



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de cristallisation du Xylitol en milieu fondu agité : application au stockage thermique par Matériau à Changement de Phase

Louis Piquard

► **To cite this version:**

Louis Piquard. Etude des mécanismes de cristallisation du Xylitol en milieu fondu agité : application au stockage thermique par Matériau à Changement de Phase. Génie des procédés. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSE1035 . tel-04009073

**HAL Id: tel-04009073**

**<https://theses.hal.science/tel-04009073>**

Submitted on 28 Feb 2023

**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.



N° d'ordre NNT :  
2022LYSE1035

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Spécialité de doctorat : Génie des Procédés**

Soutenue publiquement le 21/03/2022, par :  
**Louis Piquard**

---

# **Etude des mécanismes de cristallisation du Xylitol en milieu fondu agité : application au stockage thermique par Matériau à Changement de Phase**

---

Devant le jury composé de :

Bédécarrats, Jean-Pierre, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Président

Duquesne, Marie, Maître de conférences à INP Bordeaux ENSCBP, Rapporteuse

Veesler, Stéphane, Directeur de recherche CINA-M – CNRS, Rapporteur

Cogne, Claudia, Maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Examinatrice

Palomo del Barrio, Elena, Ikerbasque professor, Examinatrice

Mangin, Denis, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Directeur de thèse

Bentivoglio, Fabrice, Ingénieur de recherche CEA – LITEN, Co-directeur de thèse

Gagnière, Emilie, Maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Co-directrice de thèse

Largiller, Grégory, Ingénieur de recherche CEA – LITEN, Co-encadrant et invité

## Résumé

Le **stockage thermique** est une brique essentielle de la flexibilité des réseaux de chaleur urbains et permet, lorsqu'il est décentralisé, de lisser les appels de puissance sur le réseau. Le **Xylitol** est un **Matériau à Changement de Phase** de la famille des Alcools de Sucre très prometteur pour une telle application mais il pose des problèmes importants de **surfusion** et de **croissance cristalline**, rendant impossible la restitution de la chaleur latente stockée sans activation externe. Des travaux précédents ont permis de montrer que l'ajout d'un système de **bullage** en fond de cuve permettait d'amorcer efficacement la cristallisation du Xylitol. Le but de ce travail de thèse est alors de mieux **comprendre** ces mécanismes de nucléation et de croissance, de les **modéliser** et d'**améliorer** les procédés existants.

Une **approche multi-échelle** a été mise en place. A l'échelle du matériau, il a été montré qu'il était impossible d'amorcer la nucléation primaire du Xylitol dans des temps raisonnables pour l'application envisagée. L'étude expérimentale de petits cristalliseurs a ensuite montré que le **couplage de l'agitation et de l'ensemencement** permet un amorçage rapide et reproductible de la cristallisation du Xylitol surfondu, notamment par **nucléation secondaire surfacique**, un mécanisme thermiquement activé. Une étude paramétrique détaillée de cette nucléation secondaire a permis de proposer des **premiers modèles cinétiques** de cristallisation. Enfin, l'optimisation d'une technique d'amorçage de la cristallisation par bullage et ensemencement à l'échelle du **démonstrateur (42 kWh)** a permis de complètement supprimer la surfusion apparente du Xylitol sur la température de l'eau en sortie du module.

Mots clés : Stockage Thermique, Matériau à Changement de Phase, Alcools de Sucre, surfusion, cristallisation, bullage, nucléation secondaire.

## Abstract

**Heat storage** is a key component of the flexibility of urban heating networks. In particular, decentralized systems allow to smooth the peak load of the network. **Xylitol**, a **Sugar Alcohol**, is a promising **Phase Change Material** for such an application. However, it has a high and persistent **supercooling** and a low **crystal growth rate** which inhibits its crystallization. An external activation is then required to trigger the crystallization and recover the stored latent heat. Previous works showed that integrating a **bubbling** stirring device at the bottom of the tank allows to trigger efficiently the crystallization. This PhD work aims to provide a better **understanding** of the nucleation and growth mechanisms involved, to **model** them and to **improve** the existing process.

A **multi-scale approach** was adopted. Characterization of the material led to the conclusion that it is likely impossible to trigger Xylitol primary nucleation in reasonable time scales for the studied application. Then, an experimental campaign on small crystallizers showed that **coupling bubbling and seeding** allows to get fast and reproducible crystallizations of the supercooled melt, thanks to an intense formation of nuclei by **surface secondary nucleation**, a thermally activated mechanism. After a detailed parametric study of this mechanism, first crystallization **kinetic models** were proposed. Finally, the crystallization triggering technique was optimized in a shell and tubes latent heat storage **prototype (42 kWh)**: Xylitol supercooling effects on the water outlet temperature of the module were completely removed.

Keywords: Heat Storage, Phase Change Material, Sugar Alcohols, Supercooling, Crystallization, Bubbling, Secondary Nucleation.

## Table des matières

Résumé .....	ii
Abstract.....	ii
Table des matières .....	ii
Liste des Figures .....	viii
Liste des Tableaux .....	xvi
Nomenclature .....	xviii
Alphabet latin .....	xviii
Alphabet grec .....	xx
Indices et exposants .....	xxii
Sigles.....	xxiii
<b>Chapitre 1 : Introduction .....</b>	<b>1</b>
1 Les réseaux de chaleur urbains.....	1
1.1 Présentation générale.....	1
1.2 Les unités de production .....	3
1.3 Le système de distribution .....	4
1.4 Une consommation intermittente.....	5
2 Le stockage thermique.....	6
2.1 Intégration d'un stockage thermique sur un réseau de chaleur .....	6
2.2 Les technologies de stockage thermique .....	9
2.3 Les technologies d'échangeur pour un stockage par MCP .....	12
3 Choix du Matériau à Changement de Phase.....	13
3.1 Les familles de MCP pour une application en sous-station de réseau de chaleur .....	14
3.2 Surfusion d'un MCP.....	17
3.3 Présentation détaillée des Alcools de Sucre.....	19
4 Problématique de la thèse.....	26
<b>Chapitre 2 : Etat de l'art – la cristallisation du Xylitol .....</b>	<b>28</b>



## Table des Matières

1	Surfusion et nucléation primaire .....	28
1.1	<i>Notion de germe critique</i> .....	28
1.2	<i>Le taux de nucléation primaire homogène</i> .....	29
1.3	<i>Cas des Alcools de Sucre</i> .....	32
2	Les autres mécanismes de nucléation .....	34
2.1	<i>La nucléation primaire hétérogène</i> .....	35
2.2	<i>La nucléation secondaire</i> .....	37
2.3	<i>Comparaison des différents mécanismes de nucléation</i> .....	39
3	Croissance cristalline .....	40
3.1	<i>Le taux de croissance cristalline G</i> .....	40
3.2	<i>Faciès en croissance</i> .....	43
3.3	<i>Ajout d'un additif</i> .....	45
4	Cinétique globale .....	45
4.1	<i>Modélisation de la cristallisation des MCP avec des problèmes de surfusion</i> .....	45
4.2	<i>La théorie de Kolmogoroff</i> .....	47
4.3	<i>Cinétiques classiques de cristallisation</i> .....	49
4.4	<i>Notion de temps d'induction</i> .....	50
5	Techniques de rupture de surfusion d'un MCP .....	51
5.1	<i>L'ensemencement</i> .....	52
5.2	<i>Utilisation de précurseurs comme sites de nucléation primaire hétérogène</i> .....	53
5.3	<i>La voie électrique</i> .....	53
5.4	<i>Utilisation d'ultrasons</i> .....	54
5.5	<i>Agitation</i> .....	54
6	Bilan .....	58
	<b>Chapitre 3 : Caractérisation et étude de la nucléation primaire du Xylitol</b> .....	<b>59</b>
1	Caractérisation du MCP .....	59
1.1	<i>Propriétés thermodynamiques</i> .....	59
1.2	<i>Viscosité et surfusion</i> .....	61

1.3	<i>Granulométrie de la poudre de Xylitol</i> .....	63
2	Etude des mécanismes de nucléation du Xylitol en surfusion .....	67
2.1	<i>Forcer la nucléation primaire par cisaillement</i> .....	67
2.2	<i>Forcer la nucléation primaire par agitation</i> .....	68
2.3	<i>Discussion sur les mécanismes de nucléation du Xylitol</i> .....	69
<b>Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol</b> .....		<b>72</b>
1	Rupture de surfusion par agitation et ensemencement .....	72
1.1	<i>Dispositifs expérimentaux</i> .....	72
1.2	<i>Protocole de l'étude préliminaire</i> .....	75
1.3	<i>Résultats : intérêt de l'ensemencement</i> .....	76
1.4	<i>Discussion : ensemencement et reproductibilité</i> .....	78
2	Etude paramétrique des temps d'induction .....	79
2.1	<i>Dispositifs expérimentaux</i> .....	79
2.2	<i>Calculs et incertitudes de mesures</i> .....	80
2.3	<i>Résultats : temps d'induction</i> .....	82
2.4	<i>Discussion : une nucléation secondaire surfacique intense</i> .....	83
3	Etude de cristallisations complètes .....	84
3.1	<i>Plan expérimental</i> .....	84
3.2	<i>Résultats : analyse de cristallisation complète</i> .....	86
3.3	<i>Discussion : choix du paramètre de sortie et pertes thermiques</i> .....	88
4	Etude des vitesses de recalescence .....	89
4.1	<i>Méthode de calcul</i> .....	89
4.2	<i>Résultats : influence de l'agitation</i> .....	90
5	Etude de l'influence de la semence .....	92
5.1	<i>Confection des différentes semences</i> .....	92
5.2	<i>Sur le temps d'induction</i> .....	93
5.3	<i>Sur la vitesse de recalescence</i> .....	95
6	Bilan .....	97

## Table des Matières

Chapitre 5 : Modélisation de la cristallisation du Xylitol.....	99
1 Approche simplifiée basée sur une loi cinétique de nucléation primaire.....	99
1.1 Formulation du taux de nucléation en fonction du temps d'induction.....	99
1.2 Calcul des taux de nucléation expérimentaux.....	103
1.3 Modélisation à partir des équations de la nucléation primaire.....	105
2 Proposition de modèle pour la nucléation secondaire.....	108
2.1 Modèle pour le taux de nucléation secondaire surfacique.....	108
2.2 Adaptation des équations de Schneider.....	108
2.3 Application à la modélisation de la période d'induction.....	110
2.4 Etude de la sensibilité du modèle et application aux temps d'induction.....	111
3 Application à la modélisation des vitesses de recalescence.....	115
3.1 Hypothèse adiabatique.....	115
3.2 Résolution et étude de sensibilité.....	116
3.3 Etude des différents débits de bullage.....	121
3.4 Un modèle trop rapide.....	124
4 Bilan.....	129
Chapitre 6 : Etude expérimentale du démonstrateur MASTIN.....	130
1 Présentation du démonstrateur MASTIN.....	130
1.1 Un stockage type tubes et calandre.....	130
1.2 Capacité de stockage de 42 kWh.....	133
1.3 Dispositif de bullage et d'ensemencement.....	134
1.4 Thermocouples.....	138
2 Etude préliminaire – intérêt du bullage et de l'ensemencement.....	143
2.1 Protocole expérimental d'un cycle charge décharge.....	143
2.2 Représentation des températures du MCP par interpolation.....	144
2.3 Résultats charge.....	145
2.4 Résultats décharge.....	148
3 Optimisation de la méthode d'ensemencement.....	154

3.1	<i>Influence de la température d'ensemencement</i> .....	154
3.2	<i>Influence de la méthode d'ensemencement</i> .....	158
4	Optimisation de la méthode de bullage .....	160
4.1	<i>Influence du débit de bullage</i> .....	160
4.2	<i>Influence du nombre de points d'injection</i> .....	166
5	Conclusion sur l'étude du démonstrateur .....	170
	<b>Chapitre 7 : Conclusion et perspectives</b> .....	<b>172</b>
1	Conclusion .....	172
2	Perspectives .....	173
	<b>Annexe A : Croissance par germination bidimensionnelle</b> .....	<b>175</b>
	<b>Annexe B : Equation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre de degré 3</b> .....	<b>177</b>
	<b>Annexe C : Schéma constructeur du module MASTIN</b> .....	<b>179</b>
	<b>Annexe D : Liste des thermocouples du module MASTIN</b> .....	<b>181</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>186</b>

## Liste des Figures

Figure 1-1 : Consommation totale d'énergie finale, par utilisation finale d'énergie en 2018, à gauche, et part des sources d'énergie dans la consommation finale totale d'énergie pour le chauffage et le refroidissement en 2019 (à droite) Source : IEA 2020a, 2020b [1] .....	1
Figure 1-2 : Schéma de principe du réseau de chaleur [4].....	2
Figure 1-3 : Répartition régionale de la livraison annuelle de chaleur des réseaux [6].....	3
Figure 1-4 : Mix énergétique sur les réseaux de chaleur français (en énergie entrante) [6].....	3
Figure 1-5 : Evolution des productions d'énergie verte (EnR&R) depuis 2005 [6].....	4
Figure 1-6 : Les générations de réseaux de chaleur et la baisse des niveaux de température [6] .....	5
Figure 1-7 : Répartition des CAPEX des réseaux de chaleur selon les maillons de la chaîne de valeurs [4] .....	5
Figure 1-8 : Courbes de demande en chaleur typiques de l'hémisphère Nord [8] .....	6
Figure 1-9 : Schéma d'un réseau en excès de production de chaleur [9] .....	7
Figure 1-10 : Schéma d'un réseau en excès de consommation de chaleur [9].....	7
Figure 1-11 : Schéma synoptique des cas d'application du stockage thermique sur un réseau de chaleur [3].....	8
Figure 1-12 : Classification des Matériaux à Changement de Phase [27] .....	14
Figure 1-13 : Familles de MCP utilisables représentées en fonction de leur enthalpie et température de fusion [30].....	14
Figure 1-14 : La nucléation, ou germination, correspond à l'apparition des premiers germes cristallins [37].....	17
Figure 1-15 : La croissance cristalline est liée à l'intégration de particules de la phase liquide sur le cristal en croissance [37] .....	18
Figure 1-16 : Cinétiques de cristallisation pour des MCP avec des problèmes de surfusion et de vitesse de croissance cristalline [40] $T_F$ : température de fusion ; S : rupture de surfusion .....	19
Figure 1-17 : Température de fusion des AS en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée [33] LM = Linear Mono-saccharide ; CM = Cyclic Mono-saccharide RM = Ramified Mono-saccharide ; D = Di-saccharide .....	20
Figure 1-18 : Erythritol $C_4H_{10}O_4$ [44] .....	21
Figure 1-19 : Cycle fusion solidification de l'Erythritol en DSC avec une rampe de $5^{\circ}C.min^{-1}$ [44].....	21
Figure 1-20 : Xylitol $C_5H_{12}O_5$ [44] .....	22

Figure 1-21 : Cycle fusion refroidissement du Xylitol en DSC avec une rampe de 5°C.min <sup>-1</sup> [44].....	23
Figure 1-22 : D-sorbitol (à gauche) et L-sorbitol (à droite) C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> [44] .....	23
Figure 1-23 : Cycle fusion refroidissement du D-sorbitol en DSC avec une rampe de 5°C.min <sup>-1</sup> [44]...	24
Figure 1-24 : Diagramme de phase du mélange Erythritol Xylitol – points expérimentaux et modèle [43] .....	24
Figure 1-25 : Température et enthalpie de fusion des AS étudiés par Shao et al. en comparaison à d'autres MCP [44].....	25
Figure 1-26 : Taux de croissance cristalline du Xylitol pur et de l'eutectique Xylitol/Erythritol [43]....	26
Figure 1-27 : Cristallisation du Xylitol par bullage (débit d'air 80 L.h <sup>-1</sup> et surfusion de 45°C) [51].....	27
Figure 2-1 : Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [74] .....	29
Figure 2-2 : Variation du taux de nucléation primaire J <sub>p</sub> (nb.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) en fonction de la température T <sub>F</sub> : température de fusion ; T* : température seuil de rupture de surfusion.....	31
Figure 2-3 : Influence d'une forte viscosité sur le taux de nucléation .....	32
Figure 2-4 : Limite pour le taux de nucléation du Xylitol et estimation du taux de nucléation primaire [78].....	33
Figure 2-5 : Viscosité en fonction de la température pour le Xylitol (a) et l'Erythritol (b) [80].....	33
Figure 2-6 : Les différents mécanismes de la nucléation .....	35
Figure 2-7 : Apparition d'un germe solide sur un substrat. Le nucleus est stabilisé par l'équilibre des énergies de surface entre le substrat, le germe et le liquide surfondu [74] .....	35
Figure 2-8 : Ratio f $\theta$ entre les enthalpies libres du germe critique issu d'une nucléation primaire homogène et hétérogène en fonction de l'angle de contact $\theta$ [82] .....	36
Figure 2-9 : Observations au microscope de la désagrégation des cristaux parents utilisés pour l'ensemencement à une température de 90°C et avec un taux de cisaillement de 20 s <sup>-1</sup> [63]. Les images A et B sont séparées de 4 secondes. Les images B et C de 6 secondes. ....	39
Figure 2-10 : Limite de zone métastable des mécanismes de nucléation en solution [76] .....	40
Figure 2-11 : Croissance dendritique dans du succinonitrile pur surfondu [87].....	41
Figure 2-12 : Taux de croissance cristalline du Xylitol mesuré à partir de l'observation en caméra optique d'une fine couche de liquide surfondu et modélisé [67] .....	43
Figure 2-13 : Représentation schématique d'un cristal présentant des faces planes F, en escaliers S ou en crans K [76] .....	44
Figure 2-14 : Images optiques de la croissance du Xylitol à 80°C (images a et b) et à 35°C (images c et d). L'échelle est de 200 $\mu$ m pour les 4 images [52] .....	44

## Liste des Figures

Figure 2-15 : Solidification du gallium, modèle et résultats expérimentaux. A gauche, MCP proche de la paroi servant à l'échange thermique. A droite, MCP au cœur du matériau [93] .....	46
Figure 2-16 : Expérience de suivi de cristallisation isotherme de polypropylène en microscopie optique par mesure de l'intensité lumineuse transmise (la variation du taux de cristallinité est supposée proportionnelle à la variation d'intensité transmise) et suivi de la croissance des sphérolites [106] .....	50
Figure 2-17 : Mécanisme de rupture de surfusion des chaufferettes de montagne [113] (a) Exemples de chaufferettes (b) Disque flexible classiquement utilisé (c) Autre dispositif possible .....	52
Figure 2-18 : Influence de l'agitation sur la nucléation [39] .....	55
Figure 2-19 : Observation microscopique en lumière polarisée d'un échantillon de polypropylène isotactique après solidification. Coupe parallèle à la direction de l'écoulement [97] .....	56
Figure 2-20 : Rupture de surfusion du Xylitol surfondu par agitation mécanique [51] .....	58
Figure 3-1 : Courbes DSC de l'échantillon de Xylitol pur (326 mg) et de l'échantillon dégradé, après soustraction du blanc correspondant à la participation de l'équipement. Rampe de chauffe et de refroidissement : $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ $T_F = 93^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta H_F = 238 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ; $C_{p\text{-liq}} = 2,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; $C_{p\text{-sol}} = 1,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 60	
Figure 3-2 : Echantillon de Xylitol dégradé, en fin de campagne expérimentale .....	61
Figure 3-3 : Rhéomètre plan-plan MCR300 utilisé dans cette étude .....	62
Figure 3-4 : Viscosité du Xylitol en fonction de sa température, mesures, modèle et résultats de la littérature. Taux de cisaillement : $100 \text{ s}^{-1}$ ; vitesse de refroidissement : $-0.708^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	62
Figure 3-5 : Image de la poudre de Xylitol obtenue en microscope optique Infinite Focus (à gauche) et photographie en microscope optique (à droite) .....	64
Figure 3-6 : Aspect Ratio des particules de Xylitol en pourcentage en nombre et filtre choisi pour le traitement des données. Pas utilisé pour la distribution : 0,01 .....	64
Figure 3-7 : Distributions en masse des tailles de particules mesurées. Pas utilisé pour la distribution : $11 \mu\text{m}$ .....	65
Figure 3-8 : Distribution des tailles de particules en nombre et fréquence cumulée (à gauche) et zoom sur les particules de grosse taille (à droite) Pas utilisé pour la distribution : $0,05 \mu\text{m}$ pour la courbe de gauche et $11 \mu\text{m}$ pour la courbe de droite .....	66
Figure 3-9 : Etude de la faisabilité de rupture de surfusion du Xylitol par cisaillement. Taux de cisaillement : $50 \text{ s}^{-1}$ .....	68
Figure 3-10 : Bêcher hermétiquement fermé contenant un barreau d'agitation magnétique et rempli de 20 mL de Xylitol utilisé pour étudier la nucléation primaire du Xylitol surfondu sous agitation Après deux semaines sans cristallisation, un thermocouple est plongé dans le MCP : $70^{\circ}\text{C}$ .....	69
Figure 3-11 : Formation massive de germes observée dans le bêcher par barreau magnétique en l'absence de couvercle après 2 minutes d'agitation .....	70

Figure 3-12 : Ensemencement involontaire sur la surface libre de l'échantillon de Xylitol après 10 heures d'exposition à l'atmosphère du laboratoire .....	70
Figure 4-1 : Schéma du cristalliseur double-parois avec agitation par bullage : 9 thermocouples sont plongés à différentes positions dans le MCP (400 mL). Les thermocouples sont annotés selon leur hauteur de 1 à 3 et de leur position : Extérieur (E), Intérieur (I) et Rotation (R) .....	73
Figure 4-2 : Photo et schéma du cristalliseur double-parois en verre avec agitation mécanique (hélice) .....	73
Figure 4-3 : Décharges thermiques, avec ou sans ensemencement, pour une agitation mécanique. Vitesse de rotation : 150 rpm ; température du bain thermique : 70°C .....	77
Figure 4-4 : Décharges thermiques, avec ou sans ensemencement, pour une agitation par bullage. Débit de bullage : 1 L/min ; température du bain thermique : 70°C.....	77
Figure 4-5 : Réponses des neuf thermocouples plongés dans le MCP lors d'une décharge thermique avec agitation par bullage pour une température d'ensemencement de 75°C et un débit d'azote de 1L/min.....	80
Figure 4-6 : Etude des temps d'induction de chaque thermocouple pour l'agitation par bullage. Le temps d'induction dépend de la position du thermocouple .....	81
Figure 4-7 : Etude paramétrique du temps d'induction pour deux types d'agitation .....	83
Figure 4-8 : Suivi en température de 5 thermocouples pour une cristallisation complète par bullage (1 L/min) et ensemencement (20 mg). $T_F$ : température de fusion du Xylitol (93°C).....	85
Figure 4-9 : Paramètres de sortie étudiés dans cette étude, pour une décharge à 1 L/min et une température d'ensemencement de 75°C .....	87
Figure 4-10 : Température au cœur du MCP lors d'une décharge avec agitation par bullage pour différents débits de gaz et deux températures d'ensemencement $T_F = 93^\circ\text{C}$ : température de fusion du Xylitol .....	87
Figure 4-11 : Dérivée au cours du temps de la température dans le MCP lors d'une décharge complète avec agitation par bullage pour différents débits et deux températures d'ensemencement .....	88
Figure 4-12 : Température du ciel de gaz au cours de cristallisations complètes pour différents débits de bullage et un ensemencement à 75°C.....	89
Figure 4-13 : Etude paramétrique de la vitesse de recalescence en fonction de la température d'ensemencement et du débit de bullage.....	91
Figure 4-14 : Etude paramétrique du temps et de la température de recalescence en fonction de la température d'ensemencement et du débit de bullage .....	91
Figure 4-15 : A gauche, image microscope d'une demi-sphère cristallisée de Xylitol utilisée pour l'ensemencement d'environ 20 mg et 2 mm de diamètre. A droite, schéma modifié du cristalliseur par agitation par bullage intégrant une tige d'ensemencement « fixé » .....	93
Figure 4-16 : Influence du choix de semence sur les temps d'induction pour un cristalliseur avec agitation par bullage (à gauche) et pour un cristalliseur avec agitation mécanique (à droite) ....	94



