températures d'activation (°C)
1	7	80	25	[34 - 65]
	8	200	25	[36 - 74]
	3	80	50	[52 - 68]
2	6	80	25	[41 - 77]

4.2.1. Récipient n°1 isolé thermiquement

Les évolutions thermiques du xylitol surfondu au cours de la recalescence lors des trois séries d'expériences effectuées avec le réacteur n°1 isolé thermiquement sont illustrées sur la Figure 4.

Figure 4. *Evolution de la température du xylitol surfondu pendant la phase de recalescence des différentes expériences (une courbe par expérience) réalisées dans le récipient n°1 isolé thermiquement: a. 7 expériences avec un débit d'air injecté de 80 L/h, une température d'air injecté de 25°C et des températures d'activation allant de 34°C à 65 C, b. 8 expériences avec un débit d'air injecté de 200 L/h, une température d'air injecté de 25°C et des températures d'activation allant de de 36°C à 74°C, c. 3 expériences avec un débit d'air injecté de 80 L/h, une température d'air injecté de 50°C et des températures d'activation allant de 52°C à 68°C.*



a b c

Une première série de 7 expériences (températures d'activation allant de 34°C à 65°C) est réalisée pour étudier l'influence de la température d'activation, température à laquelle commence la décharge d'énergie (*i.e* la cristallisation, au début de la phase de recalescence) (Figure 4a). Pour un air à 25°C injecté avec un débit de 80L/h, à une température d'activation proche de la température ambiante, le temps de latence approximatif est de 2 heures. Ensuite, la recalescence dure près de 4 heures et la température maximale atteinte est proche de 80 ° C (soit 11 ° C en dessous de la température de fusion du Xylitol). Activer la cristallisation à une température proche de la température ambiante est très avantageux. Cela signifie que le stock d'énergie pourra être conservé à température ambiante sur une longue durée, ce qui limite les pertes thermiques. Ensuite, quand on aura besoin de décharger le système, il suffira d'activer le bullage sans autre dépense énergétique requise. En termes de performance de décharge, 56°C semble être la température d'activation permettant les temps de latence et de recalescence les plus bas, correspondant donc à la puissance la plus élevée et au temps de décharge le plus court. En effet, ces conditions permettent d'activer la décharge en environ 20 minutes et d'atteindre une température finale proche de celle de fusion (83 ° C) en moins de 1 heure (environ 42 min).

Une deuxième série de 8 expériences (températures d'activation allant de 36°C à 74°C) est réalisée pour étudier l'influence du débit de l'air injecté. Pour cela, de l'air à 25°C est injecté avec un débit de 200 L/h dans le récipient n°1 isolé thermiquement (Figure 4b). Le débit d'air injecté plus élevé (200L/h) raccourcit les temps de latence et de recalescence permettant également d'augmenter la puissance délivrée et de diminuer la durée de décharge. En effet, le temps de latence à une température d'activation proche de la température ambiante avec un débit d'air de 200 L/h est d'environ 1 h 30 min (il est de 2 heures pour un débit 80 L/h dans les mêmes conditions opératoires). Ensuite, la phase de recalescence dure près de 2h30 (4 heures pour un débit d'air de 80 L/h). La température maximale atteinte est similaire dans les deux cas.

Une troisième série de 3 expériences (températures d'activation allant de 52°C à 68°C) est réalisée pour étudier l'influence de la température de l'air injecté. Pour cela, de l'air à 50°C est injecté avec un débit de 80 L/h dans le récipient n°1 isolé thermiquement. L'évolution thermique du xylitol surfondu au cours de la période de recalescence est illustrée sur la Figure 4c. En comparant les 3 courbes de la Figure 4c, on constate que, plus la différence de température entre l'air injecté et le xylitol surfondu est élevée, plus les échanges thermiques sont importants. L'augmentation de la température de l'air injecté permet d'augmenter la température maximale et de raccourcir le temps de latence. Des expériences supplémentaires devraient être effectuées pour déterminer le meilleur compromis à utiliser pour la température de l'air injecté afin de limiter à la fois les pertes thermiques et le coût énergétique du chauffage de l'air.