## Liste des Figures

Figure 4-17 : Etude des cristallisations complètes pour différents types de semence avec un bullage à 1 L/min pour deux températures d'ensemencement, à 75°C à gauche et 85°C à droite .....	95
Figure 4-18 : Etude des vitesses de recalescence pour différents débits de bullage, différentes températures d'ensemencement et les différents types de semence utilisés (pour des décharges à 1 L/min).....	96
Figure 4-19 : Etude des temps et températures de recalescence pour différents débits de bullage et les différents types de semence utilisé (avec un bullage à 1 L/min) .....	97
Figure 5-1 : Méthode d'évaluation du seuil de détection $\Delta T_d$ par prolongement de la rampe de refroidissement (à gauche) et zoom sur la période d'induction (à droite). La correction est représentée en rouge par rapport à la méthode adiabatique en noir.....	101
Figure 5-2 : Taux de transformation critique obtenus après correction pour chaque essai dans les 2 cristallisoirs en fonction de la température d'ensemencement et de la puissance d'agitation	102
Figure 5-3 : Modèle du taux de croissance recalibré sur les valeurs expérimentales de Zhang et al. [52]. $R^2 = 0.9866$ .....	103
Figure 5-4 : Etude paramétrique du taux de nucléation secondaire pour les deux méthodes d'agitation .....	104
Figure 5-5 : Modélisation du taux de nucléation secondaire surfacique – calibrage des paramètres expérimentaux.....	106
Figure 5-6 : Modélisation du taux de nucléation secondaire surfacique – comparaison aux valeurs expérimentales .....	107
Figure 5-7 : Etude de sensibilité du modèle de taux de transformation en fonction de différentes valeurs du taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface $j_s$ en $m^{-5}.s^{-1}$ . Semence composée des « grosses » et des « fines » particules. A droite, zoom sur la période d'induction .....	112
Figure 5-8 : Temps d'induction réels et modélisés uniquement par croissance de la semence injectée dans le cristallisoir avec agitation par bullage.....	113
Figure 5-9 : Evolution du taux de cristallisation pour une transformation isotherme avec ou sans nucléation secondaire surfacique pour différentes conditions initiales. Exposant g,f : semence formée des « grosses » et des « fines » particules ; exposant g : semence formée uniquement de « grosses » particules ; exposant 315 : semence formée de particules de $r = 315 \mu m$ ; pas d'indice : avec nucléation secondaire ; indice SEM : sans nucléation secondaire Température d'ensemencement : 75°C. Taux de nucléation secondaire : $j_s = 10^8 m^{-5}.s^{-1}$ .....	114
Figure 5-10 : Ecart de température sur l'huile silicone entre la sortie et l'entrée pour des décharges avec ensemencement à 75°C et pour différents débits de bullage.....	116
Figure 5-11 : Etude de sensibilité du modèle de cristallisation adiabatique en fonction des paramètres de nucléation secondaire surfacique. Pour les courbes du haut, $B_s$ est fixé à $10^4 K^3$ . Pour les courbes du bas, $k_s$ est fixé à $10^9 Pa.m^{-5}$ .....	118
Figure 5-12 : Modélisation de la vitesse de recalescence pour différentes tailles de particules injectées lors de l'ensemencement et comparaison aux résultats expérimentaux .....	119

Figure 5-13 : Etude des modèles de cristallisation adiabatique obtenus pour différentes tailles de particules injectées lors de l'ensemencement pour la zone activée de la nucléation secondaire surfacique. Température d'ensemencement : 70°C.....	120
Figure 5-14 : Etude des modèles de cristallisation adiabatique obtenus pour différentes tailles de particules injectées lors de l'ensemencement pour la zone non-activée de la nucléation secondaire surfacique. Température d'ensemencement : 85°C.....	121
Figure 5-15 : Modélisation des vitesses de recalescence pour les différents débits de bullage étudiés .....	122
Figure 5-16 : Modélisation du taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface en croissance pour différents débits de bullage .....	123
Figure 5-17 : Ecart de temps entre le modèle de cristallisation adiabatique et les résultats expérimentaux pour le temps d'induction (à gauche) et le temps de recalescence (à droite) .	125
Figure 5-18 : Correction $\Delta t_{rec}$ à apporter au modèle pour correctement représenter la cinétique de cristallisation adiabatique et proposition de loi empirique .....	126
Figure 5-19 : Modélisation de l'évolution de la température du MCP entre l'ensemencement et la fin de la recalescence pour un débit de bullage de 1 L/min et comparaison aux résultats expérimentaux pour différentes températures d'ensemencement .....	128
Figure 5-20 : Comparaison du modèle de cristallisation adiabatique corrigé avec les résultats expérimentaux pour différentes températures d'ensemencement et les différents débits de bullage étudiés.....	128
Figure 6-1 : Photos et schéma du module de stockage MASTIN. En haut à gauche, photo du faisceau de tubes à ailettes. En bas à gauche, photo du démonstrateur calorifugé. A droite, schéma général représentant une charge du module.....	130
Figure 6-2 : Coupe longitudinale (gauche) et transversale (droite) de la calandre et de l'échangeur du module MASTIN.....	131
Figure 6-3 : Photos des inserts hydrauliques après mises en place.....	132
Figure 6-4 : Schéma de connexion et installation de la boucle hydraulique sur le démonstrateur MASTIN .....	132
Figure 6-5 : Photographie des cordons chauffants mis en place sur la paroi extérieure de la calandre .....	133
Figure 6-6 : Schéma des 4 réseaux de bullage .....	135
Figure 6-7 : Schéma et photo d'une aiguille de bullage MASTIN .....	136
Figure 6-8 : Boitier d'analyse de la sonde .....	136
Figure 6-9 : Schéma et photo du dispositif d'ensemencement par réservoir et circuit parallèle.....	137
Figure 6-10 : Nomenclature des hauteurs dans le module MASTIN .....	139

## Liste des Figures

Figure 6-11 : Nomenclature des tubes et des thermocouples. A : thermocouples « Ailettes » ; M : thermocouples « MCP » BA/MA : thermocouples « Bord ailettes » et « Milieu ailettes » .....	140
Figure 6-12 : Détail des thermocouples installés pour les hauteurs H2 et H10.....	141
Figure 6-13 : Détail des thermocouples installés pour les hauteurs H3, H5, H7 et H9 .....	141
Figure 6-14 : Détail des thermocouples installés pour les hauteurs H4 et H8.....	142
Figure 6-15 : Détail des thermocouples installés pour la hauteur H6.....	142
Figure 6-16 : Thermocouples utilisés pour l'interpolation. En rouge, les thermocouples retenus. En jaune, leur projection sur l'axe représenté .....	144
Figure 6-17 : Coupe verticale et projections des thermocouples utilisés pour l'interpolation des signaux et le suivi des gradients de température dans le module. Les projections des thermocouples sont représentées par des croix noires En pointillés : limites des ailettes pour chaque tube En train plein : parois de la calandre, tubes et inserts hydrauliques .....	145
Figure 6-18 : Température de l'eau en entrée et en sortie du module de stockage en charge Débit d'eau : 125 kg.h <sup>-1</sup> ; température source chaude : 110°C.....	146
Figure 6-19 : Evolution de la température du MCP autour du tube central pour différentes hauteurs lors d'une charge Débit d'eau : 125 kg.h <sup>-1</sup> ; température source chaude : 110°C T <sub>F</sub> = 93°C : température de fusion du Xylitol.....	146
Figure 6-20 : Cartographies des températures dans le module MASTIN pour différents instants d'une charge Débit d'eau : 125 kg.h <sup>-1</sup> .....	147
Figure 6-21 : Evolution de l'énergie stockée dans le module MASTIN au cours d'une charge (en kWh) Débit d'eau : 125 kg.h <sup>-1</sup> .....	148
Figure 6-22 : Température de l'eau en sortie du module de stockage pour différentes décharges, avec ou sans ensemencement et bullage Débit d'eau : 125 kg.h <sup>-1</sup> ; T <sub>F</sub> : température de fusion du Xylitol .....	149
Figure 6-23 : Energie récupérée sur l'eau en sortie du module de stockage pour différentes décharges, avec ou sans ensemencement et bullage.....	150
Figure 6-24 : Répétabilité des protocoles d'amorçage de la cristallisation : écart type sur les températures de l'eau en sortie du module de stockage au cours du temps par protocole expérimental.....	150
Figure 6-25 : Evolution de la température du MCP autour du tube central pour différentes hauteurs et différentes techniques d'amorçage de la cristallisation du Xylitol T <sub>F</sub> = 93°C : température de fusion du Xylitol .....	152
Figure 6-26 : Cartographies des températures dans le module de stockage pour différents instants pour une décharge sans bullage ni ensemencement .....	153
Figure 6-27 : Cartographies des températures dans le module de stockage pour différents instants pour une décharge avec bullage et ensemencement simple. ....	153

Figure 6-28 : Températures de l'eau en sortie du module (à gauche) et du MCP autour du tube central (à droite) .....	155
Figure 6-29 : Temps d'induction autour du tube central en H5 dans le démonstrateur MASTIN en fonction de la température moyenne vue par le MCP pendant la période d'induction .....	156
Figure 6-30 : Cartographie des temps d'induction dans le module MASTIN pour une décharge à 125 kg.h <sup>-1</sup> , un bullage de 5 L/min et un ensemencement de 20 mg de poudre de Xylitol à 90°C ....	157
Figure 6-31 : Température de l'eau en sortie du module de stockage en décharge pour différentes méthodes d'ensemencement (à gauche) et évolution de la température côté MCP pour ces mêmes décharges (à droite) .....	159
Figure 6-32 : Température de l'eau en sortie du module de stockage en fonction du débit de bullage dans l'aiguille centrale Débit d'eau : 125 kg.h <sup>-1</sup> .....	161
Figure 6-33 : Températures côté MCP autour du tube central pour des décharges avec différents débits de bullage .....	162
Figure 6-34 : Réponses de l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP en H6 au cours d'une décharge pour différents débits de bullage .....	164
Figure 6-35 : Cartographies des températures dans le module de stockage au bout d'une heure de décharge pour différents débits de bullage .....	165
Figure 6-36 : Ecart type sur l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP au cours du temps en décharge pour différents débits de bullage .....	166
Figure 6-37 : Température de l'eau en sortie du module de stockage (à gauche) et température côté MCP (à droite) lors d'une décharge pour différentes répartitions du débit de bullage .....	167
Figure 6-38 : Cartographies des températures dans le module MASTIN au bout d'une heure de décharge pour différentes configurations de bullage .....	168
Figure 6-39 : Ecart type sur l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP au cours d'une décharge pour différentes configurations de bullage .....	169
Figure 6-40 : Evolution de la température dans les tubes pour différentes décharges.....	169
Figure A-1 : Croissance par germination bidimensionnelle [39] .....	175

## Liste des Tableaux

Tableau 1-1 : Matériaux classiquement utilisés comme MCP [15] ( $L_F$ : enthalpie volumique de fusion) .....	10
Tableau 1-2 : Tableau comparatif des différentes technologies de stockage présentées par AMORCE [9] (LT : Long Terme ; CT : Court Terme).....	12
Tableau 1-3 : Comparaison des différentes technologies présentées .....	13
Tableau 1-4 : Comparaison des MCP potentiels pour une application à $T < 100^\circ\text{C}$ .....	16
Tableau 1-5 : Comparaison des Alcools de Sucre retenus pour une application à $T < 100^\circ\text{C}$ .....	26
Tableau 2-1 : Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries de croissance [95] .....	48
Tableau 2-2 : Données cristallographiques des agents testés par F. Roget pour la rupture de surfusion du Xylitol [108].....	53
Tableau 3-1 : Valeurs expérimentales (DSC) pour la température de fusion $T_F$ et l'enthalpie de fusion $\Delta H_F$ du Xylitol .....	60
Tableau 3-2 : Coefficients obtenus pour la modélisation de la viscosité en fonction de la température .....	63
Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des paramètres importants pour l'agitation des deux cristallisoirs étudiés .....	75
Tableau 4-2 : Temps d'induction mesurés (en minutes) pour chaque cristallisoir avec ou sans ensemencement.....	78
Tableau 5-1 : Paramètres expérimentaux calibrés pour chaque cristallisoir et chaque puissance d'agitation.....	106
Tableau 5-2 : Paramètres de la nucléation secondaire surfacique obtenus après calibration du modèle sur les vitesses de recalescence mesurées dans le cristallisoir avec agitation par bullage à 1 L/min .....	120
Tableau 5-3 : Paramètres obtenus après calibration du modèle sur les vitesses de recalescence mesurées dans le cristallisoir pour les différents débits de bullage étudiés.....	122
Tableau 5-4 : Paramètres obtenus après calibration du modèle de retard $\Delta t$ sur les écart $\Delta t_{\text{rec}}$ observés entre le modèle de cristallisation adiabatique et les résultats expérimentaux .....	127
Tableau 6-1 : Tableau récapitulatif des paramètres des réseaux de bullage.....	138
Tableau 6-2 : Repérage des hauteurs dans le module MASTIN .....	139
Tableau D-1 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H0. ....	181
Tableau D-2 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H1. ....	181

Tableau D-3 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H2. ....	181
Tableau D-4 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H3. ....	182
Tableau D-5 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H4. ....	182
Tableau D-6 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H5. ....	183
Tableau D-7 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H6. ....	183
Tableau D-8 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H7. ....	183
Tableau D-9 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H8. ....	184
Tableau D-10 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H9. ....	184
Tableau D-11 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H10. ....	185
Tableau D-12 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H11. ....	185

## Nomenclature

### Alphabet latin

A	Constante expérimentale pour la nucléation primaire homogène	$[m^{-3}.s^{-1}]$
a	Constante expérimentale - terme de retard	[s]
B	Constante expérimentale pour la nucléation primaire homogène	$[K^3]$
$B_B$	Constante pour la germination bidimensionnelle	$[K^2]$
$B_S$	Constante expérimentale pour la nucléation secondaire surfacique	$[K^2]$
b	Constante expérimentale - terme de retard	[s]
$C_1$	Constante expérimentale pour le taux de croissance	$[m^{-2}]$
$C_2$	Constante expérimentale pour le taux de croissance	$[K^{-1}]$
$C_p$	Capacité calorifique massique	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
c	Constante expérimentale - terme de retard	$[K^{-1}]$
d	Diamètre de l'hélice	[m]
$d_m$	Diamètre moléculaire	[m]
$E_a$	Energie d'activation pour la viscosité	$[J.mol^{-1}]$
f	Facteur nucléation primaire hétérogène	[-]
$f_v$	Fréquence vibratoire des éléments de la phase liquide	$[s^{-1}]$
G	Taux de croissance cristalline	$[m.s^{-1}]$
g	Accélération gravitationnelle	$[m.s^{-2}]$
h	Hauteur du nucleus 2D – Annexe A	[m]
J	Taux de nucléation	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$J_{att}$	Taux de nucléation secondaire par attrition	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$J_B$	Taux de germination bidimensionnelle	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$J_p$	Taux de nucléation primaire homogène	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$J_S$	Taux de nucléation secondaire surfacique	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$j_s$	Taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface	$[m^{-5}.s^{-1}]$
$K_\eta$	Constante expérimentale pour la nucléation primaire homogène	$[N.m^{-5}]$
$K_B$	Constante pour la germination bidimensionnelle	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$K_g$	Facteur cinétique de croissance	$[m.s^{-1}.K^{-1}]$

$K_V^{\text{het}}$	Constante expérimentale pour la nucléation primaire hétérogène	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$K_V^{\text{hom}}$	Constante expérimentale pour la nucléation primaire homogène	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$k$	Constante de temps liée à la cinétique de cristallisation	$[s^{-1}]$
$k_{\text{att}}$	Constante pour la nucléation secondaire par attrition	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$[J.K^{-1}]$
$k_p$	Constante liée à la puissance d'agitation mécanique	$[-]$
$k_S$	Constante cinétique pour la nucléation secondaire surfacique	$[m^{-5}.s^{-1}]$
$L_F$	Enthalpie de fusion volumique	$[J.m^{-3}]$
$l$	Distance du saut diffusif d'intégration	$[m]$
$M_T$	Concentration de cristaux en suspension	$[L^{-1}]$
$m$	Masse	$[kg]$
$m_0$	Masse de semence	$[kg]$
$N_0$	Nombre total de monomères par unité de volume	$[m^{-3}]$
$N_A$	Nombre d'Avogadro	$[mol^{-1}]$
$N_J$	Nombre étendu de nuclei secondaires par unité de volume	$[m^{-3}]$
$N_p$	Nombre de puissance de l'hélice	$[-]$
$N_{SEM}$	Nombre étendu de nuclei dans la semence par unité de volume	$[m^{-3}]$
$n_0$	Nombre de particules dans la semence	$[-]$
$P$	Puissance d'agitation	$[W]$
$p$	Puissance d'agitation par unité de masse	$[W.kg^{-1}]$
$p_i$	Constantes expérimentales - refroidissement	$[K \text{ ou } s^{-1}]$
$Q_{\text{bull}}$	Débit de bullage	$[L.min^{-1}]$
$Q_{\text{eau}}$	Débit massique de l'eau	$[kg.s^{-1}]$
$R$	Rayon des germes formés	$[m]$
$R^*$	Rayon critique	$[m]$
$Re$	Nombre de Reynolds	$[-]$
$R_J$	Rayon étendu par nucléation secondaire par unité de volume	$[m^{-2}]$
$R_{SEM}$	Rayon étendu par croissance de la semence par unité de volume	$[m^{-2}]$
$r$	Rayon des particules de la semence	$[\mu m]$
$r_m$	Rayon moyen massique	$[\mu m]$



## Nomenclature

S	Surface des cristaux en croissance	[m <sup>2</sup> ]
S <sub>J</sub>	Surface étendue par nucléation secondaire par unité de volume	[m <sup>-1</sup> ]
S <sub>SEM</sub>	Surface étendue par croissance de la semence par unité de volume	[m <sup>-1</sup> ]
s*	Nombre de monomères en surface du germe critique	[-]
T	Température	[K ou °C]
T*	Température seuil de rupture de surfusion	[K ou °C]
T <sub>ENS</sub>	Température d'ensemencement	[K ou °C]
T <sub>F</sub>	Température de fusion	[K ou °C]
T <sub>rec</sub>	Température de recalescence	[K ou °C]
t	Temps	[s]
t <sub>g</sub>	Temps d'induction lié à la croissance	[s]
t <sub>ind</sub>	Temps d'induction	[s]
t <sub>n</sub>	Temps d'induction lié à la nucléation	[s]
t <sub>rec</sub>	Temps de recalescence	[s]
t <sub>tr</sub>	Temps d'établissement d'un régime stationnaire de nucléation	[s]
U	Energie	[J]
U <sub>G</sub>	Vitesse superficielle du gaz	[m.s <sup>-1</sup> ]
V	Volume	[m <sup>3</sup> ]
V <sub>i</sub>	Constantes liées aux conditions initiales	[-]
V <sub>J</sub>	Fraction cristallisée étendue par nucléation secondaire	[-]
V <sub>rec</sub>	Vitesse de recalescence	[K.s <sup>-1</sup> ]
V <sub>S</sub>	Volume de MCP solidifié	[m <sup>3</sup> ]
V <sub>SEM</sub>	Fraction cristallisée étendue par croissance de la semence	[-]
V <sub>tot</sub>	Volume total de MCP	[m <sup>3</sup> ]

## Alphabet grec

α	Taux de transformation	[-]
α <sub>crit</sub>	Taux de transformation critique de détection du temps d'induction	[-]
β	Degré de sursaturation	[-]
β <sub>i</sub>	Parties réelle et imaginaire – Annexe B	[s <sup>-1</sup> ]

$\Gamma_z$	Facteur de Zeldovich	[-]
$\gamma_{CS}$	Energie de surface cristal – substrat	[J.m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_{LC}$	Energie de surface liquide surfondu – cristal	[J.m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_{LS}$	Energie de surface liquide surfondu – substrat	[J.m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_{s,l}$	Energie de surface entre le MCP solide et liquide	[J.m <sup>-2</sup> ]
$\Delta$	Discriminant - Annexe B	[s <sup>-2</sup> ]
$\Delta C$	Sursaturation absolue	[mol.L <sup>-1</sup> ]
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre	[J]
$\Delta G^*$	Variation d'enthalpie libre pour la formation d'un germe critique	[J]
$\Delta G_a$	Energie d'activation pour passer d'un germe critique à surcritique	[J]
$\Delta G_d$	Energie d'activation pour un saut diffusif de croissance	[J]
$\Delta G_{LS}$	Différence d'enthalpie libre entre la phase solide et liquide	[J]
$\Delta G_S$	Variation d'enthalpie libre liée à la formation d'une nouvelle interface	[J]
$\Delta G_V$	Variation d'enthalpie libre liée à cristallisation d'un volume V	[J]
$\Delta H_F$	Enthalpie de fusion massique	[J.kg <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_m$	Enthalpie de fusion molaire	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta T$	Degré de surfusion	[K ou °C]
$\Delta T_d$	Seuil de détection	[K]
$\Delta T_{huile}$	Ecart de températures sur l'huile entre l'entrée et la sortie du bécher	[K]
$\Delta t$	Ecart de temps entre le modèle et les résultats expérimentaux	[s]
$\epsilon_{ac}$	Incertitude de mesure propre à la centrale d'acquisition	[K ou °C]
$\epsilon_\alpha$	Incertitude de mesure sur le taux critique	[-]
$\epsilon_{ind}$	Incertitude de mesure sur le temps d'induction	[s]
$\epsilon_j$	Incertitude de mesure sur le taux de nucléation	[m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\epsilon_T$	Incertitude de mesure sur la température d'ensemencement	[K ou °C]
$\epsilon_{tc}$	Incertitude de mesure propre aux thermocouples	[K ou °C]
$\eta$	Viscosité	[Pa.s]
$\eta_0$	Constante propre au matériau	[Pa.s]
$\theta$	Fraction de sites de croissance sur l'interface	[-]
$\dot{\theta}$	Vitesse de rotation de l'hélice	[rad.s <sup>-1</sup> ]

## Nomenclature

$\vartheta$	Angle de contact	[rad]
$\lambda$	Distance interatomique	[m]
$\rho$	Masse volumique	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\sigma_{all}$	Ecart type sur l'ensemble des thermocouples dans le démonstrateur	[K]
$\sigma_{ind}$	Ecart type sur les temps d'induction	[s]
$\sigma_{out}$	Ecart type sur la température de l'eau en sortie du module	[K]
$\sigma_T$	Ecart type sur les températures	[K]
$\phi$	Section du cristalliseur	[m <sup>2</sup> ]
$\varphi_0$	Volume étendu des germes en croissance par unité de volume	[-]
$\varphi_1$	Surface étendue des germes en croissance par unité de volume	[m <sup>-1</sup> ]
$\varphi_2$	Rayon étendu des germes par unité de volume multiplié par $8\pi$	[m <sup>-2</sup> ]
$\varphi_3$	Nombre de germes étendu par unité de volume multiplié par $8\pi$	[m <sup>-3</sup> ]

## Indices et exposants

acier	Acier
aillettes	Ailettes
alu	Aluminium
brides	Brides
bull	Bullage
charge	Charge
Ciel	Ciel de gaz du cristalliseur
corr	Corrigé
décharge	Décharge
eau	Eau
f	Fines particules
g	Grosses particules
g,f	Grosses et fines particules
het	Nucléation primaire hétérogène
hom	Nucléation primaire homogène
in	Entrée du module

ind	Temps d'induction
liq	Liquide
max	Maximum
MCP	MCP
méc	Agitation mécanique
opti	Optimisé
out	Sortie du module
p	Populations de particules
prol	Prolongé
rec	Recalescence
SEM	Semence
sol	Solide
surf	Nucléation secondaire surfacique
tot	Total
tubes	Tubes
Xyl	Xylitol
315	Modèle calculé à partir d'un rayon moyen des particules de la semence de 315 $\mu\text{m}$

## Sigles

AS	Alcool de Sucre
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CFD	Computational Fluid Dynamics
DSC	Differential Scanning Calorimeter
EnR&R	Energies Renouvelables et de Récupération
LAGEPP	Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique
LCST	Laboratoire des Composants et Systèmes Thermiques
MCP	Matériau à Changement de Phase
SAM.SSA	Sugar Alcohol based Materials for Seasonal Storage Applications
TC	Thermocouples
TECV	Loi relative à la Transition Énergétique pour la Croissance Verte

Nomenclature

UVE	Unité de Valorisation Energétique des déchets
-----	---

# Chapitre 1 : Introduction

## 1 Les réseaux de chaleur urbains

### 1.1 Présentation générale

Face à l'urgence climatique il devient primordial d'optimiser les systèmes énergétiques par l'amélioration de leur efficacité, la récupération et valorisation d'énergie fatale et le recours aux énergies renouvelables. En d'autres termes, il convient de consommer moins et de produire mieux, afin de limiter l'émission de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Dans le monde, la **chaleur représente la moitié de la consommation d'énergie finale**. Mais 72,5% de la chaleur consommée est produite à partir d'énergies fossiles (Figure 1-1) [1]. Un levier majeur de réduction de ces émissions repose donc sur la production de chaleur issue d'énergies renouvelables et de récupération (EnR&R).

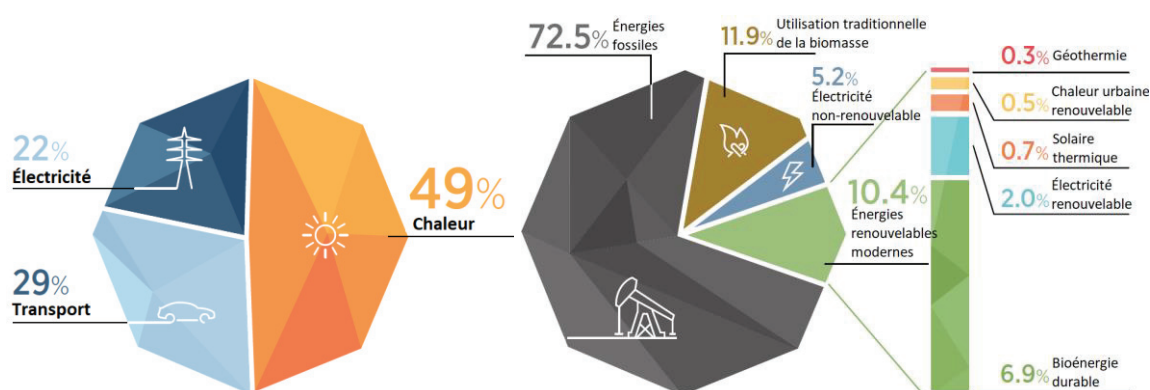


Figure 1-1 : Consommation totale d'énergie finale, par utilisation finale d'énergie en 2018, à gauche, et part des sources d'énergie dans la consommation finale totale d'énergie pour le chauffage et le refroidissement en 2019 (à droite)  
Source : IEA 2020a, 2020b [1]

La France s'est fixée des objectifs en la matière dans le cadre de la loi relative à la Transition Énergétique pour la Croissance Verte (TECV) du 7 août 2015 [2] :

- Réduire les émissions de gaz à effet de serre de 40 % d'ici 2030 et de 85% d'ici 2050 ;
- Réduire la consommation énergétique finale de 50% entre 2012 et 2050 ;
- Intégrer 32% d'EnR&R dans la consommation énergétique finale en 2030 ;
- Réduire de 30% la consommation primaire d'énergies fossiles en 2030.

Selon une étude de l'ADEME datant de 2016 « *Les réseaux de chaleur urbains représentent un levier important pour l'augmentation de la part renouvelable dans la consommation de chaleur en France.* » [3]. La loi TECV insiste ainsi sur l'augmentation de la part d'EnR&R sur les réseaux et l'extension des réseaux existants.

#### 1.1.1 Définition

Un **réseau de chaleur urbain**, ou réseau de chauffage urbain, est un système de distribution d'énergie thermique entre des lieux centralisés de production et les usagers. Il comprend une ou plusieurs unités de production de chaleur, un réseau de distribution primaire dans lequel la chaleur est transportée par

## Chapitre 1 : Introduction

un fluide caloporteur, et un ensemble de **sous-stations** d'échange, à partir desquelles les bâtiments sont desservis par un réseau de distribution secondaire (Figure 1-2).

Pour la production de chaleur, un réseau comporte en général un ou plusieurs équipements principaux qui fonctionnent en continu ainsi qu'un ou plusieurs équipements d'appoint ou de secours utilisés en renfort pendant les heures de pointe, ou en remplacement en cas de maintenance sur l'équipement principal par exemple.

Les sous-stations sont les points de livraison de la chaleur à l'abonné. Concrètement, il s'agit d'un échangeur qui assure le transfert d'énergie entre le réseau primaire (distributeur) et le réseau secondaire (usager). Usuellement, la chaleur est utilisée pour le **chauffage des locaux**, pour la **production d'eau chaude sanitaire** ou pour des **usages industriels**.

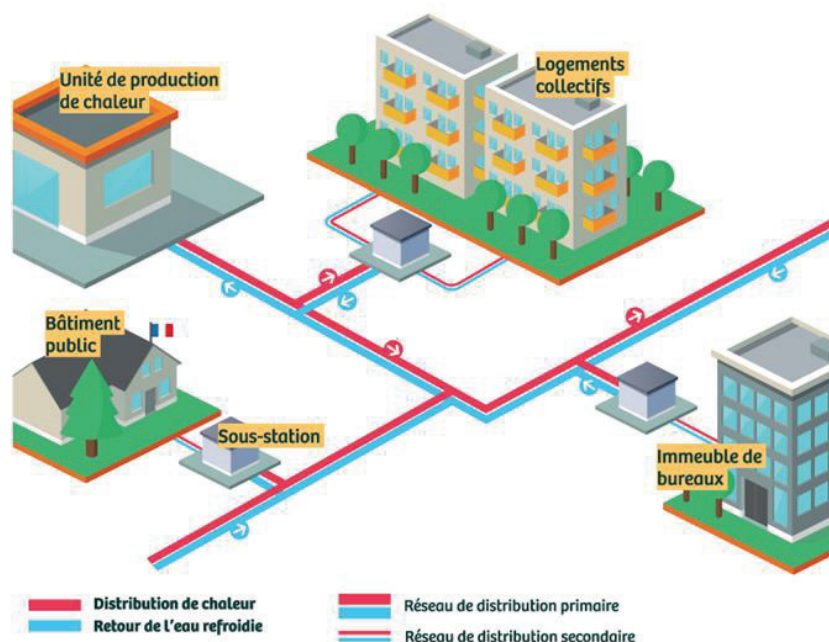


Figure 1-2 : Schéma de principe du réseau de chaleur [4]

### 1.1.2 Etat de la filière en France

Le premier réseau de chaleur moderne, encore en service aujourd'hui, est celui de la ville de New York, mis en service en 1882 par la New York Steam Company. Les réseaux de chaleur se sont fortement développés sous le régime soviétique en URSS. Ainsi, les pays de l'ex-URSS rassemblent aujourd'hui à eux seuls plus de la moitié de la puissance installée au niveau mondial.

En Europe, 6000 réseaux de chaleur alimentent 100 millions d'habitants dans 32 pays, représentant 10% du secteur du chauffage [4] et 200 000 km de canalisations. Euroheat and Power [5] collecte des données pour 26 pays européens. La France se tient à la 20<sup>ème</sup> place en terme de recours aux réseaux de chaleur dans les besoins de chauffage.

En France, afin de satisfaire l'exigence fixée par la loi TECV imposant l'atteinte de 32% de chaleur issue d'EnR&R d'ici 2030, le projet de programmation pluriannuelle de l'énergie (2019) précise une trajectoire de développement : +45 TWh d'EnR&R à l'horizon 2023 (dont +11,5 TWh dans les réseaux de chaleur) et entre +71 à +102 TWh en 2028 (dont entre +18,1 et +23,1 TWh dans les réseaux de chaleur).

Les réseaux de chaleur répondent très souvent à des initiatives publiques locales, portées par des collectivités ou des organismes qui en sont proches. Contrairement aux réseaux de gaz et d'électricité qui maillent l'ensemble du territoire en France, ils sont uniquement locaux, à l'échelle d'une ville ou d'un quartier. En 2012, 2 millions de logements français étaient connectés à un réseau de chaleur. Les deux plus grands réseaux de chaleur français sont celui de Paris (CPCU : Compagnie Parisienne de Chauffage Urbain) qui fournit 54,7 TWh de chaleur en 2019, soit 500 000 équivalents logements, puis celui de Grenoble (CCIAG : Compagnie de Chauffage Intercommunale de l'Agglomération de Grenoble) qui chauffe 100 000 équivalents logements (Figure 1-3).

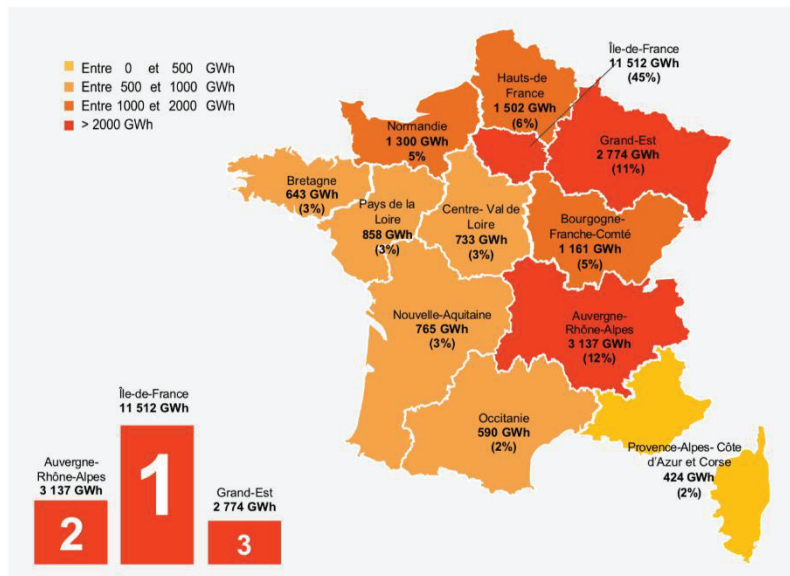


Figure 1-3 : Répartition régionale de la livraison annuelle de chaleur des réseaux [6]

## 1.2 Les unités de production

Traditionnellement, la chaleur des réseaux est produite à partir d'une chaudière alimentée en combustible (charbon, fioul, gaz naturel, bois...) ou d'une Unité de Valorisation Énergétique des déchets (UVE). Mais le bouquet énergétique fait une **part croissante aux énergies alternatives** : cogénération, géothermie, récupération de la chaleur fatale industrielle... La Figure 1-4 représente ce mix énergétique sur les réseaux de chaleur français.

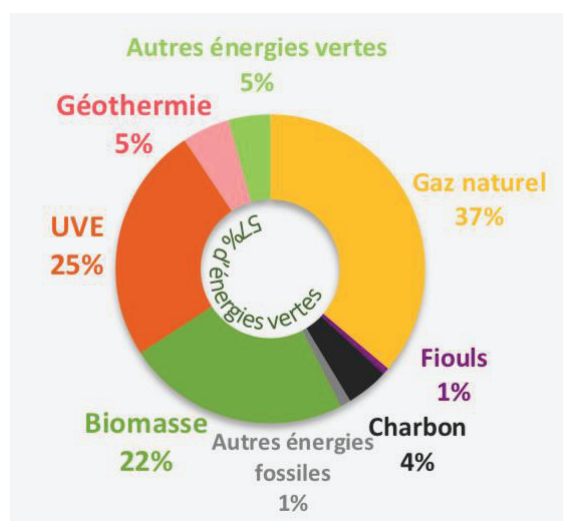


Figure 1-4 : Mix énergétique sur les réseaux de chaleur français (en énergie entrante) [6]



## Chapitre 1 : Introduction

On distingue :

- Les énergies conventionnelles (fossiles) : gaz naturel, fioul, charbon ;
- Les énergies renouvelables : biomasse et géothermie ;
- Les énergies de récupération : UVE et chaleur industrielle.

La Figure 1-5 extraite du rapport 2019 du Syndicat National du Chauffage Urbain illustre la croissance de la part des énergies vertes ces dernières années. A noter qu'avec **57% d'EnR&R en 2018** [6], les réseaux de chaleur véhiculent une proportion d'énergie renouvelable et de récupération significative. La majorité des réseaux de chaleur sont multi-énergies. En 2018, 67 % des réseaux, représentant 88% des livraisons, ont fonctionné avec au moins deux sources d'énergie [6].

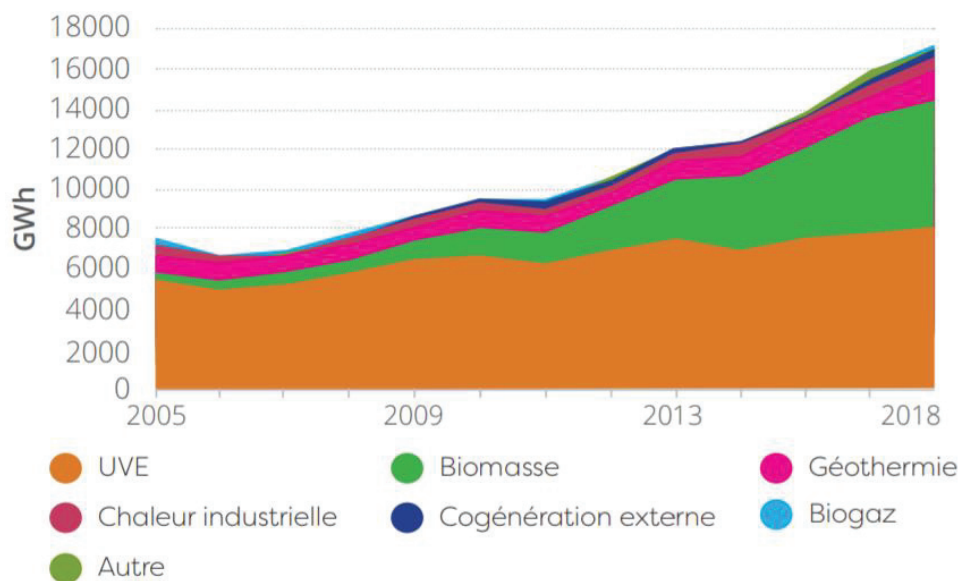


Figure 1-5 : Evolution des productions d'énergie verte (EnR&R) depuis 2005 [6]

### 1.3 Le système de distribution

Les réseaux de chaleur sont pour la plupart ramifiés. La longueur totale des réseaux français a énormément augmenté ces dernières années, atteignant 5781 km. Cette augmentation est due à l'extension des réseaux existants et la création de nouveaux.

L'eau surchauffée est un fluide caloporteur « historique », utilisé notamment par le réseau de Grenoble. Toutefois on ne construit plus de réseaux en eau surchauffée même pour de grands réseaux et, depuis quelques années, on convertit plutôt les réseaux d'eau surchauffée en réseau d'eau chaude, avec une température délivrée dans les sous-stations **en dessous de 100°C**. Les réseaux de chaleur vont vers une diminution des températures de réseau afin d'accepter une plus grande variété de sources énergétiques (voir Figure 1-6).

Comme pour tout réseau (gaz, eau, etc.), les réseaux de chaleur nécessitent **des investissements importants** qui ne sont remboursés qu'au fur et à mesure de l'augmentation du nombre d'utilisateurs. Les trois postes majeurs de dépenses lors de la construction d'un réseau de chaleur sont la pose et la fabrication des canalisations (34%), le génie civil (28%) et les sous stations (16%). Ces chiffres de l'ADEME [4], illustrés Figure 1-7, montrent que le dimensionnement des canalisations primaires est un paramètre clé pour lever des freins économiques à l'accélération de la mise en place de réseaux en France.

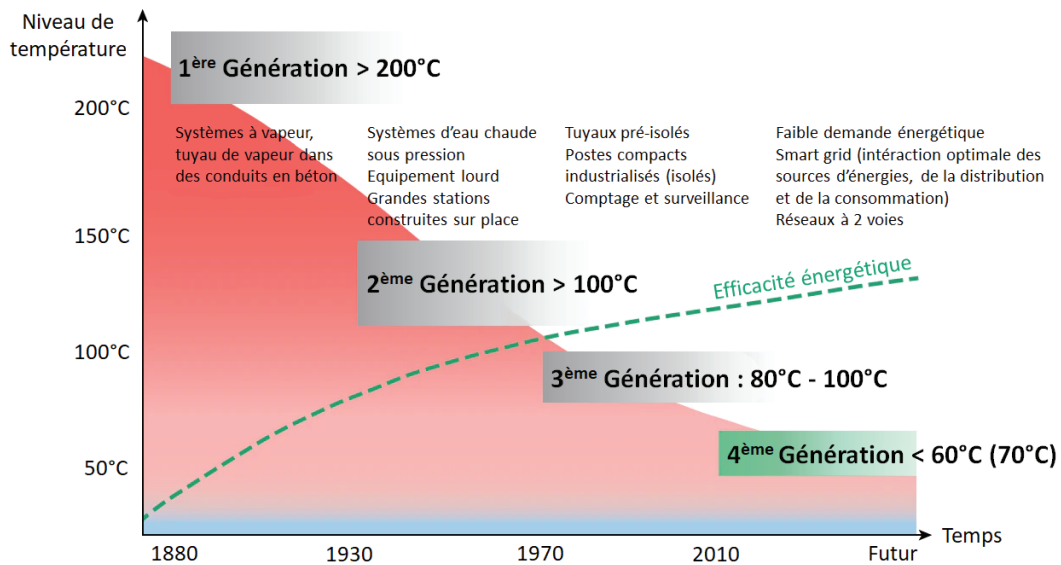


Figure 1-6 : Les générations de réseaux de chaleur et la baisse des niveaux de température [6]

Lors du dimensionnement des canalisations, il ne faut pas oublier de tenir compte des pertes thermiques, qui sont loin d'être négligeables. Elles dépendent du développement du réseau et de l'efficacité du calorifuge. Normalement, pour un réseau équipé de tuyaux pré-isolés en bon état, les pertes de chaleur ne doivent pas dépasser 10 à 15 % [7].

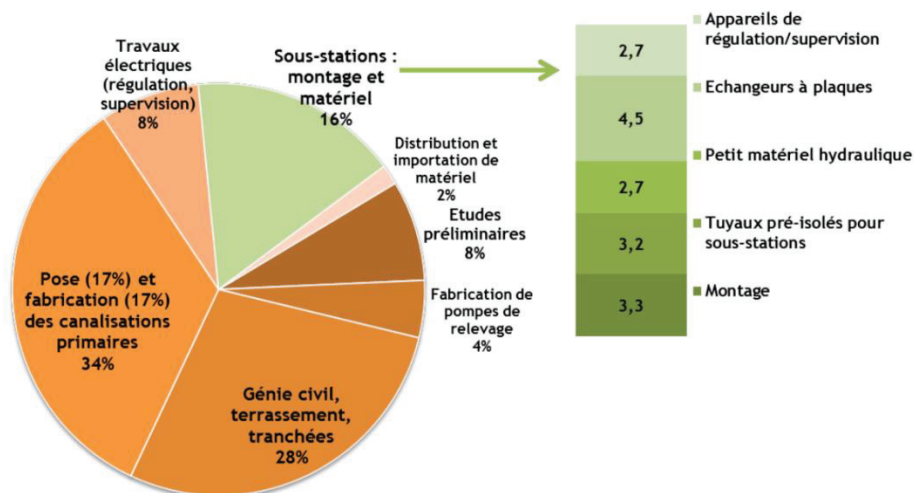


Figure 1-7 : Répartition des CAPEX des réseaux de chaleur selon les maillons de la chaîne de valeurs [4]

## 1.4 Une consommation intermittente

Un réseau de chaleur permet une diminution des coûts de production d'énergie et une meilleure intégration des EnR&R mais, de la même manière que pour un réseau électrique, il doit être capable de répondre à l'**intermittence** entre demande et production. La consommation est très fluctuante :

- Selon la saison : demande forte en chauffage l'hiver ;
- Selon le jour de la semaine : les bureaux du tertiaire, par exemple, vont avoir un pic de consommation le lundi matin avant l'arrivée des employés ;
- Selon l'heure de la journée : dont 2 pics de consommation très importants le matin et le soir, notamment dus à la demande en eau chaude sanitaire.

## Chapitre 1 : Introduction

La Figure 1-8 représente les intermittences journalières et annuelles classiques sur les réseaux de chaleur dans l'hémisphère nord.