4.2.2. Récipient n°2

La quatrième et dernière série d'expériences se compose de six expériences. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que celles de la première série d'expériences sauf que le récipient n°2 est utilisé et que les températures d'activation sont comprises entre 41°C et 77°C (Figure 5).

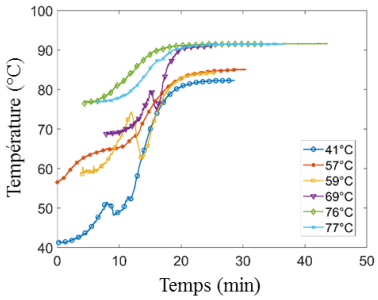


Figure 5. *Evolution de la température du xylitol surfondu pendant la phase de recalescence au cours de 6 expériences (une courbe par expérience) réalisées dans le récipient n°2 avec un débit d'air injecté de 80 L/h, une température d'air injecté de 25°C et des températures d'activation allant de 41°C à 77°C.*

La Figure 5 montre que les temps de latence et de recalescence les plus faibles sont obtenus en utilisant le récipient n°2 (temps de latence de moins de 10 minutes, de recalescence de 40 minutes pour une température d'activation à 41°C). Le fait d'agrandir les dimensions pourraient donc favoriser la décharge d'énergie. Dans le réacteur n°2, l'inertie, la masse de liquide surfondu et les bulles générées sont plus grandes générant des fluctuations sur les courbes obtenues (Figure 5). Ces derniers résultats sont donc encourageants mais ce changement d'échelle est trop petit pour que nous puissions tirer des conclusions concernant un prototype.

5. Conclusion

Cette étude vise à identifier une technique capable d'activer la décharge d'énergie d'un système de stockage saisonnier d'énergie thermique intégrant du xylitol surfondu et de fournir des puissances suffisantes pour une application aux bâtiments.

Une fois la faisabilité de l'activation par bullage montrée, une analyse paramétrique a été effectuée. Cette dernière consiste en 4 séries d'expériences permettant d'étudier l'influence de la température d'activation, du débit et de la température de l'air injecté sur 3 critères de performance représentatifs du rendement de la décharge d'énergie : les temps de latence, le temps de recalescence et la température maximale atteinte.

Le débit et la température de l'air injecté dans le xylitol surfondu ont un impact sur les performances thermiques du dispositif (notamment sur les temps de latence et recalescence). Enfin, le bullage a permis la décharge d'un récipient de 16,1 dm^3 contenant une colonne de 18 cm de xylitol surfondu à 41°C (16°C au-dessus de la température ambiante, degré de surfusion de 50°C) en moins d'une heure. De plus, la décharge d'énergie a commencé seulement quelques minutes après le début du bullage.

Même si ces résultats sont encourageants, une analyse plus approfondie et systématique de chaque paramètre clé étudié devrait être effectuée en vue de la réalisation du prototype.

Références

[1] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications", Applied Thermal Engineering, 23, 251-283, 2003.

[2] A. Abhat, "Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials", Solar Energy, 30, 313-332, 1983.

[3] M. Kenisarin, K. Mahkamov, "Solar energy storage using phase change materials", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1913-1965, 2007.

[4] E. Palomo del Barrio, A. Godin, M. Duquesne, J. Daranlot, J. Jolly, W. Alshaer, T. Kouadio, A. Sommier, Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 159 (2017), 560–569.

[5] M. Duquesne, E. Palomo del Barrio, A. Godin, Nucleation Triggering of Highly Undercooled Xylitol Using an Air Lift Reactor for Seasonal Thermal Energy Storage, *Applied Sciences* 9(2) (2019), 267-277.

[6] A. Godin, M. Duquesne, E. Palomo del Barrio, F. Achchaq F., P. Monneyron, Bubble agitation as a new low intrusive method to crystallize glass-forming materials, *Energy Procedia*, 139 (2017), 352-357.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS, ERDF et la Région Nouvelle Aquitaine pour le financement des Projets SUDOKET (Interreg Sudoe Programme *via* ERDF), BioMCP (Project Région Nouvelle Aquitaine -2017-1R10209-13023) et PHASE-IR (IEA CNRS). Les auteurs remercient également 25 IMAGES COMMUNICATION (https://www.25-images.com/).