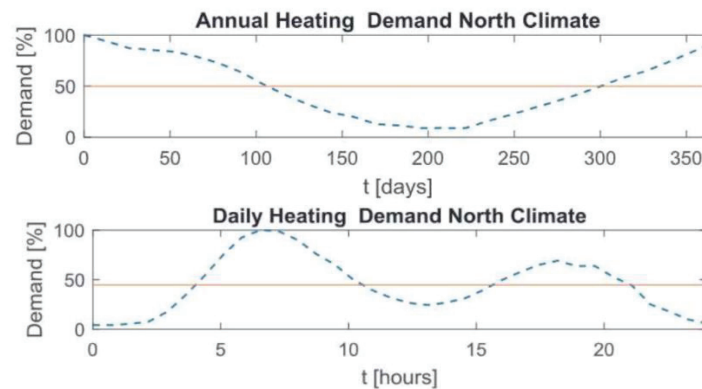


Figure 1-8 : Courbes de demande en chaleur typiques de l'hémisphère Nord [8]

Les pics de consommation annuels sont dimensionnants : la puissance transportée sur le réseau doit permettre d'assurer la fourniture pendant ceux-ci. Il en résulte que les canalisations sont généralement **surdimensionnées** et fonctionnent continuellement en sous-régime.

Les réseaux de chaleur sont amenés à prendre une place de plus en plus importante dans les grandes agglomérations. Ce développement est contraint par la nécessité de s'adapter aux nouvelles énergies et aux nouveaux profils de consommation. Le stockage de l'énergie apparaît alors comme un moyen judicieux pour améliorer la viabilité économique et écologique des réseaux de chaleur.

## 2 Le stockage thermique

### 2.1 Intégration d'un stockage thermique sur un réseau de chaleur

#### 2.1.1 Intérêts du stockage

Les systèmes de **stockage thermique** permettent de stocker de la chaleur (ou du froid) et sont qualifiés selon leur puissance, leur température et leur localisation. S'ils s'insèrent très bien sur les réseaux de chaleur et de froid, ces systèmes sont aussi utilisés pour les centrales solaires à concentration, l'habitat ou l'optimisation des procédés industriels.

Les réseaux de chaleur sont de plus en plus souvent couplés à un ou plusieurs systèmes de stockages thermiques pour ajuster **l'équilibre entre production et demande énergétique**. Lorsque la demande est faible, on stocke le surplus de production de chaleur (Figure 1-9). A l'inverse, lorsque la production n'arrive plus à répondre aux pics de consommation, on utilise ces réserves de chaleur disponible (Figure 1-10). Le stockage peut aussi permettre de répondre à l'intermittence de la production si la source de chaleur est d'origine solaire par exemple.

Un cycle de stockage complet comporte donc trois phases : la charge, le stockage et la décharge. L'utilisation d'un système de stockage sur un réseau de chaleur permet notamment :

- Un **meilleur arbitrage énergétique** car il permet d'éviter le démarrage de centrales à énergies fossiles lors des pics de consommation ;
- Une **sécurisation de la fourniture en énergie** en cas de problème sur la production avec un accès immédiat, si le stockage est plein, à une réserve de chaleur [9] ;

- De **lisser la courbe de production** et donc d'optimiser le pilotage des centrales biomasse en leur permettant de se maintenir en régime nominal ;
- Une **meilleure intégration des EnR&R intermittentes** comme le solaire thermique ou la récupération d'énergie fatale industrielle ;
- Un arbitrage facilité de la cogénération [8] ;
- Une utilisation des pompes à chaleur en base ou semi-base et une optimisation de leurs performances [3] ;
- De reporter l'investissement dans un renforcement du réseau et dans les moyens de production face à une augmentation progressive de la demande sur un réseau de chaleur [3] ;
- Une **réduction significative de la taille des canalisations** et donc des frais d'investissement moindres si le stockage est décentralisé (voir section 2.1.3).

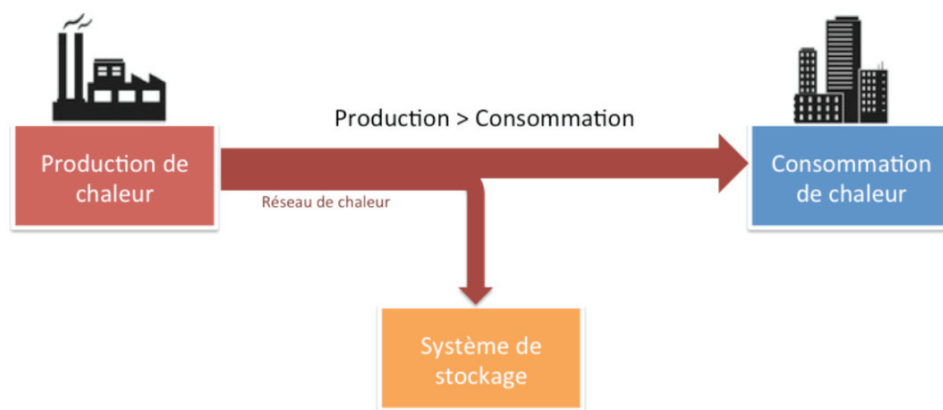


Figure 1-9 : Schéma d'un réseau en excès de production de chaleur [9]

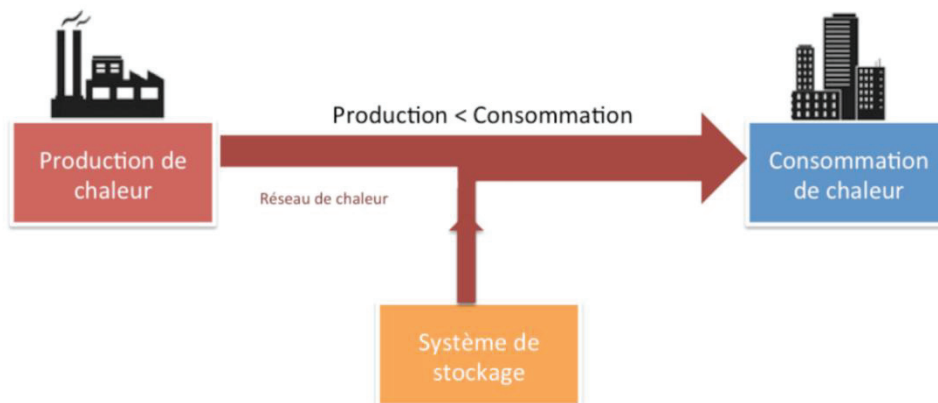


Figure 1-10 : Schéma d'un réseau en excès de consommation de chaleur [9]

### 2.1.2 Journalier ou inter-saisonnier

Il est nécessaire de distinguer deux besoins différents de stockage thermique :

- Le stockage **journalier** avec une charge la nuit et une décharge le matin par exemple ;
- Le stockage **inter-saisonnier** pour lequel la faible demande estivale permet d'accumuler un stock déchargeable pour l'hiver.

Un système de stockage journalier réalise beaucoup plus de cycles par an. Il peut être plus petit mais doit être très réactif et répondre rapidement aux exigences de puissance en décharge. En effet, ce type

## Chapitre 1 : Introduction

de stockage sert principalement à répondre aux pics de consommation qui sont caractérisés par une puissance demandée élevée sur un temps court.

Concernant les systèmes de stockage inter-saisonnier, la problématique est différente. L'énergie récupérée et stockée en été est généralement bon marché (énergie solaire par exemple). L'isolation du système est un paramètre clé, qui va permettre de conserver un maximum de chaleur d'une saison à l'autre.

### 2.1.3 Centralisé ou décentralisé

Un stockage thermique peut être positionné en amont du réseau, proche du lieu de production ou en aval, dans une sous-station d'immeuble par exemple.

Dans le cas d'un système de stockage thermique **décentralisé**, la contrainte principale est la taille. Le réservoir doit pouvoir s'intégrer au décor urbain ou être installé en local technique. Dans les deux cas, il faut que le système de stockage soit **compact** et réponde aux normes de sécurité en vigueur. A l'inverse, pour un système **centralisé** à proximité des centrales thermiques, la place est généralement un facteur moins limitant. La Figure 1-11 représente un schéma synoptique de ces deux cas d'application.

De plus, les gammes de puissance et d'énergie ne seront pas les mêmes qu'il s'agisse d'un système centralisé ou décentralisé. Les systèmes centralisés suivent les gammes de températures de la chaufferie à côté de laquelle ils sont installés. Les systèmes décentralisés au niveau des sous-stations doivent fonctionner à la température de sortie du réseau, donc généralement **en dessous de 100°C**, fournir une puissance en décharge de l'ordre du mégawatt et stocker quelques mégawatheures de chaleur.

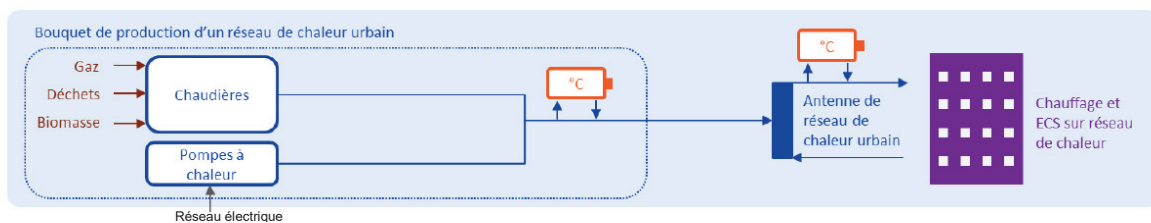


Figure 1-11 : Schéma synoptique des cas d'application du stockage thermique sur un réseau de chaleur [3]

Un des avantages d'un système de stockage décentralisé est qu'il permet de **réduire la capacité maximale de transport à installer sur le réseau** [10] et donc de diminuer la taille des canalisations du réseau primaire, identifiée en section 1.3 comme le premier coût d'investissement [4]. En effet, un tel système de stockage permet de dimensionner les infrastructures en fonction d'une puissance nominale de production de chaleur et le stockage thermique a alors un rôle d'accumulateur.

De plus, il est possible de mettre en place une **sérialisation** de ces modules de stockage décentralisé grâce aux nombreuses normes qui conditionnent aujourd'hui les sous-stations d'immeuble. Cette sérialisation est aujourd'hui impossible sur le stockage centralisé car les lieux de production sont très hétérogènes et fournissent des gammes de températures variant d'un système à l'autre. Chaque projet de mise en place d'un stockage centralisé suit alors un cahier des charges unique.

Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi de s'intéresser à **une solution de stockage décentralisé**.

## 2.2 Les technologies de stockage thermique

La chaleur peut être stockée sous trois formes dans un matériau : par échauffement (chaleur sensible), par changement d'état (chaleur latente) ou par voie chimique en utilisant des réactions endo/exothermiques (thermochimie). On classe naturellement les technologies de stockage selon ces trois formes.

### 2.2.1 Stockage par chaleur sensible

C'est actuellement le type de stockage le plus employé [8]. Pour stocker la chaleur, **on modifie la température du milieu de stockage** qui peut être de l'eau, de l'air, de l'huile ou bien des lits de roches, de sables, de briques, etc. Chaque matériau a ses avantages et inconvénients et est généralement choisi en fonction de sa densité, sa capacité calorifique, sa conductivité thermique, sa pression de vapeur, sa compatibilité chimique avec les matériaux composant la cuve de stockage, sa stabilité chimique [11]. A ces critères s'ajoutent évidemment le prix et la disponibilité. Au vu de sa capacité volumique élevée et son accessibilité, l'eau est souvent utilisée comme matériau de stockage.

La quantité d'énergie  $U$  requise pour chauffer une masse  $m$  d'un matériau d'une température  $T_1$  à une température  $T_2$  est donnée par la relation :

$$U = m \cdot C_p (T_2 - T_1) \quad (1-1)$$

Où  $C_p$  est la capacité calorifique massique du matériau en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  (ou chaleur spécifique).

Différentes technologies de stockage existent pour des applications journalières et inter-saisonniers et sont toutes relativement matures :

- Les cuves thermoclines permettant de stocker de la chaleur dans un réservoir d'eau isolé thermiquement sur du court terme ;
- Les sondes géothermiques ou BTES (Borehole Thermal Energy Storage) qui permettent d'utiliser les matériaux du sol, lorsque sa géologie le permet pour du stockage inter-saisonnier ;
- Le stockage en aquifère ou ATEs (Aquifer Thermal Energy Storage) qui utilisent des nappes captives comme milieu de stockage ;
- Les stockages en fosse formés d'un simple trou au sol, couvert par un isolant thermique et une membrane imperméable. Cette solution est peu chère mais a une empreinte au sol élevée ;
- Les stockages en réservoirs pour lesquels l'eau chaude est stockée directement dans un réservoir, construit pour être isolant.

### 2.2.2 Stockage par chaleur latente

Ce type de stockage thermique repose sur la chaleur absorbée ou restituée par le matériau lorsque celui-ci change de phase, le plus souvent lors de transformations solide-liquide. La quantité d'énergie stockée  $U$  par une masse  $m$  chauffée à  $T_F$  la température de fusion du matériau est exprimée par l'équation :

$$U = m \Delta H_F \quad (1-2)$$



## Chapitre 1 : Introduction

Avec  $\Delta H_F$  la chaleur latente massique de fusion en  $J.kg^{-1}$ .

Puisque le changement de phase à pression atmosphérique pour un matériau pur a lieu pour une température donnée, un **Matériau à Changement de Phase** (ou MCP) est sélectionné en fonction de sa température de fusion. Un stockage par MCP a donc l'avantage de stocker et restituer la chaleur à une température presque constante, proche de sa température de fusion.

De plus le matériau doit avoir une enthalpie volumique de changement de phase la plus élevée possible afin de garantir une densité de stockage importante [8]. Les différents critères de sélection d'un MCP sont détaillés en section 3.1.5.

Le MCP le plus connu est sans doute l'eau, tant pour du stockage de froid (transformation eau/glace) que pour du stockage de chaleur (transformation eau/vapeur). Le Tableau 1-1 présente quelques MCP avec leur température de fusion et leur enthalpie volumique de fusion. Les différents MCP considérés pour une application en sous-station de réseau de chaleur sont présentés en section 3.1.

Sur un réseau de chaleur, il a été montré que l'installation d'un stockage MCP était particulièrement pertinente pour un **stockage décentralisé en sous-station** d'immeuble [8]. En effet, une technologie par changement de phase peut être jusqu'à trois fois plus **dense** qu'une technologie sensible. Dans une étude CFD, Colella et al. [12] obtiennent une augmentation considérable de la densité de stockage en passant d'un stockage sensible à un stockage MCP. Si Colella et al. concluent que cette technologie est la plus performante pour cette application, son coût encore élevé explique sa faible utilisation [13]. Toutefois, un système de stockage par MCP en sous-station, utilisant un mélange d'alcool gras et de paraffine (RT-70HC), a récemment été installé à Grenoble par Bentivoglio et al. [14].

Tableau 1-1 : Matériaux classiquement utilisés comme MCP [15] ( $L_F$  : enthalpie volumique de fusion)

Matériau	$T_F$ (°C)	$L_F$ (MJ/m <sup>3</sup> )
Solutions Eau-Sel	-100 à 0	200 à 300
Eau	0	330
Clathrates	-50 à 0	200 à 300
Paraffines	-20 à 100	150 à 250
Sels hydratés	-20 à 80	200 à 600
Alcools de sucre	20 à 450	200 à 450
Nitrates	120 à 300	200 à 700
Hydroxides	150 à 400	500 à 700
Chlorides	350 à 750	550 à 800
Carbonates	400 à 800	600 à 1000
Fluorides	700 à 900	> 1000

En ce sens, la recherche étudie de nouveaux matériaux de stockage plus denses énergétiquement. Mais ces derniers posent souvent des problèmes de comportement lors des cycles de stockage : séparation de phase, surfusion, corrosion, mauvaise stabilité chimique par exemple [15]. La recherche s'intéresse également aux MCP Solide/Solide qui ont pour avantage la réalisation de pièces multifonctionnelles (e.g. maintien de structure et stockage thermique) [16].

Enfin, les MCP non métalliques ont souvent une **faible conductivité thermique**. Pour répondre aux exigences de puissance, il est alors impératif d'intégrer à la cuve de stockage un **échangeur thermique**. La section 2.3 détaille les différentes technologies d'échangeur de la littérature.

### 2.2.3 Stockage thermochimique

Une autre façon de stocker la chaleur consiste à utiliser des **réactions chimiques réversibles** faisant intervenir des échanges thermiques importants [15]. Deux types de réactions sont utilisés :

- Les réactions endothermiques. La réaction chimique consomme de la chaleur, elle a lieu lors de la charge. En décharge c'est la réaction inverse, exothermique, qui permet de restituer la chaleur.
- Les réactions de sorptions. L'absorption (dans le volume) et l'adsorption (en surface) libèrent de la chaleur alors que la désorption en consomme [17].

Les produits de réaction suite à la phase de stockage peuvent être stockés à température ambiante et, s'ils sont isolés, sont stables. La voie thermochimique est donc intéressante pour du stockage de longue durée. De plus les stockages thermochimiques ont une **densité de stockage très élevée** de l'ordre de  $400 \text{ MJ.m}^{-3}$  [18].

Toutefois la voie thermochimique a aujourd'hui une **très faible maturité technologique**. La recherche travaille sur de nouveaux matériaux et le pilotage des réactions. Pour une application sur un réseau de chaleur, si l'idée a été théorisée dès 1978, la majorité des travaux n'atteignent pas les niveaux de température requis [8].

### 2.2.4 Comparaison

Une technologie de stockage thermique est directement liée à un usage. Dans un premier temps, il faut définir le niveau de température à stocker et à restituer ainsi que la puissance maximale demandée et la durée minimum atteignable pour décharger la totalité du stock d'énergie (ou ratio puissance/énergie). Ces deux paramètres déterminent le type d'usage envisageable pour chaque technologie.

Les technologies capables de stocker et déstocker de la chaleur à haute température sont applicables aux contextes industriels tandis que les technologies à plus basse température sont généralement envisagées pour des applications telles que les réseaux de chaleur urbains.

Les technologies à faible durée de décharge (< 5h) peuvent être utilisées pour des cycles courts, par exemple sur des procédés industriels ou du stockage journalier, tandis que les technologies avec des temps de décharge très longs (comme le stockage par géothermie) seront privilégiées pour des applications de stockage inter-saisonnier.

Dans le cadre de ce projet de thèse, il a été décidé de travailler sur une technologie de **stockage journalier décentralisé**, adapté à une intégration **en sous-station** d'immeuble, dans la continuité des travaux de Bentivoglio et al. [14].

Pour une telle application, la **compacité** du module de stockage est alors un paramètre important (voir section 2.1.3). Il faut également sélectionner une technologie adaptée à des **températures inférieures à 100°C** et avec une **faible durée de décharge**. Le Tableau 1-2 indique le niveau de densité énergétique par unité de volume de différentes technologies ainsi que leur niveau de maturité technologique, les durées envisagées de stockage et leur niveau de température.

Les solutions de stockage par MCP et par voie thermochimique semblent très prometteuses, mais elles manquent de maturité technologique. Dans la cadre de ce travail de thèse, il a été décidé d'étudier une solution de **stockage par MCP** avec un MCP organique surfondu. Le choix de ce MCP fait l'objet de la section 3.



Tableau 1-2 : Tableau comparatif des différentes technologies de stockage présentées par AMORCE [9] (LT : Long Terme ; CT : Court Terme)

Type		Durée (LT/CT/mixte <sup>1</sup> )	Temp. de stockage	Volume	Densité (kWh/m <sup>3</sup> )	Coût <sup>2</sup>	Maturité
Cuve de stockage sensible	Eau (P <sub>atm</sub> )	CT	<100°C	•	35	€€	Indus.
	Eau sous pression	CT	>100°C	•	Jusqu'à 40	€€	Indus.
Sol	Sol/roche	LT	<90°C	••••	5-15	€	Indus.
Aquifère	Eau/sable	LT	≈ 5 à 50°C	••••	15-20	€€	Indus.
Fosse	Eau (P <sub>atm</sub> )	LT	<90°C	•••	Proche de 35	€€€	Indus.
	Eau/gravier ou Eau/sable	LT	<90°C	•••	15-25	€€€	Indus.
Grand Réservoir	Eau (P <sub>atm</sub> ou sous pression)	LT- Mixte	>100°C	••	35-40	€€€€	Indus.
	Classique	CT- Mixte	-	-	80 - 100	-	R&D
MCP	Surfondu	LT	-	-	≈100	-	Faible
	Solide/solide	LT	-	-	≈100	-	Très faible
Thermochimique	-	LT	-	-	300 - 500	-	Très faible

## 2.3 Les technologies d'échangeur pour un stockage par MCP

### 2.3.1 Présentation des différentes technologies

Comme expliqué en section 2.2.2, il est souvent nécessaire d'intégrer un **échangeur thermique** aux systèmes de stockage par MCP afin de compenser la **faible conductivité thermique** du matériau de stockage. Pereira da Cunha et al. [19] proposent un article de review sur ces différentes technologies d'échangeurs :

- Les échangeurs tubes et calandre, qui représentaient 70% des études réalisées dans le domaine du stockage thermique par MCP en 2010 [20], sont une technologie connue et éprouvée. Le MCP est contenu dans une calandre traversée par plusieurs tubes permettant les échanges thermiques avec le fluide caloporteur.
- Pour accélérer les cinétiques de changement de phase, on peut ajouter des ailettes, orientées vers le MCP, sur les tubes de l'échangeur. Ce type d'échangeur tubes et calandre avec ailettes est couramment utilisé pour des projets de stockage pour des centrales solaires thermiques [21], [22] et a récemment été utilisé pour du stockage de chaleur en sous-station d'immeuble [14].
- Une autre solution pour favoriser les échanges thermiques côté MCP consiste à utiliser une mousse métallique à forte porosité et pores ouverts [23], [24]. Toutefois, l'utilisation de mousses métalliques reste aujourd'hui du domaine de la recherche de par leur prix de production élevé.
- La macro-encapsulation d'un MCP permet d'obtenir des sphères de quelques millimètres remplies de MCP (en laissant une réserve d'expansion) et ainsi s'affranchir des problèmes de ségrégation du MCP et d'augmenter considérablement la surface d'échange entre le MCP et le fluide caloporteur. Toutefois, la compacité de cette solution est très faible. Pour du stockage de froid, Bédécarrats [39] obtient un facteur de compacité du lit de sphères de seulement 50%.

- Les échangeurs à plaques permettent également de considérablement augmenter la surface d'échange mais posent de nombreux problèmes de tenue mécanique lors de l'expansion volumique en fusion.
- Les échangeurs directs pour lesquels le fluide caloporteur circule directement dans le MCP. Wang et al. [26] ont notamment étudié une cuve de stockage de ce type utilisant de l'Erythritol et de l'huile. Ils montrent que le temps de charge d'un tel système est très long à cause de la nécessité de créer une voie liquide dans le MCP solide à faible débit d'huile.

### 2.3.2 Comparaison

Pour comparer entre elles les différentes technologies d'échangeur, le facteur de compacité est défini comme étant le rapport du volume de MCP sur le volume interne total du système. A volume équivalent, il permet donc de définir quel échangeur contient le plus de MCP.

La densité de puissance permet quant à elle d'évaluer les performances énergétiques du système. Elle représente la puissance moyenne du système divisée par le volume interne total.

Enfin il convient d'analyser le potentiel d'industrialisation et en particulier les coûts de fabrication.

Le Tableau 1-3 résume les caractéristiques des systèmes listés précédemment. Dans le cadre de ce travail de thèse, il a été choisi de travailler avec un MCP innovant et de travailler avec un **échangeur type tubes et calandre avec ailettes**, une technologie d'échangeur connue et maîtrisée avec des performances satisfaisantes. De plus, ces échangeurs sont historiquement étudiés par le CEA Grenoble, laboratoire d'encadrement de ce sujet de thèse.

Tableau 1-3 : Comparaison des différentes technologies présentées

	Performances thermiques	Facteur de compacité	Coût et maturité technologique
Tubes et calandre	☹	☺	☺
Tubes et calandre + ailettes	☺	☺	☺
Tubes et calandre + mousse métallique	☺☺	☺	☹
Macro-encapsulation	☺	☹	☺
Echangeur à plaque	☺☺	☺	☹
Echangeur direct	☹	☺	☹

## 3 Choix du Matériau à Changement de Phase

Dans ce travail de thèse, il a été décidé d'étudier une solution de stockage par MCP avec un échangeur type tubes et calandre pour une sous-station de réseau de chaleur. Cette section propose de présenter les MCP disponibles pour l'application envisagée.

### 3.1 Les familles de MCP pour une application en sous-station de réseau de chaleur

On classe généralement les MCP selon le type de transformation en jeu ainsi que leur famille chimique. La grande majorité des MCP utilisés aujourd’hui utilise des changements de phase solide-liquide et ils peuvent être des matériaux organiques ou inorganiques. La Figure 1-12 propose une représentation de la classification générale des MCP.

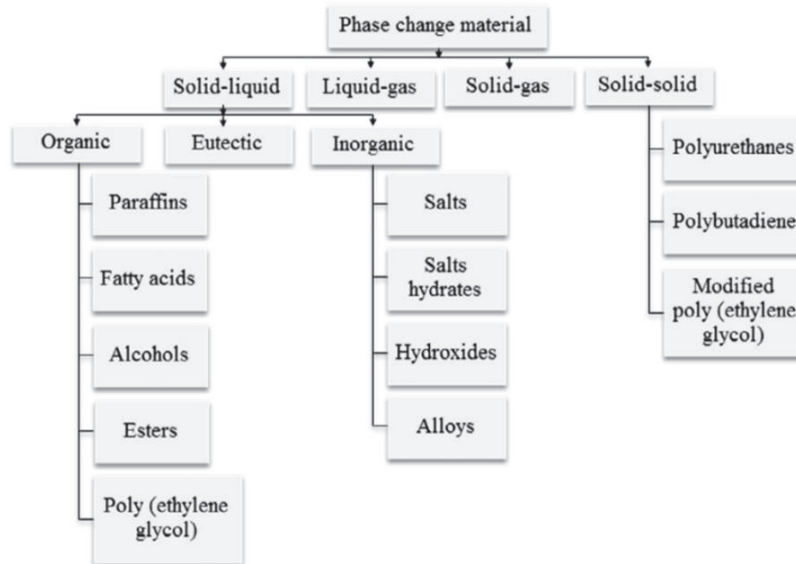


Figure 1-12 : Classification des Matériaux à Changement de Phase [27]

De nombreux auteurs proposent des articles de review sur les différents MCP utilisables en fonction de la plage de températures souhaitées [28]–[31]. Les travaux de Cabeza et al. [30] s’avèrent particulièrement intéressants pour notre application puisqu’ils listent environ 200 MCP avec une température de fusion inférieure à 100°C, adaptés aux réseaux de chaleur. Cabeza et al. [30] retiennent en particulier les **hydrates de sel**, les **alcools de sucre**, les **paraffines**, les **alcools et acides gras**. Ces différentes familles chimiques sont représentées Figure 1-13 selon leur enthalpie et température de fusion.

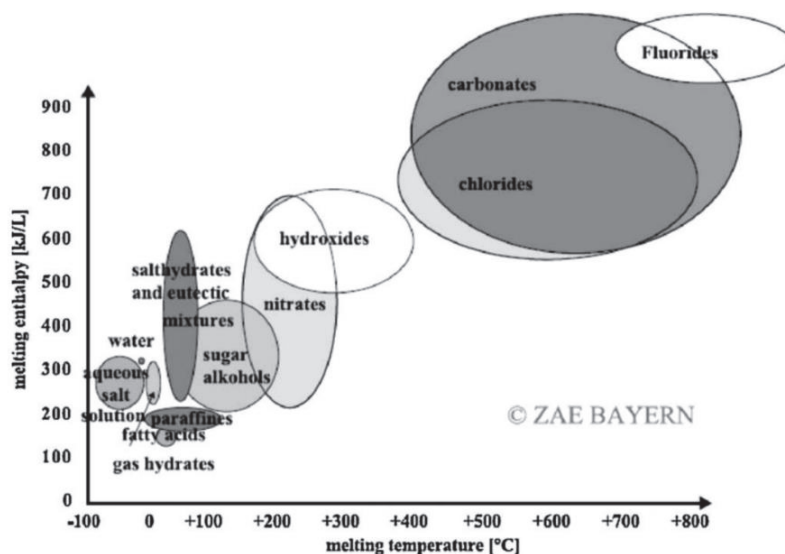


Figure 1-13 : Familles de MCP utilisables représentées en fonction de leur enthalpie et température de fusion [30]

Il est important de noter que l'absence de standards internationaux pour la caractérisation des MCP rend difficile la comparaison des matériaux testés par deux équipes différentes. Ainsi, les propriétés des matériaux listées ci-après sont à prendre avec précaution.

### 3.1.1 Les hydrates de sel

Les **hydrates de sel** sont particulièrement intéressants de par leur densité de stockage très élevée. Leur température de changement de phase se situe majoritairement entre 0 et 100°C. Pielichowska et al. [28] ont répertorié 23 hydrates de sel dont la température de fusion varie de 8 à 117 °C.

Mais les hydrates de sel peuvent avoir tendance à se déshydrater naturellement à l'air libre. Ils peuvent aussi présenter des phénomènes de corrosion et de fusion non-congruente, posant des problèmes de stabilité.

Les hydrates de sel sont également sujets à d'importantes surfusions. A titre d'exemple, Dannemand et al. [32] étudient la surfusion de l'acétate de sodium tri-hydraté à des fins de stockage thermique inter-saisonnier sur un prototype contenant 200 kg de MCP. Le maintien de la surfusion est alors l'objectif. Cette stratégie est également utilisée dans les chaufferettes de montagne (voir Chapitre 2).

### 3.1.2 Les paraffines

Les **paraffines** sont la famille de MCP organiques la plus utilisée actuellement pour du stockage basse température (< 100°C). Il s'agit d'alcane à chaîne droite de formule  $C_nH_{2n+2}$ . Plus la chaîne carbonée est grande, plus la température de fusion et l'enthalpie de changement de phase sont élevées.

Ces composés ont des enthalpies massiques de changement de phase comprises entre 150 et 250 J.g<sup>-1</sup> mais des masses volumiques relativement faibles (entre 800 et 900 kg.m<sup>-3</sup>). Ces matériaux sont en général thermiquement stables, non-toxiques et font peu de surfusion.

A noter que la plupart des paraffines ont des prix prohibitifs. En pratique, ce sont des **paraffines wax** qui sont utilisées, pour leur prix plus accessible mais qui présentent en général de moindre performances de stockage.

### 3.1.3 Les acides et alcools gras

Bien qu'ils soient plus corrosifs que les paraffines, les **acides gras** tendent à être de plus en plus étudiés, de par leurs meilleures propriétés thermodynamiques et leur gamme de température de changement de phase plus élevée. Moins connus, les **alcools gras** présentent des enthalpies de changement d'état et des densités proches de celles des paraffines pour un coût plus faible.

### 3.1.4 Les alcools de sucre

Les **Alcools de Sucre** (AS), ont une densité de stockage excellente proche de celle des hydrates de sel. De plus ils sont bon marché, abondants, non-toxiques (le Xylitol et le Sorbitol, par exemple, sont couramment utilisés dans l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire). Del Barrio et al. [33] référencent dans leur article les propriétés thermiques d'une vingtaine d'AS.

Leur point faible principal réside dans leur surfusion et leur cinétique de cristallisation. Certains AS peuvent ainsi être refroidis jusqu'à leur température de transition vitreuse sans jamais cristalliser (comme le glycérol par exemple). De plus, ils peuvent poser des problèmes de vieillissement. L'étude de ces matériaux porte autant sur l'amélioration du procédé de solidification que sur les conditions de maintien de la surfusion et le pilotage de la cristallisation pour du stockage inter-saisonnier [34], [35].

## Chapitre 1 : Introduction

La section 3.3 propose un aperçu plus détaillé de cette famille de MCP.

### 3.1.5 Comparaison

Tout d'abord, il convient d'identifier les familles de MCP dont la **température de fusion** est adaptée à la température des sous-stations de réseaux, soit entre 70 et 100°C. A noter que cette plage de température est amenée à diminuer avec les nouvelles générations de réseaux (voir section 1.3). Parmi les matériaux disponibles sur cette plage de température, plusieurs critères permettent de sélectionner un MCP :

- Puisque l'encombrement est un problème clé pour une application en sous-station, la **densité de stockage** du MCP et notamment son enthalpie volumique de changement de phase sont des paramètres particulièrement importants.
- De plus, le MCP doit avoir la plus longue durée de vie possible. Il doit donc être **stable** chimiquement au cours des cycles de fusion et solidification.
- La **surfusion** du matériau doit être minimale afin de ne pas avoir de retard à la cristallisation permettant la restitution de la chaleur latente avec le meilleur rendement possible.
- Par ailleurs, pour une mise en place en sous-station d'immeuble, des normes sanitaires très strictes peuvent exister. Le matériau sélectionné devra donc être le plus vertueux possible en terme de **toxicité**, d'**inflammabilité** et de **corrosion**.
- Enfin le MCP doit être **peu cher** et abondant.

En pratique, un compromis est souvent nécessaire entre ces différents critères en fonction de l'application envisagée.

Le Tableau 1-4 résume ces différents critères pour les familles de MCP présentées précédemment.

Tableau 1-4 : Comparaison des MCP potentiels pour une application à T < 100°C

	Paraffines	Paraffines wax	Acides gras	Alcools gras	Hydrates de sel fondus	Alcools de Sucre
Enthalpie de fusion (J.m <sup>-3</sup> )	😊	😞	😊	😊	😊😊	😊😊
Stabilité	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Surfusion	😊	😊	😊	😊	😊	😞
Corrosion	😊	😊	😞	😊	😞	😊
Inflammabilité	😞	😊	😊	😊	😊	😊
Prix	😞	😊	😊	😊	😊	😊

Les solutions aujourd'hui existantes utilisent majoritairement des paraffines et des alcools gras qui ont de faibles densités énergétiques de stockage mais ont l'avantage de poser peu de problèmes de mise en œuvre. C'est notamment ces familles de MCP qui ont été utilisées par Bentivoglio et al. [14] pour l'installation d'un système de stockage de 180 kWh en sous-station du réseau de Grenoble.

Dans le cadre de cette thèse, il a été décidé de s'intéresser à des MCP ayant une densité de stockage plus élevée, malgré leur plus faible maturité technologique. Pour une application en sous-station, les hydrates de sels fondus posent de nombreux problèmes de fusion non-congruente et de corrosion,

rendant leur utilisation particulièrement complexe. Les Alcools de Sucre apparaissent alors comme des candidats prometteurs, malgré leur surfusion importante et leur vieillissement lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées à l'air libre. **Ce travail de thèse propose de s'intéresser aux problèmes de cristallisation liés à la surfusion des Alcools de Sucre.** Concernant le vieillissement des Alcools de Sucre, cet aspect sera présenté plus en détail en section 3.3 et la stabilité du MCP retenu pour l'étude sera vérifiée au Chapitre 3.

## 3.2 Surfusion d'un MCP

Les éléments théoriques et les problèmes liés à la surfusion des MCP sont présentés en détail au Chapitre 2. Cette section a pour but de fournir des premiers éléments de compréhension afin de pouvoir comparer les différents Alcools de Sucre et leurs cinétiques de cristallisation en section 3.3.

### 3.2.1 Un problème de nucléation

Certains MCP font ce que l'on appelle de la « **surfusion** » : pendant la décharge lors d'un cycle de stockage, le matériau peut rester à l'état liquide en dessous de sa température de changement de phase. Le liquide est alors dit surfondu. Ce phénomène est connu depuis les travaux de Fahrenheit sur les thermomètres à alcool et à mercure [36].

On définit le **degré de surfusion** comme l'écart de température de l'échantillon par rapport à la température de fusion :

$$\Delta T = T_F - T \quad (1-3)$$

La température de fusion correspond à la température d'équilibre thermodynamique entre les phases solide et liquide. Pour un matériau pur, la température de cristallisation est rarement égale à la température de fusion, à cause de la surfusion. L'état de surfusion est un état hors de l'équilibre thermodynamique, une simple perturbation peut parfois suffire à rompre la surfusion et à amorcer la cristallisation. On parle **d'état métastable**. Une fois la solidification démarrée, le MCP restitue de la chaleur et sa température augmente jusqu'à atteindre sa température de changement de phase. La cristallisation se poursuit à température constante, puis le MCP cristallisé est refroidi en fin de décharge.

Cet état de surfusion est un problème cinétique lié à l'apparition d'un premier germe solide dans le liquide surfondu. L'apparition des premiers germes solides dans le liquide surfondu est appelée **nucléation** (Figure 1-14).

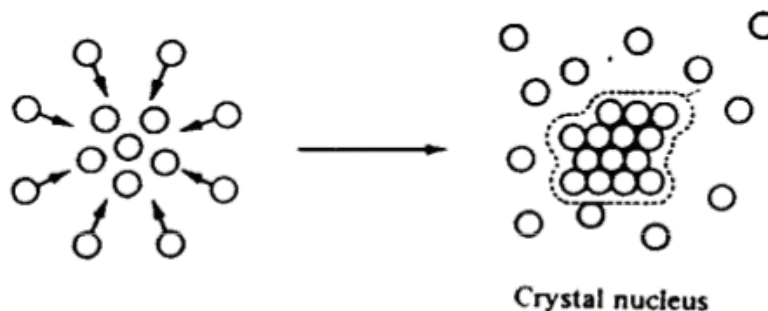


Figure 1-14 : La nucléation, ou germination, correspond à l'apparition des premiers germes cristallins [37]



## Chapitre 1 : Introduction

Par ailleurs, Bédécarrats [25] montre que la nucléation dans un MCP est un phénomène stochastique. Lors d'un refroidissement continu, des échantillons identiques ne cristallisent pas à la même température. De plus, un même échantillon subissant plusieurs cycles de chauffage-refroidissement ne cristallise pas toujours à la même température.

La nucléation peut être homogène si elle a lieu dans le volume de MCP surfondu ou hétérogène si elle a lieu sur un support de nucléation étranger (surfaces du contenant, impuretés, aspérités, etc.). La nucléation primaire hétérogène est souvent au cœur des stratégies de ruptures de surfusion.

### 3.2.2 Vitesse de croissance cristalline

Une fois les premiers cristaux apparus, ceux-ci doivent croître pour libérer de la chaleur latente. La **vitesse de croissance** dépend à la fois de la capacité de l'échangeur à extraire la chaleur émise par le cristal et de la vitesse d'intégration des particules de la phase liquide sur ce cristal [38]. Le phénomène le plus lent limite la croissance et impose sa cinétique.

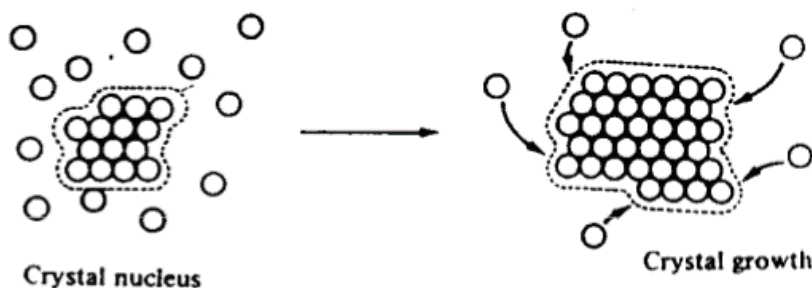


Figure 1-15 : La croissance cristalline est liée à l'intégration de particules de la phase liquide sur le cristal en croissance [37]

La plupart des MCP ont une cinétique d'intégration relativement grande et une faible conductivité thermique. La croissance est alors limitée par l'extraction de la chaleur proche de la surface en croissance et un modèle thermique suffit [39].

Toutefois certains MCP peuvent être limités dans leur croissance cristalline par le taux d'intégration des particules de la phase liquide au cristal, particulièrement pour les fluides très **visqueux** [38]. Ces matériaux n'arrivent alors pas à restituer la chaleur suffisamment rapidement. La cinétique de croissance peut être améliorée par voie chimique en utilisant des additifs (en très faible quantité pour ne pas modifier l'enthalpie de changement de phase).

### 3.2.3 Cinétiques observées

Safari et al. [40] proposent un article de review sur l'influence de la surfusion d'un MCP sur les niveaux de température restitués en décharges. Les notions de nucléation et de vitesse de croissance cristalline peuvent donner des scénarii de refroidissement très variés selon les propriétés du MCP (Figure 1-16).

Sur la Figure 1-16, les courbes (a) et (b) correspondent à un MCP ayant un faible taux de nucléation et donc sujet à la surfusion. Cette surfusion est rompue au point S, début de la cristallisation. Sur la courbe (b), la remontée est plus rapide à cause de la conductivité thermique plus importante du MCP.

La courbe (d) correspond à une décharge pour un MCP ne présentant pas de problème de surfusion mais ayant un faible taux de croissance cristalline. Dans ce cas, le changement de phase n'a pas lieu à température constante car la vitesse de refroidissement est trop importante par rapport à la cinétique de cristallisation.

Enfin, la courbe (c) représente le cas d'un MCP cumulant un faible taux de nucléation et une faible vitesse de croissance cristalline. Contrairement aux courbes (a) et (b), une fois la surfusion rompue, la température du MCP ne remonte pas à sa température de fusion mais à une température inférieure, correspondant à un équilibre entre la vitesse de refroidissement et la vitesse de cristallisation.

Ces cinétiques seront reprises et détaillées au Chapitre 2. Face à ces problèmes de surfusion et de vitesse de croissance cristalline, **il est souvent nécessaire de proposer des solutions pour amorcer et accélérer la cristallisation du MCP.**

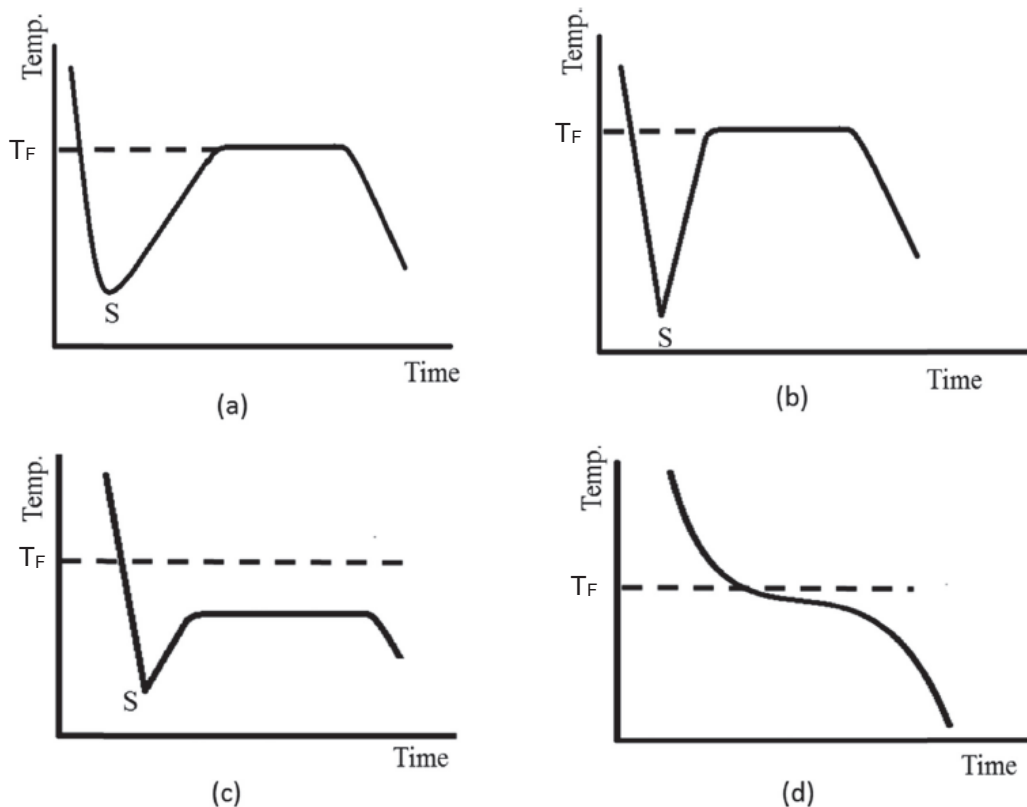


Figure 1-16 : Cinétiques de cristallisation pour des MCP avec des problèmes de surfusion et de vitesse de croissance cristalline [40]

$T_F$  : température de fusion ; S : rupture de surfusion

### 3.3 Présentation détaillée des Alcools de Sucre

#### 3.3.1 Généralités

Les **Alcools de Sucre** (AS), ou polyols, sont des composés organiques comportant au moins deux groupes hydroxyles (-OH). Ils ont une formule chimique générale  $C_nH_{2n+2}O_n$  et sont principalement utilisés par l'industrie alimentaire en tant qu'édulcorants à faible valeur calorique. La plupart sont très solubles dans l'eau et possèdent une enthalpie de dissolution positive (endothermique), produisant une sensation de froid en bouche recherchée dans certaines applications (pour la confiserie par exemple). Les AS utilisés par l'industrie agroalimentaire sont largement disponibles et à bas coût.

Les AS peuvent être classés en deux groupes : les alditols, qui ont une chaîne carbonée linéaire, et les cyclitols, qui sont des dérivés du cyclohexane. Suivant la longueur de leur chaîne carbonée, les alditols sont désignés sous le nom de pentitols, hexitols, heptitols, etc. Les alditols les plus courants chez les plantes sont les hexitols (chaîne à six atomes de carbone) et sont produits par photosynthèse.



## Chapitre 1 : Introduction

Ces petites molécules peuvent servir à former des polymères. Par exemple, le Sorbitol est utilisé comme base par l'industrie pour la réalisation de mousses de polyuréthane en y ajoutant de l'isocyanate. Les principaux AS utilisés par l'industrie sont le Xylitol, le Sorbitol, le Mannitol, l'Erythritol, le Lactiol, l'Isomalt et le Maltiol.

Hormansdorfer et al. [41] sont les premiers à proposer d'utiliser des AS pour du stockage de chaleur en 1989. Parmi les différents AS, l'Erythritol est le plus utilisé comme MCP aujourd'hui. Récemment, les AS ont commencé à être considérés comme **des candidats intéressants pour du stockage latent à des températures inférieures à 100°C**, comme pour les réseaux de chaleur [35]. Plusieurs auteurs ont dressé une liste et caractérisé des AS et leurs eutectiques pour du stockage thermique entre 75°C et 100°C [42]–[49]. En particulier, les récents travaux du projet européen SAM.SSA (Sugar Alcohol based Materials for Seasonal Storage Applications) ont étudié la faisabilité des AS pour du stockage inter-saisonnier [33]–[35], [50]–[52].

La Figure 1-17 représente la température de fusion de certains AS en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée. Pour une application à  $T < 100^\circ\text{C}$ , seuls les monomères linéaires sont intéressants. La suite de la présentation se concentrera donc sur ces derniers.

Un autre aspect majeur pour sélectionner le MCP dans cette étude est le prix. En effet, Shao et al. [44] relèvent des prix variant de 3 à 10 €/kg pour le Xylitol à plusieurs centaines de milliers d'euros par kilogramme pour certains isomères comme le L-Sorbitol. Cette étude se limitera donc à des matériaux accessibles économiquement et nous pourrions par exemple mettre de côté l'Adonitol et le L-Arabitol, aux performances proches de celles du Xylitol mais 10 fois plus chers.

Pour la suite de cette section, ont été retenus l'Erythritol, le Xylitol, le Sorbitol et leurs mélanges. Dans un premier temps, chaque sucre sera présenté individuellement. Puis la section 3.3.6 proposera une comparaison des performances de stockage de ces différents sucres.

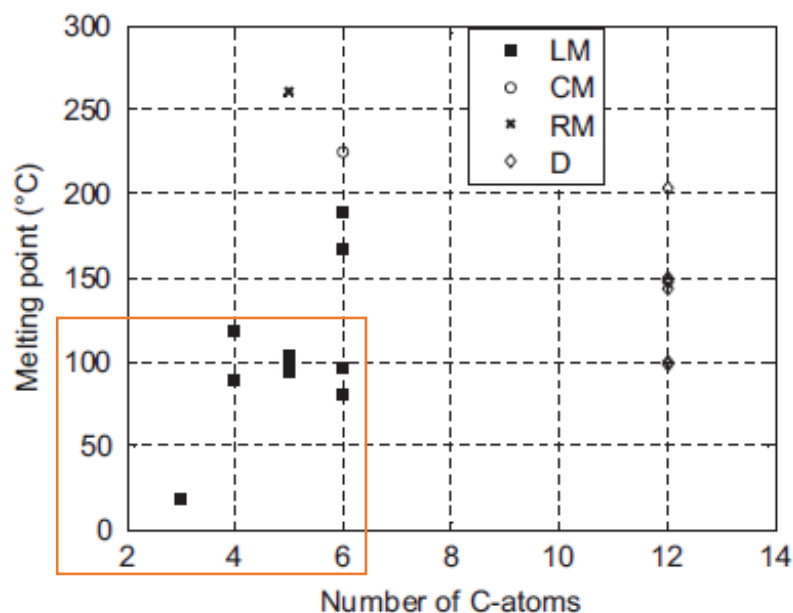


Figure 1-17 : Température de fusion des AS en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée [33]  
LM = Linear Mono-saccharide ; CM = Cyclic Mono-saccharide  
RM = Ramified Mono-saccharide ; D = Di-saccharide

### 3.3.2 L'Erythritol

L'**Erythritol**, ou E968, est un édulcorant naturel que l'on trouve notamment dans les fruits ou les aliments fermentés. Parmi les AS, c'est celui qui a été le plus étudié comme potentiel MCP. Il a une température de fusion de **118°C** et a une enthalpie de fusion de **340 J.g<sup>-1</sup>** [33]. Il a notamment été utilisé pour des applications en transport de chaleur de récupération [26], [53] ou pour des fours solaires [54], [55]. Shukla et al. [56] ont montré que l'Erythritol était relativement stable lors d'essais de cyclage en DSC (1000 cycles sous air allant jusqu'à 130°C). D'un autre côté, Zhang et al. [57] ont observé une dégradation de 19,8% de l'enthalpie de fusion de l'Erythritol après seulement 2 heures à 155°C sous air.

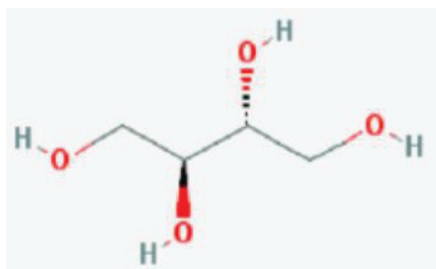


Figure 1-18 : Erythritol C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> [44]

Comme beaucoup d'AS, l'Erythritol fait de la **surfusion** mais celle-ci est **légère** et un sous-refroidissement suffit à la rompre (Figure 1-19). Si la surfusion de l'Erythritol peut sembler importante sur ces mesures par DSC, il convient de rappeler que le degré de surfusion critique permettant la rupture de surfusion dépend beaucoup de la taille des échantillons étudiés. Pour des cuves de stockage utilisant de l'Erythritol, les degrés de surfusion observés sont bien plus faibles. En outre, plusieurs solutions permettent de réduire encore davantage ce phénomène (voir Chapitre 2).

Une fois la surfusion rompue, l'Erythritol a une **croissance cristalline relativement élevée** par rapport aux autres AS, de l'ordre du mm par seconde [34], [50], [58].

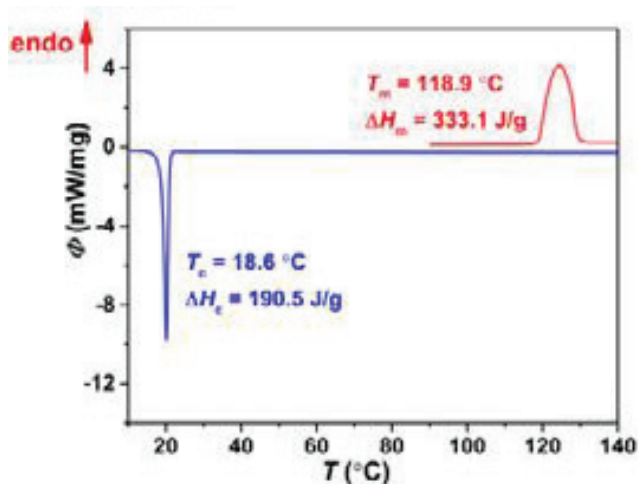


Figure 1-19 : Cycle fusion solidification de l'Erythritol en DSC avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> [44]

Afin d'augmenter la conductivité thermique de l'Erythritol, Karthik et al. [59] proposent un MCP composite obtenu en imprégnant des mousses de graphite. Cette encapsulation de l'Erythritol permet également de réduire la surfusion de l'Erythritol [67].

## Chapitre 1 : Introduction

Puisque sa température de fusion est légèrement élevée pour une application sur des réseaux de chaleur, des mélanges utilisant de l'Erythritol et des polyalcools [42] ainsi que des eutectiques avec d'autres AS (Xylitol et Sorbitol) [43], [45], [60], [61] ont été étudiés.

### 3.3.3 Le Xylitol

Le **Xylitol** (E967) a été découvert en 1891 et est largement utilisé comme édulcorant dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique. Il est généralement produit par extraction de la xylane contenue dans des bois ou des fruits. La xylane est ensuite convertie en xylose par hydrolyse acide, puis hydrogénée pour obtenir le Xylitol. Comme la plupart des polyols, il produit un effet rafraîchissant en bouche. Cet effet est particulièrement marqué avec le Xylitol qui est l'édulcorant utilisé dans les friandises « rafraîchissant l'haleine ».

Deux formes cristallines du Xylitol sont référencées dans la littérature [62] : une forme monoclinique et hygroscopique métastable, avec une température de fusion de 61°C, et une forme orthorhombique stable, avec une température de fusion de **93°C**. Cette première forme métastable n'a cependant jamais été observée dans les récents travaux sur la cristallisation du Xylitol [63], [64]. Ce polymorphisme sera discuté plus en détail au Chapitre 2.

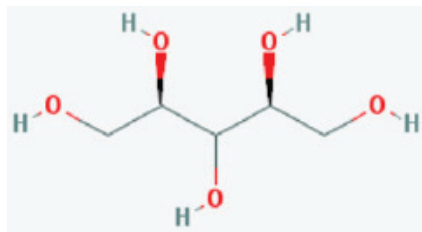


Figure 1-20 : Xylitol  $C_5H_{12}O_5$  [44]

Il s'agit de l'un des sucres retenus par le projet SAM.SSA [33], [35]. En particulier, Zhang et al. [52] proposent une caractérisation détaillée des propriétés importantes du Xylitol comme potentiel MCP. Il a une enthalpie de fusion de **240 J.g<sup>-1</sup>** (voir Chapitre 3), une masse volumique solide de 1,5 g.cm<sup>-3</sup> et liquide de 1,34 g.cm<sup>-3</sup> [35] et une conductivité thermique de 0,42 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 30°C [52]. Le Chapitre 3 proposera une caractérisation détaillée des propriétés du Xylitol utilisées dans ce travail de thèse.

Contrairement à l'Erythritol, le Xylitol a une **surfusion très forte** qui ne peut pas être rompue par simple sous-refroidissement (Figure 1-21). Ainsi, il est possible de maintenir ce MCP à température ambiante plusieurs heures sans observer de cristallisation. C'est notamment cette propriété qui intéresse le projet SAM.SSA [51], pour du stockage inter-saisonnier.

Le Xylitol a aussi l'inconvénient d'avoir une **vitesse de croissance cristalline très faible**, de l'ordre du µm par seconde [52]. Plusieurs articles, présentés en détail au Chapitre 2, proposent des stratégies de rupture de surfusion afin de forcer la cristallisation et d'augmenter les cinétiques de croissance du Xylitol.

Concernant sa stabilité chimique, Kaizawa et al. [53] mesurent une température de dégradation du Xylitol (correspondant à une perte de masse supérieure à 2%) de 200°C par analyse thermogravimétrique sous air. De leur côté, Zhang et al. [57] observent un brunissement du Xylitol et une dégradation de 7,8% de son enthalpie de fusion après avoir maintenu leur échantillon 2 heures à 135°C sous air.

De nombreux eutectiques formés à partir du Xylitol ont été étudiés afin de baisser sa température de fusion, mais tous ont le même comportement en surfusion et sont donc difficilement utilisables

comme MCP [33], [44], [45]. Par ailleurs, Biçer [65] propose un procédé de synthèse d'esters à partir du Xylitol pour en faire des MCP avec une température de fusion proche de la température ambiante.

Enfin, He [66] et Jana [67] proposent des matériaux composites en infiltrant du Xylitol dans une matrice d'aluminium ou de carbone afin d'améliorer sa conductivité thermique. A noter que l'utilisation de ces matrices n'a pas permis d'amorcer la cristallisation du Xylitol par nucléation primaire hétérogène.

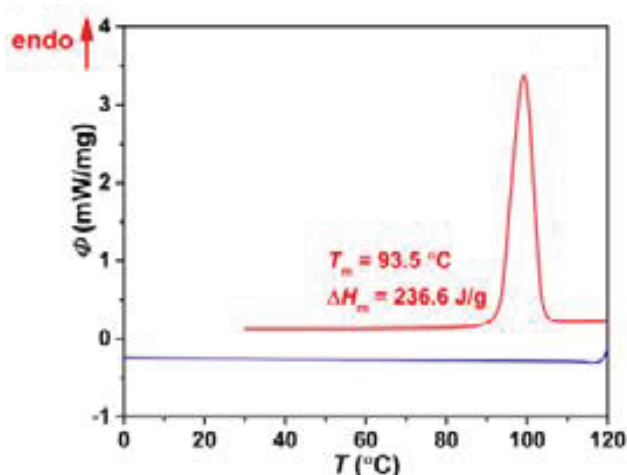


Figure 1-21 : Cycle fusion refroidissement du Xylitol en DSC avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [44]

### 3.3.4 Le Sorbitol

Le **Sorbitol**, ou E420, est largement utilisé dans différents secteurs industriels (en agroalimentaire mais aussi en médecine, en microbiologie et dans certains cosmétiques).

Le Sorbitol est un polyol pouvant se présenter sous deux isomères : D ou L. Ces deux formes dépendent de l'orientation des groupes OH portés pour la molécule (Figure 1-22). Classiquement l'appellation « Sorbitol » renvoie au D-Sorbitol puisque c'est l'isomère le plus utilisé et le moins cher.

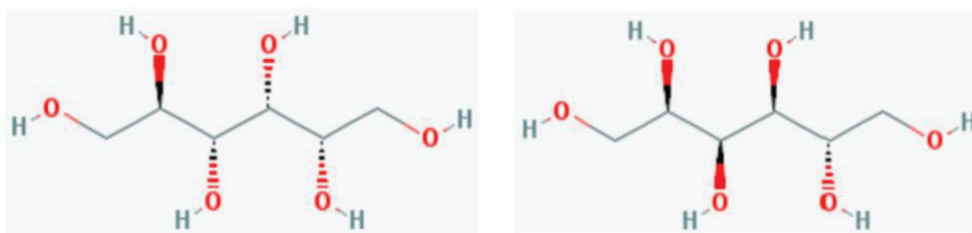


Figure 1-22 : D-sorbitol (à gauche) et L-sorbitol (à droite)  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  [44]

Comme le Xylitol, le Sorbitol ne peut pas cristalliser par simple sous-refroidissement (Figure 1-23). Toutefois, le Sorbitol est également sujet à des problèmes importants de **polymorphisme** [68], complexifiant la compréhension de ses mécanismes de nucléation. Il peut également subir des transitions vitreuses à températures proches des conditions atmosphériques.

Par ailleurs, le Sorbitol a une température de fusion de  $97,5^\circ\text{C}$  et une enthalpie de changement de phase de  $166 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , bien inférieure à celles du Xylitol et de l'Erythritol. Le Sorbitol a été étudié pour la confection d'eutectiques d'AS [69] ou de nanocomposants pour l'électronique en y ajoutant des particules d'or [70].

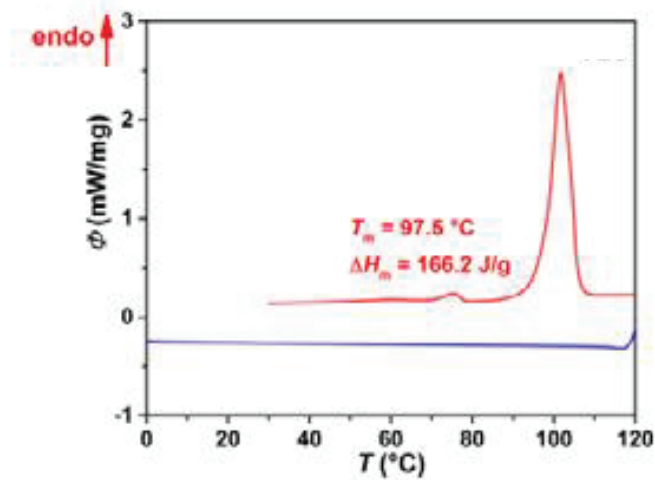


Figure 1-23 : Cycle fusion refroidissement du D-sorbitol en DSC avec une rampe de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  [44]

### 3.3.5 Les eutectiques d'Alcools de Sucre

Les **eutectiques** sont des mélanges de deux ou plusieurs MCP obtenus à partir d'un point singulier du diagramme de phase (Figure 1-24). En particulier, ils se comportent comme des matériaux purs et changent de phase à température constante. Par ailleurs, l'eutectique est le point du diagramme de phase avec la température de fin de fusion la plus faible. En pratique, on utilise souvent cette propriété pour abaisser la température de fusion d'un MCP prometteur.

Plusieurs auteurs ont étudiés les mélanges de deux AS pour le stockage thermique par MCP [33], [43]–[45], [60], [61], [69], [71], souvent dans le but d'abaisser la température de fusion de l'Erythritol ou du D-Mannitol. Un des eutectiques les plus prometteurs est le mélange **Xylitol/Erythritol** car il a une densité de stockage très élevée pour une température de fusion autour de **83°C**. Diarce et al. [43] et Shao et al. [44] étudient un mélange avec 25% d'Erythritol (Figure 1-24) alors que del Barrio et al. [33] retiennent un point eutectique avec 36% d'Erythritol.

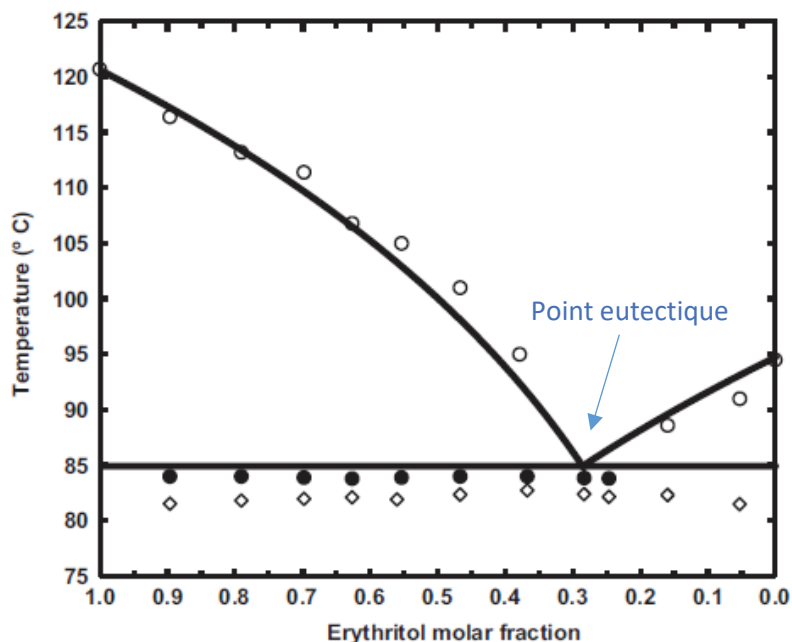


Figure 1-24 : Diagramme de phase du mélange Erythritol Xylitol – points expérimentaux et modèle [43]

Shao et al. [44] caractérisent les propriétés thermodynamiques de plusieurs eutectiques d'AS. Les eutectiques dont la température de fusion est inférieure à 100°C étudiés par Shao et al. [44] ont une **forte surfusion** et ne cristallisent pas par simple sous-refroidissement, comme le Xylitol.

### 3.3.6 Comparaison

Suite à leur étude d'une large gamme d'AS et de leurs eutectiques, Shao et al. [44] les classent en trois catégories : ceux qui ne posent que peu ou aucun problème de surfusion, ceux pour lesquels on peut rompre la surfusion par sous-refroidissement et enfin ceux qui ne cristallisent jamais par sous-refroidissement (Figure 1-25). **L'ensemble des AS dont la température de fusion est inférieure à 100°C présentent des problèmes de forte surfusion.** 100°C semble être une limite entre deux régimes de comportement très différents [44].

Par ailleurs, l'enthalpie de changement de phase des AS avec une température de fusion supérieure à 100°C est globalement plus élevée que pour les AS avec une température de fusion inférieure à 100°C. Certains auteurs utilisent des modèles de simulation dynamique moléculaire pour expliquer cette forte enthalpie de fusion observée [49], [52], [72], [73]. Les **liaisons hydrogènes** jouent un rôle majeur. Dans leur article, Inagaki et al. [49] proposent une stratégie de sélection des AS pour maximiser leur enthalpie de fusion à partir de la longueur des chaînes carbonées et du nombre de groupes OH portés.

Pour le cas d'application de cette thèse ( $T < 100^\circ\text{C}$ ), il sera nécessaire de travailler avec des AS ayant une forte surfusion. Le Xylitol et l'eutectique Xylitol/Erythritol apparaissent alors comme des candidats très prometteurs, grâce à leur enthalpie de changement de phase élevée. Ces deux sucres ont également été retenus dans les travaux de Palomo del Barrio et al. [33], [35].

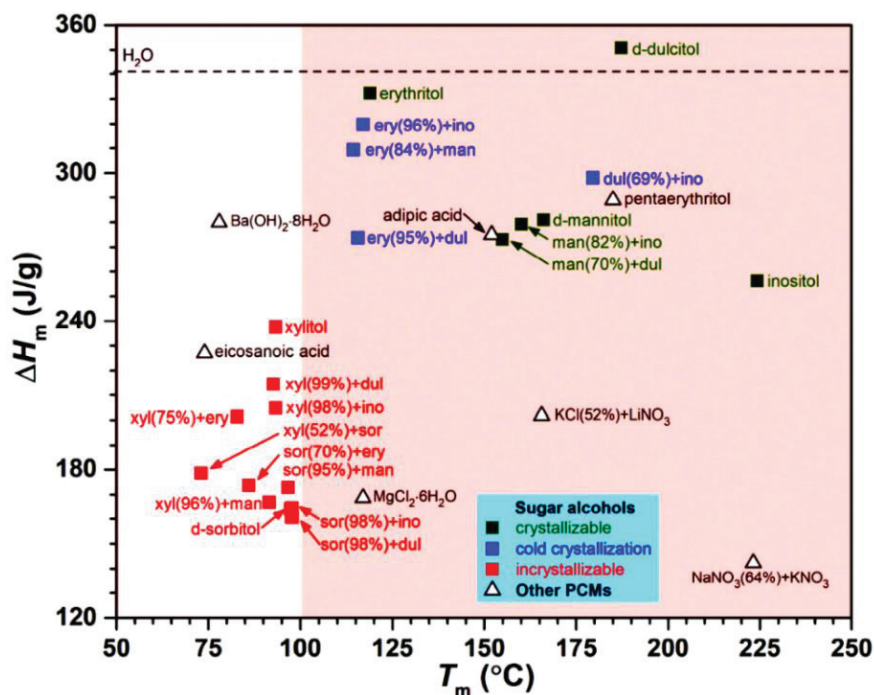


Figure 1-25 : Température et enthalpie de fusion des AS étudiés par Shao et al. en comparaison à d'autres MCP [44]

Toutefois, l'eutectique Xylitol/Erythritol a une vitesse de croissance cristalline presque dix fois plus faible que le Xylitol pur [43] (Figure 1-26). Même si cet eutectique Xylitol/Erythritol est particulièrement intéressant de par sa température de fusion plus faible, adaptée aux futures générations de réseaux de chaleur, il a été décidé de mettre de côté ce MCP à cause de ce faible taux de croissance et de la complexité supplémentaire qu'implique l'étude d'un eutectique.

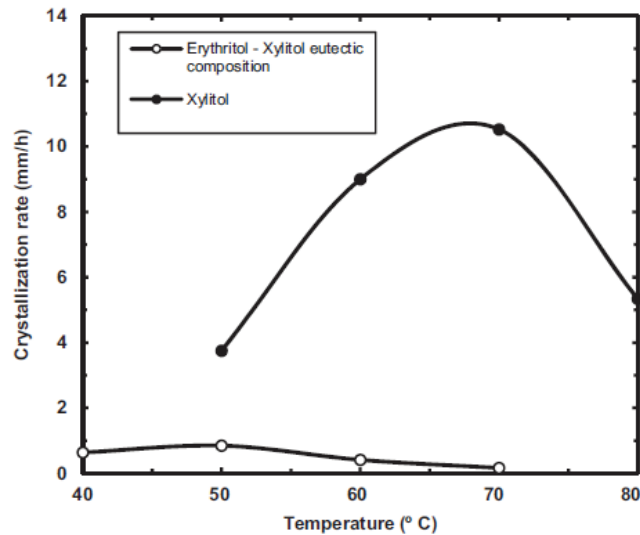


Figure 1-26 : Taux de croissance cristalline du Xylitol pur et de l'eutectique Xylitol/Erythritol [43]

Le Tableau 1-5 résume les éléments de comparaison des différents AS présentés dans ce Chapitre et les raisons de la sélection du Xylitol. Pour ce sujet de thèse, il a été décidé de s'intéresser aux problèmes de nucléation et de croissance du Xylitol afin de proposer **une solution adaptée de rupture de surfusion** pour un système de stockage journalier type tubes et calandre.

Tableau 1-5 : Comparaison des Alcools de Sucre retenus pour une application à  $T < 100^{\circ}\text{C}$

	Température de fusion	Enthalpie de fusion	Cristallisation par refroidissement (nucléation primaire)	Taux de croissance	Polymorphisme
Erythritol	☹	☺☺	☺	☺	☺
Xylitol	☺	☺	☹	☹	☺
Sorbitol	☺	☹	☹	☹	☹
Xylitol/Erythritol	☺☺	☺	☹	☹	☺

#### 4 Problématique de la thèse

Les **Alcools de Sucre** sont des MCP prometteurs pour une application de stockage thermique décentralisé en sous-station d'un réseau de chaleur. En effet, ils ont une densité de stockage élevée et sont parfaitement inoffensifs chimiquement. Le Xylitol, MCP retenu pour cette étude, a une température de fusion de  $93^{\circ}\text{C}$  et une enthalpie de changement de phase de  $238 \text{ J.g}^{-1}$ .

Cependant, les Alcools de Sucre avec une température de fusion adaptée, inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , ont tous **de faibles taux de croissance et de nucléation, rendant impossible la restitution de la chaleur latente en décharge sans ajout d'un système de rupture de surfusion adapté.**

Plusieurs auteurs ont récemment proposé diverses techniques de rupture de surfusion et d'accélération de la cristallisation du Xylitol. De cet état de l'art, présenté en détail au Chapitre 2, **l'agitation par bullage** se révèle être une technique particulièrement prometteuse puisqu'elle permet



de créer un grand nombre de cristaux dans le Xylitol surfondu agité (Figure 1-27). Cependant, les mécanismes de nucléation et de croissance en jeu restent mal compris.

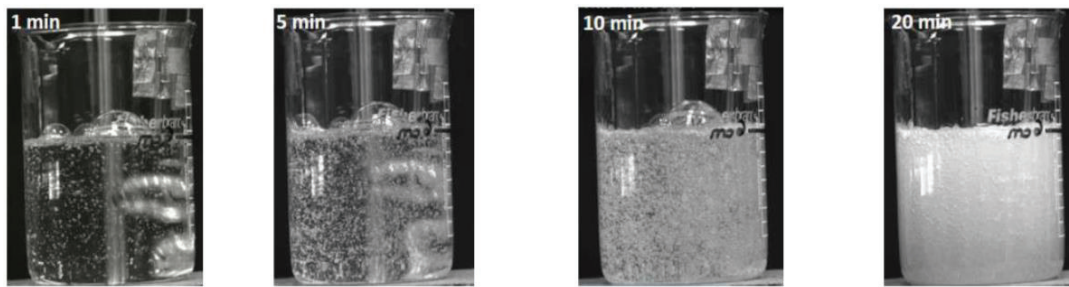


Figure 1-27 : Crystallisation du Xylitol par bullage (débit d'air 80 L.h<sup>-1</sup> et surfusion de 45°C) [51]

Le Laboratoire des Composants et Systèmes Thermiques (LCST) du LITEN – CEA Grenoble travaille depuis plusieurs années sur les systèmes de stockage par MCP avec échangeur tubes et calandre et a initié ce sujet de thèse en partenariat avec le Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP) de Lyon. Le partenariat avec le LAGEPP, notamment spécialisé en cristallisation industrielle, vise à mieux comprendre les phénomènes liés à la rupture de surfusion du Xylitol.

De 2014 à 2017, le LCST a testé avec succès la rupture de surfusion du Xylitol par bullage à l'échelle du démonstrateur, un module de stockage type tubes et calandre contenant 400 kg de MCP et présenté en détail au Chapitre 6. Ces essais ont donné des résultats très encourageants mais ont aussi mis en évidence la complexité des phénomènes physiques liés à la cristallisation du Xylitol.

**Le but de cette thèse est alors de mieux comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance de la rupture de surfusion du Xylitol par bullage, de proposer des modèles permettant de coupler thermique et cinétique de cristallisation et d'améliorer les solutions aujourd'hui mises en œuvre.**

Le Chapitre 2 proposera un état de l'art détaillé sur les mécanismes de nucléation et de croissance afin de mieux comprendre les solutions de rupture de surfusion du Xylitol proposées dans la littérature. Ensuite, le Chapitre 3 proposera de caractériser le MCP utilisé tout le long de ce travail de thèse et d'étudier les mécanismes de nucléation du Xylitol surfondu agité. En particulier, il permettra de proposer une nouvelle méthode de rupture de surfusion du Xylitol, en couplant agitation et ensemencement. Une étude expérimentale détaillée de cette stratégie de rupture de surfusion, à l'échelle du bécher (400 mL de MCP), fera l'objet d'un Chapitre 4. Puis, le Chapitre 5 proposera des premiers modèles pour les taux de nucléation et les cinétiques de changement de phase obtenus avec cette technique. Enfin, le Chapitre 6 étudiera le passage à l'échelle du démonstrateur en intégrant un dispositif de bullage et d'ensemencement.



## Chapitre 2 : Etat de l'art – la cristallisation du Xylitol

Pour utiliser le Xylitol dans un système de stockage par MCP, il est nécessaire d'intégrer au stockage une technique de rupture de surfusion. Ce Chapitre propose donc **un état de l'art de la cristallisation du Xylitol**, en s'appuyant notamment sur la théorie de la nucléation et de la croissance cristalline.

### 1 Surfusion et nucléation primaire

#### 1.1 Notion de germe critique

Au Chapitre 1, la notion de surfusion d'un MCP a été introduite, notamment en définissant le degré de surfusion avec l'équation (1-3). Pour amorcer la cristallisation, un premier germe cristallin, appelé nucleus, doit se former dans le MCP surfondu. La théorie classique de la nucléation est basée sur la description de la **nucléation primaire homogène**, qui correspond à la formation de germes cristallins au cœur du volume liquide. Si historiquement ces modèles ont plutôt été développés pour de la nucléation en solution sursaturée, ils ont également été adaptés au milieu fondu.

L'énergie nécessaire à la formation du premier germe cristallin correspond à l'énergie nécessaire à la rupture de surfusion. La variation d'enthalpie libre  $\Delta G_V$ , associée à la transformation d'un volume de phase fondue en cristal, est négative lorsque le liquide est surfondu puisque le matériau cherche à rejoindre l'état cristallin, plus bas en énergie. Il s'agit de la force motrice à la nucléation. A l'inverse, la formation d'une nouvelle interface solide-liquide autour du germe créé nécessite une variation d'enthalpie libre  $\Delta G_S$  positive. C'est donc un frein à la formation de germes.

La variation d'enthalpie libre associée à la cristallisation d'un volume de liquide dépend de l'écart à la situation d'équilibre représenté soit par la sursaturation en solution, soit par le degré de surfusion en milieu fondu. La sursaturation représente un écart par rapport à la concentration d'équilibre qui dépend de la température.

Pour une nucléation primaire homogène, et si l'on suppose que les germes créés sont sphériques et de rayon  $R$ , la variation d'enthalpie libre peut s'écrire :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi R^3 L_F \frac{\Delta T}{T_F} + 4\pi R^2 \gamma_{s,l} \quad (2-1)$$

Avec  $\Delta T = T - T_F$  le degré de surfusion,  $-L_F$  l'enthalpie volumique liée au changement d'état et  $\gamma_{s,l}$  l'énergie de surface entre le MCP solide et liquide. La Figure 2-1 représente la variation d'enthalpie libre en fonction du rayon du germe  $R$  pour deux températures différentes, notées  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_2 > T_1$ , et donc avec un degré de surfusion croissant.

Pour un degré de surfusion donné, la variation d'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique de taille  $R$  est d'abord croissante, passe par un maximum pour  $R = R^*$ , puis décroît. Le système cherchant toujours à rejoindre le niveau d'énergie plus faible, la Figure 2-1 montre que des germes de rayon  $R < R^*$  vont avoir tendance à fondre, le terme de surface l'emporte, alors que des germes de rayon  $R > R^*$  sont stables et peuvent croître librement.  $R^*$  est appelé le **rayon critique**. De plus, la Figure 2-1 montre que  $R^*$  dépend du degré de surfusion. Plus le degré de surfusion est élevé, plus  $R^*$

diminue et plus la nucléation est favorisée. **Le degré de surfusion est bien une force motrice à la nucléation.**

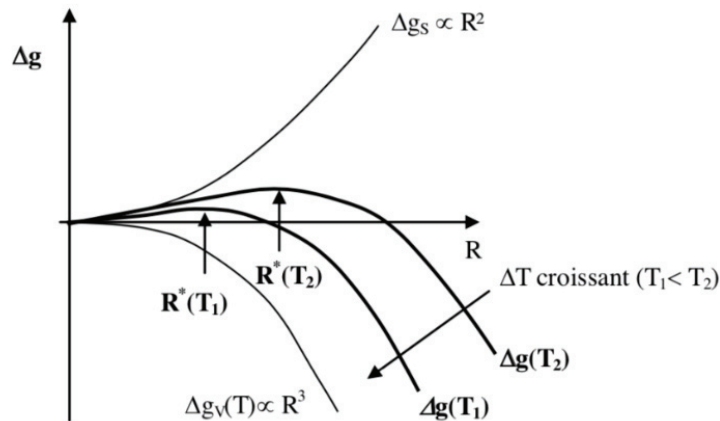


Figure 2-1 : Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [74]

En utilisant la dérivée de l'équation (2-1) on peut montrer que :

$$R^* = \frac{2\gamma_{s,l}T_F}{L_F\Delta T} \quad (2-2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{s,l}^3T_F^2}{3L_F^2(\Delta T)^2} \quad (2-3)$$

Toutefois ce rayon critique  $R^*$  est souvent très difficile à déterminer car il dépend de l'énergie de surface  $\gamma_{s,l}$ , une grandeur difficilement mesurable. Pour le Xylitol, Zhang et al [57] estime cette énergie interfaciale  $\gamma_{s,l}$  à  $58 \text{ mJ.m}^{-2}$  environ. On obtient alors  $R^*_{\text{Xyl}} \approx 4 \text{ nm}$  pour un degré de surfusion de  $30^\circ\text{C}$ . Cet ordre de grandeur permet de montrer que les germes critiques sont des objets de l'ordre du nanomètre et sont donc invisibles à l'œil nu.

## 1.2 Le taux de nucléation primaire homogène

### 1.2.1 Théorie

La nucléation est le mécanisme correspondant à la formation de germes surcritiques, pouvant croître librement. Le **taux de nucléation**  $J_p$  représente le nombre de ces germes créés par unité de volume et par unité de temps. Puisque le degré de surfusion est la force motrice à la création des germes,  $J_p$  dépend de la température du milieu  $T$ . Les ouvrages d'Herlach [74] et Kashchiev [75] fournissent une excellente base théorique sur la théorie classique de la nucléation primaire homogène. Herlach [74] montre que l'on peut écrire le taux de nucléation  $J_p$  comme le produit de la quantité de germes critiques par unité de volume et de leur probabilité de devenir surcritiques :

$$J_p(T) = s^*N_0f_v\Gamma_z\exp(-\Delta G_a/k_B T)\exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (2-4)$$

Avec  $s^*$  le nombre de monomères en surface du germe critique,  $f_v = k_B T/h$  la fréquence vibratoire des éléments de la phase liquide ( $h$  la constante de Planck),  $N_0$  le nombre total de monomères par unité de volume,  $\Gamma_z$  le facteur de Zeldovich,  $\Delta G_a$  l'énergie d'activation pour passer d'un germe critique à surcritique et  $\Delta G^*$  la variation d'enthalpie libre pour la formation d'un germe critique.

L'équation (2-4) est la forme la plus détaillée du taux de nucléation  $J_p$  mais est très peu utilisée en pratique. En effet, beaucoup de grandeurs de cette équation sont difficilement mesurables. Le terme  $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$  étant dominant, le taux de nucléation est souvent approché par une fonction de la forme :

$$J_p(T) = K_V^{\text{hom}} \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (2-5)$$

Avec  $K_V^{\text{hom}}$  une constante expérimentale supposée indépendante de la température. Pour de la nucléation en milieu fondu,  $\Delta G^*$  dépend aussi de la température et on préfère souvent utiliser une équation de la forme ci-dessous [76] :

$$J_p(T) = K_V^{\text{hom}} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T(\Delta T)^2}\right) \quad (2-6)$$

Avec  $A$  et  $B$  deux constantes expérimentales supposées indépendantes de la température et  $\Delta T$  le degré de surfusion.

Dans leur article, Zhang et al [57] utilisent leur estimation de l'énergie de surface liquide-solide du Xylitol et de l'Erythritol pour calculer l'énergie d'activation de la nucléation primaire  $\Delta G^*$ . Ils trouvent un ordre de grandeur de différence, permettant d'expliquer pourquoi le Xylitol peut être maintenu en surfusion à température ambiante, contrairement à l'Erythritol. Leurs estimations sont cependant inappropriées pour représenter en détail les taux de nucléation primaire des deux Alcools de Sucre.

### 1.2.2 Limite de zone métastable

A partir des équations décrites précédemment, il est possible de représenter l'évolution du taux de nucléation en fonction de la température du milieu fondu (Figure 2-2).

Il apparaît alors que le taux de nucléation augmente lorsque le degré de surfusion augmente. En particulier, il existe une température  $T^*$  pour laquelle le taux de nucléation devient très grand devant 1, pouvant atteindre des taux jusqu'à  $10^{30}$  germes par seconde et par unité de volume. La nucléation est alors spontanée et massive. La surfusion du matériau est rompue. A l'inverse, pour  $T > T^*$  le taux de nucléation peut être très faible devant 1. Le taux de nucléation représente alors une probabilité d'apparition de nuclei et le liquide peut rester surfondu très longtemps avant de voir effectivement apparaître le premier germe. Dans ce domaine de température, la nucléation est possible mais aléatoire et peu intense. De plus, elle n'aura lieu qu'après un temps d'induction, d'autant plus court que  $T$  sera proche de  $T^*$ .

La température  $T^*$  permet alors de définir deux zones avec des comportements très différents. Elle correspond à la **limite de zone métastable**. En effet pour  $T < T^*$ , la nucléation massive permet de rapidement faire cristalliser le matériau qui quitte alors son état métastable pour un état cristallin. Cette valeur limite  $T^*$  est souvent déterminée expérimentalement plutôt que calculée. Pour ce faire, un volume de phase fondue est refroidi jusqu'à observer un début de cristallisation. La température

pour laquelle débute la cristallisation correspond à la limite de zone métastable permettant une nucléation massive. Clause et al. [77] détaillent ce protocole de mesure de  $J_p(T)$  dans leur article.

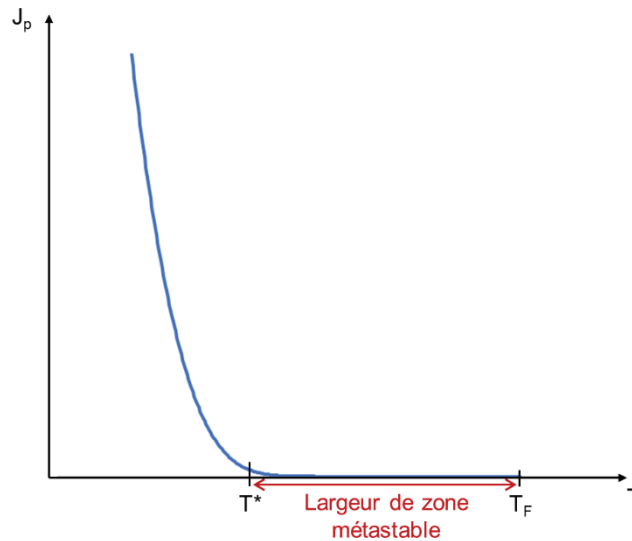


Figure 2-2 : Variation du taux de nucléation primaire  $J_p$  ( $\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la température  $T$   
 $T_F$  : température de fusion ;  $T^*$  : température seuil de rupture de surfusion

Il est important de noter que le taux de nucléation s'exprime par unité de volume. La formation d'un unique germe cristallin permettant souvent de rompre la surfusion du matériau, il est alors évident qu'un échantillon plus gros pourra cristalliser plus facilement qu'un échantillon de petite taille. En pratique cela peut se traduire par des limites de zone métastable différentes en fonction du volume de liquide considéré. Il n'est pas rare d'observer des cristallisations spontanées et intenses pour de gros volumes mais de pouvoir maintenir très longtemps en surfusion des échantillons de faible volume du même matériau [39].

### 1.2.3 Influence de la viscosité

Pour des matériaux très **visqueux**, comme pour les Alcools de Sucre, il n'est plus possible de considérer que  $K_V^{\text{hom}}$  est indépendant de la température. En effet, une forte viscosité se traduit par une faible diffusivité (loi de Stokes-Einstein) et il est alors plus difficile pour un monomère de la phase liquide de rejoindre un germe critique. Le taux de nucléation diminue. Jackson [38] propose une description de la théorie de la nucléation centrée sur les phénomènes de diffusion détaillant cette question. L'équation (2-5) peut alors se réécrire [74] :

$$J_p(T) = \frac{K_\eta}{\eta(T)} \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (2-7)$$

Avec  $K_\eta \sim 10^{36} \text{ N.m}^{-5}$  selon l'approximation de Turnbull [74].

La viscosité augmentant lorsque la température diminue, pour des fluides très visqueux, elle peut devenir prépondérante devant le terme exponentiel. La Figure 2-3 représente l'évolution du taux de nucléation en fonction de la température pour un fluide très visqueux.

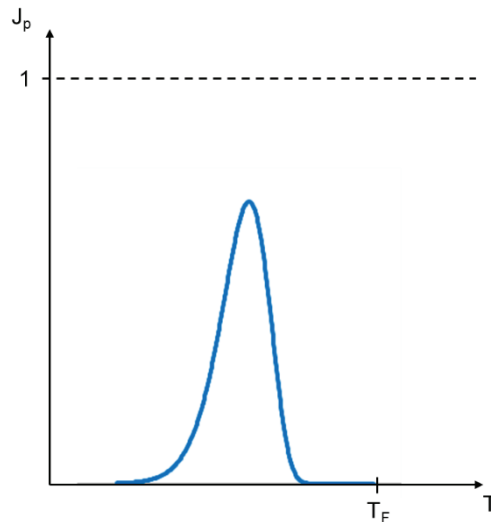


Figure 2-3 : Influence d'une forte viscosité sur le taux de nucléation

Le taux de nucléation passe alors par un maximum  $J_{\max}$ . Sur la Figure 2-3,  $J_{\max}$  est inférieur à 1, ce qui signifie que le matériau peut être refroidi indéfiniment sans jamais pouvoir observer de nucléation massive et spontanée. **Il n'y a plus de limite de zone métastable.**

### 1.3 Cas des Alcools de Sucre

#### 1.3.1 Importance de la viscosité du Xylitol

Plusieurs auteurs ont étudié les taux de nucléation primaire des Alcools de Sucre en milieu fondu autour de leur transition vitreuse [78], [79]. En particulier, Huang et al [78] essaient de faire cristalliser des échantillons de 10-20 g de Xylitol maintenus à des températures proches de leur température de transition vitreuse  $T_g$  et observent la formation des nuclei avec un microscope polarisé. **Aucun nucleus n'a été détecté en 6 mois**, même après un réchauffement des échantillons à des températures plus élevées pour favoriser la croissance cristalline. Les auteurs proposent alors une limite pour le taux de nucléation primaire à  $10^{-2} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , présentée Figure 2-4, et qu'ils comparent à une estimation du taux de nucléation primaire théorique, calculée à partir de l'équation (2-7) faisant intervenir la viscosité et en considérant une énergie interfaciale de  $35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  (basée sur les valeurs obtenues pour le D-Arabitol et proches estimations de Zhang et al. [57]).

Par ailleurs, Huang et al. [78] montrent dans leurs travaux qu'il est nécessaire de prendre en compte **l'influence de la viscosité** pour représenter le taux de nucléation primaire des Alcools de Sucre surfondus (équation (2-7)). A noter que Huang et al. [78] privilégient en réalité une autre méthode, moins courante, en utilisant les cinétiques de croissance cristalline plutôt que la viscosité. Ce résultat peut notamment permettre d'expliquer les différences de cinétiques de cristallisation entre le Xylitol et l'Erythritol. C'est ce que proposent Shao et al. [80]. Dans leur article, les auteurs mesurent le comportement rhéologique des différents Alcools de Sucre et montrent que pour un même degré de surfusion, la viscosité du Xylitol est environ 20 fois plus élevée que celle de l'Erythritol (Figure 2-5). L'Erythritol, moins visqueux, peut donc cristalliser par simple refroidissement, contrairement au Xylitol.

S'il est possible de définir une température de rupture de surfusion par nucléation primaire pour l'Erythritol, **la viscosité élevée du Xylitol freine considérablement les mouvements de réorganisation moléculaire et rend impossible la rupture de surfusion du Xylitol par simple refroidissement**, comme déjà montré sur les courbes DSC des deux Alcools de Sucre présentées au Chapitre 1.

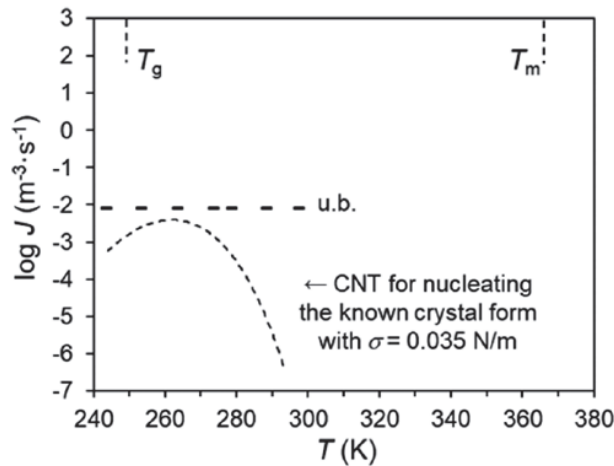


Figure 2-4 : Limite pour le taux de nucléation du Xylitol et estimation du taux de nucléation primaire [78]

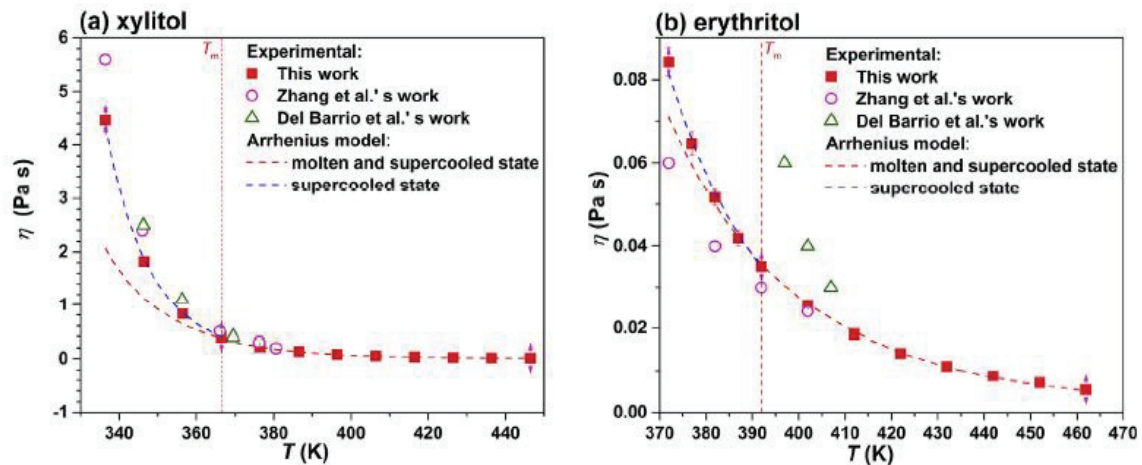


Figure 2-5 : Viscosité en fonction de la température pour le Xylitol (a) et l'Erythritol (b) [80]

### 1.3.2 Discussion : polymorphisme et règle des phases d'Ostwald

Cependant, un autre phénomène permet également d'expliquer les taux de nucléation primaire particulièrement faibles du Xylitol : le **polymorphisme**. Chaque variété polymorphique d'un matériau a la même composition chimique mais possède sa propre structure cristalline. Dans ce cas, les énergies du réseau cristallin diffèrent également et les barrières énergétiques pour la nucléation ne seront pas les mêmes. En fait, pour un même degré de surfusion, le taux de nucléation d'une forme métastable est généralement plus élevé que le taux de nucléation de la forme stable. En pratique, de nombreuses cristallisations passent donc par des formes solides intermédiaires. La forme cristalline métastable apparaît la première pour des raisons cinétiques, puis se transforme en la forme stable au bout d'un certain temps, pouvant durer plusieurs années [76]. C'est la **règle des phases** d'Ostwald.

Huang et al. [78] mettent en avant ce phénomène pour la cristallisation du Sorbitol. Ils parviennent notamment à amorcer la cristallisation du Sorbitol par simple refroidissement grâce à la nucléation d'une forme métastable avec une plus faible énergie interfaciale liquide/solide. Ainsi, les auteurs expliquent leur difficulté à faire cristalliser le Xylitol par l'absence d'une forme polymorphique métastable avec une faible énergie interfaciale, i.e. dont le taux de nucléation primaire est suffisamment élevé. Diarce et al. [43] expliquent également que **l'énergie interfaciale liquide/solide**

**trop élevée du Xylitol, pour sa forme stable, est la principale raison des très faibles taux de nucléation du Xylitol observés**, en comparaison à la viscosité du MCP.

En réalité, le Xylitol a bien une deuxième forme polymorphique métastable référencée par la littérature [62]. Mais cette forme polymorphique n'a jamais été observée dans les récents travaux sur la cristallisation du Xylitol [63], [64]. Il s'agit d'un exemple classique de « disparition de forme polymorphique » cité par Dunitz et Bernstein [81] et par Mullin dans son livre *Crystallization* (pages 199-200) [39].

Historiquement, le Xylitol a été préparé pour la première fois en 1891 et était considéré comme un liquide uniquement jusqu'en 1941, date à laquelle la première forme cristalline métastable, avec une température de fusion de 61°C, fut observée pour la première fois. Deux années plus tard, la forme cristalline actuelle, stable, avec une température de fusion de 93°C, apparut. Dès que la forme stable était introduite dans un laboratoire où la forme métastable était préparée, les cristaux de Xylitol se transformaient en quelques jours seulement en la forme stable par simple exposition à l'atmosphère du laboratoire [81]. Depuis, les chercheurs ne sont pas parvenus à produire la forme métastable et l'ensemble des essais de cristallisation de la littérature aboutissent à la forme stable. Toutefois, Dunitz et Bernstein [81] insistent dans leur conclusion sur la faisabilité d'obtenir de nouveau cette forme polymorphique métastable, si l'on trouve les bonnes conditions expérimentales.

Il est intéressant de noter qu'il a fallu attendre 50 ans pour observer la forme polymorphique métastable du Xylitol. **Le taux de nucléation primaire de cette forme polymorphique est donc probablement extrêmement faible.** Toutefois, c'est bien la forme polymorphique métastable qui est apparue la première. Pour forcer la nucléation primaire du Xylitol, il est possible qu'il soit nécessaire de passer par cette forme métastable, pourtant très difficile à obtenir.

Par ailleurs, Mullin [39] utilise le cas du Xylitol pour présenter les problèmes liés à l'ensemencement involontaire. Puisque l'ensemble des tentatives de cristallisation du Xylitol aboutissent aujourd'hui à la formation du polymorphe stable, la présence des nuclei dans le laboratoire est clairement un facteur déterminant [81]. En fait, ces discussions sur le polymorphisme du Xylitol montrent que l'ensemble des cristallisations du Xylitol étudiées dans la littérature ont probablement été amorcées par de l'ensemencement involontaire dû à la présence de nuclei de la forme stable dans le laboratoire. Cette discussion sur l'importance de l'ensemencement involontaire sera reprise au Chapitre 3 et servira de base à la discussion sur les mécanismes de nucléation dans le Xylitol surfondu agité.

Pour approfondir ces discussions sur les raisons de ces très faibles taux de nucléation primaire pour le Xylitol, il serait nécessaire d'étudier plus en détail les différences de conformation moléculaire entre les phases liquide et solide et l'influence des liaisons hydrogène. Dans leur article, Zhang et al. [52] soulignent le fait que la majorité des molécules de Xylitol de la phase liquide ont une conformation linéaire tandis que les molécules de la phase solide ont une conformation non-linéaire, ce qui peut expliquer l'énergie interfaciale liquide/solide élevée du Xylitol.

## 2 Les autres mécanismes de nucléation

Si les travaux théoriques de nucléation se concentrent souvent sur la nucléation primaire homogène, de nombreux autres mécanismes peuvent être à l'origine de la formation de germes surcritiques dans le milieu surfondu.

Une cuve de stockage thermique par MCP est souvent très encombrée et susceptible de contenir de nombreuses poussières de corps étrangers. Toutes ces surfaces peuvent alors servir de sites de nucléation et faciliter l'amorçage de la cristallisation. La nucléation devient de type **primaire hétérogène**.



Enfin, dans un milieu agité contenant initialement des premiers germes cristallins, différents mécanismes de **nucléation secondaire** peuvent avoir lieu. Cette nucléation secondaire ne permet pas de rompre la surfusion mais peut contribuer à augmenter le nombre de germes surcritiques en croissance dans la cuve de stockage.

La Figure 2-6 résume les trois différents types de nucléation à considérer.

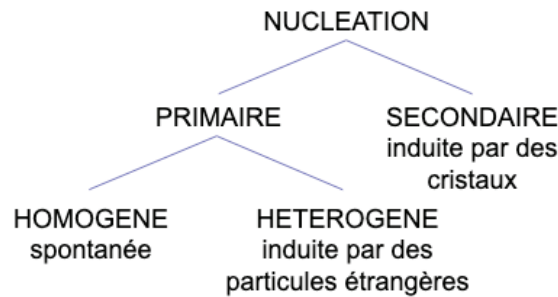


Figure 2-6 : Les différents mécanismes de la nucléation

## 2.1 La nucléation primaire hétérogène

Volmer est le premier à avoir décrit ce phénomène [74]. La présence d'un support de nucléation ou **substrat** influe en particulier sur l'énergie interfaciale nécessaire à la création d'une nouvelle surface qui dépend alors de l'angle de contact  $\vartheta$  entre le germe et le substrat. La Figure 2-7 représente un germe issu d'une nucléation primaire hétérogène.

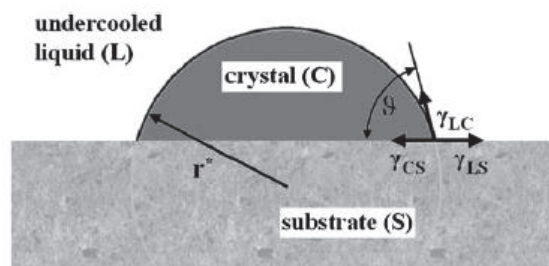


Figure 2-7 : Apparition d'un germe solide sur un substrat. Le nucleus est stabilisé par l'équilibre des énergies de surface entre le substrat, le germe et le liquide surfondu [74]

L'équilibre entre les trois énergies de surface  $\gamma_{LC}$  (liquide surfondu – cristal),  $\gamma_{LS}$  (liquide surfondu – substrat) et  $\gamma_{CS}$  (cristal – substrat) s'écrit :

$$\gamma_{LS} = \gamma_{CS} + \gamma_{LC} \cdot \cos(\vartheta) \quad (2-8)$$

Pour un même rayon critique  $R^*$  que dans le cas de la nucléation primaire homogène, la barrière énergétique à franchir (qui correspond à la variation d'enthalpie libre du système pour l'apparition d'un germe critique) est alors réduite d'un facteur  $f$  dépendant de  $\vartheta$  par rapport à la nucléation primaire homogène [74], [76] :

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\vartheta) \quad (2-9)$$



$$\text{Avec } f(\vartheta) = \frac{(2+\cos(\vartheta))(1-\cos(\vartheta))^2}{4} \leq 1 \quad (2-10)$$

La Figure 2-8 représente les variations de ce facteur f en fonction de l'angle de contact  $\vartheta$ .

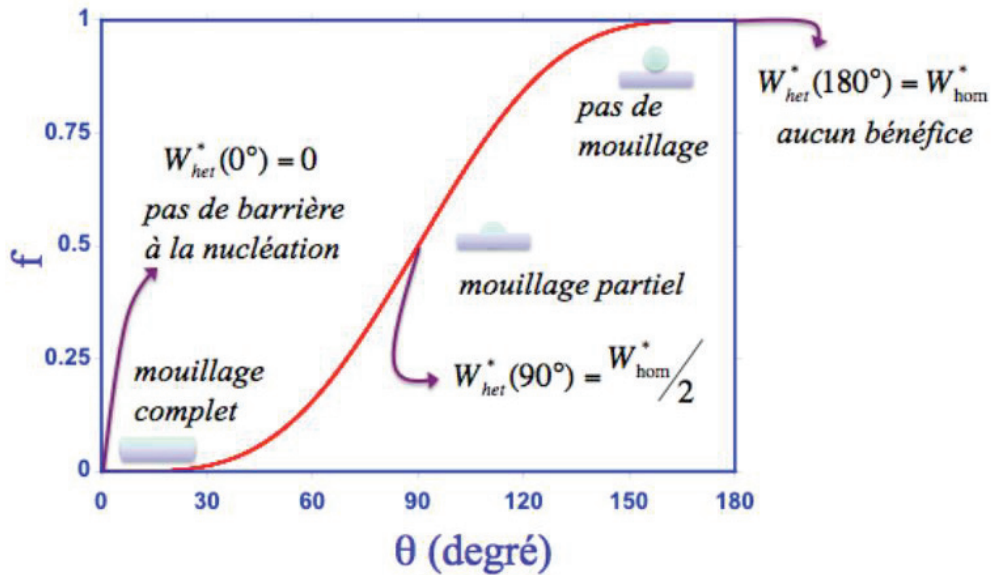


Figure 2-8 : Ratio  $f(\vartheta)$  entre les enthalpies libres du germe critique issu d'une nucléation primaire homogène et hétérogène en fonction de l'angle de contact  $\vartheta$  [82]

- Si  $\vartheta = 180^\circ$ , le germe et le substrat n'ont aucune affinité et la nucléation n'est pas favorisée par rapport au mécanisme homogène ;
- Si  $\vartheta = 90^\circ$ , la barrière énergétique à franchir est divisée par deux ;
- Si  $\vartheta \rightarrow 0^\circ$  alors  $\Delta G_{\text{het}}^* \rightarrow 0$  et il n'y a plus de barrière à la nucléation.

Une stratégie de rupture de surfusion peut consister à incorporer au MCP surfondu des précurseurs, des substrats spécifiquement choisis pour leur bonne mouillabilité avec le MCP, favorisant la nucléation primaire hétérogène [83]. Cette stratégie de rupture de surfusion est présentée en détail section 5.2.

Les équations utilisées pour aboutir au taux de nucléation primaire homogène restent valables avec pour seules différences cette nouvelle valeur de  $\Delta G^*$  ainsi qu'un nombre plus faible de potentiels sites de nucléation  $N_0$ . Dans le cas de la nucléation primaire homogène en milieu fondu,  $N_0$  correspond au nombre de monomères par unité de volume tandis que dans le cas hétérogène, il représente la concentration de sites préférentiels (impuretés, substrats, précurseurs, surface de la cuve, etc). Si l'on écrit  $N_{0,\text{het}} = \varepsilon N_0$  on peut alors rapidement écrire le taux de nucléation primaire hétérogène  $J_{\text{het}}$  à partir de l'équation (2-5) [74] :

$$J_{\text{het}}(T) = \varepsilon K_V^{\text{hom}} \exp(-\Delta G^* f(\vartheta) / k_B T)$$

$$J_{\text{het}}(T) = K_V^{\text{het}} \exp(-\Delta G^* f(\vartheta) / k_B T) \quad (2-11)$$

La nucléation primaire hétérogène est **plus facile à activer** que la nucléation primaire homogène car la barrière énergétique du terme exponentielle est plus faible. Toutefois, une fois activé, ce mécanisme est **moins intense** que la nucléation primaire homogène à cause du faible coefficient pré-exponentiel. Une rupture de surfusion par nucléation primaire hétérogène fera apparaître moins d'unités de croissance par unité de volume de liquide surfondu qu'une rupture de surfusion par nucléation primaire homogène.

## 2.2 La nucléation secondaire

La **nucléation secondaire** est un phénomène connu des cristallisoirs industriels. Jackson [38] souligne l'importance de ce mécanisme, majoritairement responsable de la production de germes dans les cristallisoirs industriels continus produisant du sucre. Ce mécanisme de création de germes est observé uniquement en présence de cristaux de la substance à cristalliser et en milieu agité. Si la nucléation secondaire a fait l'objet de nombreux travaux de recherches depuis plus de trente ans, aucun modèle aussi élaboré que pour la nucléation primaire homogène n'existe et ce sont souvent des modèles empiriques qui sont utilisés. Une des difficultés vient du fait que les sources de germes sont multiples.

### 2.2.1 Nucléation secondaire par attrition

La nucléation secondaire de contact, ou par **attrition**, décrit la génération de germes provenant des chocs que peuvent subir les cristaux dans un milieu agité, entre eux ou avec les éléments de la cuve. Lors de l'attrition, une partie du germe parent est arrachée, mais seuls les germes enfants de taille supérieure à la taille critique sont viables dans le milieu fondu. Par conséquent, ce processus, pourtant purement mécanique, dépend du degré de surfusion. Toutefois, il ne s'agit pas d'un mécanisme activé.

Une équation cinétique empirique, décrivant les effets des paramètres clés sur un large domaine de conditions expérimentales, est souvent utilisée [76] :

$$J_{att} = k_{att} p^h \Delta C^i M_T^j \quad (2-12)$$

Avec  $J_{att}$  le taux de nucléation secondaire par attrition,  $p$  la puissance d'agitation par unité de masse de suspension,  $\Delta C$  la sursaturation absolue (équivalent au degré de surfusion  $\Delta T$  en milieu fondu),  $M_T$  la concentration de cristaux en suspension et  $k_{att}$  une constante dépendant de la température. Les exposants  $i$ ,  $j$  et  $h$  sont des paramètres expérimentaux généralement compris entre 0,5 et 3, 0,5 et 2 et 0 et 1 respectivement.

Pour créer des chocs suffisamment violents pour générer des germes cristallins, de **fortes puissances d'agitation** sont nécessaires, et donc des valeurs élevées pour  $p$ . Pour des réacteurs agités, Puel et al. [76] soulignent l'importance de la vitesse linéaire en bout de pales : une vitesse de collision de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  permet de générer des fragments d'au moins  $10 \mu\text{m}$ , une vitesse supérieure à  $10 \text{ m.s}^{-1}$  peut entraîner la production de fragments d'au plus  $100 \mu\text{m}$ , le risque de brisures et désagrégation du cristal devenant significatif. Le type de l'agitateur influe aussi. Cette nucléation est faible avec une hélice profilée et augmente avec l'emploi d'un mobile à écoulement radial de type turbine.

### 2.2.2 Nucléation secondaire apparente

La nucléation secondaire **apparente** concerne uniquement les cristallisationsensemencées. Lorsque l'on introduit les cristaux de semence, des débris cristallins collés à leur surface peuvent être libérés. C'est en particulier le cas en cristallisation industrielle lorsque la semence est introduite sous forme sèche [76]. Ce mécanisme permet donc de représenter l'apparition de germes issus des poussières

collées à la surface de la semence et n'ayant pas été détectées lors de la caractérisation granulométrique de la semence. Puisque le nombre de poussières à la surface de la semence est limité, **la nucléation secondaire apparente ne peut en aucun cas être une source durable de nuclei.**

### 2.2.3 Nucléation secondaire surfacique

La **nucléation secondaire surfacique** ou nucléation secondaire « vraie » est **un mécanisme activé** qui regroupe à la fois la formation de clusters dans la couche de solution sursaturée avoisinant les surfaces en croissance ainsi que de l'arrachement par agitation de dendrites ou d'excroissances apparaissant suite à une croissance anarchique et trop rapide [84].

Mersmann [84] a proposé une analogie entre ce mécanisme de nucléation secondaire surfacique et la croissance par germination bidimensionnelle. L'énergie d'activation de la nucléation secondaire surfacique est alors déduite de cette analogie en solution par [76] :

$$\Delta G_{\text{surf}}^* = \frac{\pi \gamma_{s,l}^2 d_m^4}{k_B T \ln \beta} \quad (2-13)$$

Avec  $d_m$  le diamètre moléculaire et  $\beta = C/C^*$  le degré de sursaturation.

Le taux de nucléation secondaire surfacique s'écrit alors [84] :

$$J_S = k_S S \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{surf}}^*}{k_B T}\right) \quad (2-14)$$

Avec  $S$  la surface des cristaux en suspension et  $k_S$  une constante cinétique qui dépend de l'agitation.

De même que pour la nucléation primaire, il s'agit d'un mécanisme activé favorisé par une augmentation du degré de surfusion. Lorsque la sursaturation est telle que la nucléation secondaire surfacique a lieu, celle-ci est beaucoup plus importante que la nucléation par attrition. Cette situation se rencontre notamment dans les cristallisations discontinues nonensemencées.

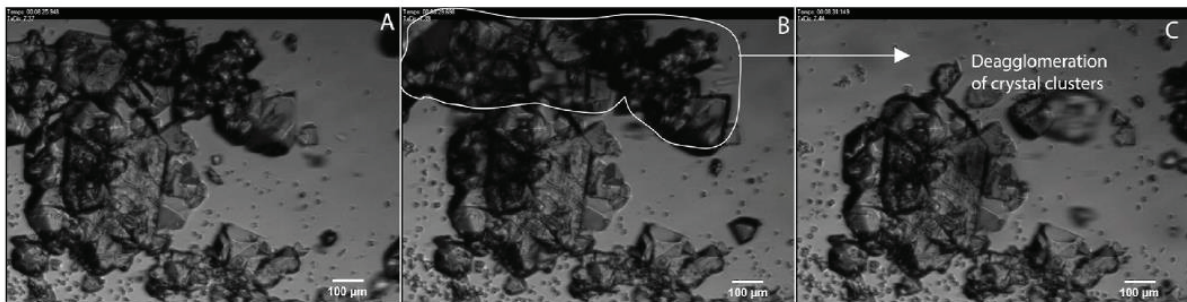
Pour la production industrielle du Xylitol, Martinez et al. [85] ont récemment proposé un article de review sur les différentes méthodes de cristallisation en solutions agitées. Selon les auteurs, de nombreux nuclei peuvent se former par nucléation secondaire au-delà d'un certain degré de sursaturation. Cette activation nécessaire du mécanisme laisse à penser à de la nucléation secondaire surfacique.

### 2.2.4 Nucléation secondaire du Xylitol

A notre connaissance, très peu d'auteurs ont étudié la nucléation secondaire en milieu fondu. Récemment, Delgado et al. [63] ont proposé une étude sur les mécanismes de nucléation secondaire par cisaillement dans un échantillon de Xylitol surfondu etensemencé. Les auteurs utilisent pour leur ensemencement de la poudre de Xylitol issue du commerce et composée de multiples agrégats.

Pour de faibles taux de cisaillement (autour de  $3 \text{ s}^{-1}$ ), les auteurs observent uniquement de la nucléation secondaire apparente par détachement de poussières des cristaux utilisés pour l'ensemencement. Lorsque le taux de cisaillement augmente, des nuclei se forment par érosion lors de la croissance des cristaux parents. Mais les auteurs ne parviennent pas à déterminer quel

mécanisme est responsable de la formation de ces nuclei. Enfin, pour des taux de cisaillement suffisamment élevés (autour de  $20 \text{ s}^{-1}$ ), de nombreux nuclei se forment par désagrégation de la semence (voir Figure 2-9).



**Figure 2-9 : Observations au microscope de la désagrégation des cristaux parents utilisés pour l'ensemencement à une température de  $90^\circ\text{C}$  et avec un taux de cisaillement de  $20 \text{ s}^{-1}$  [63].**  
Les images A et B sont séparées de 4 secondes. Les images B et C de 6 secondes.

Delgado et al. [63] insistent donc sur **les mécanismes de désagrégation et d'érosion de la semence** pour créer des germes secondaires. Toutefois, leur étude est réalisée pour une température du Xylitol de  $90^\circ\text{C}$ , relativement proche de la température de fusion du MCP. Pour des températures plus faibles, entre  $70$  et  $80^\circ\text{C}$ , les auteurs rapportent observer une formation massive de germes secondaires quasi instantanément.

Concernant la nucléation secondaire surfacique du Xylitol, Zhang et al. [52] rapportent que les faciès obtenus lors de la croissance du Xylitol sont propices à ce mécanisme (voir section 3.2.2). De plus, Seppälä et al. [86] rapportent observer un mécanisme de nucléation secondaire surfacique dans la couche proche des cristaux en croissance par simple séparation des additifs qu'ils utilisent (voir section 3.3).

L'ensemble de ces éléments serviront à alimenter les discussions sur l'étude des mécanismes de nucléation secondaire dans le Xylitol au Chapitre 3 et au Chapitre 4.

### 2.3 Comparaison des différents mécanismes de nucléation

Pour comparer les différents mécanismes de nucléation, il est courant d'utiliser leur **largeur de zone métastable** respective. Pour la cristallisation en solution, on représente souvent ces limites de zones métastables sur un diagramme concentration en fonction de la température (voir Figure 2-10). Rappelons que pour la cristallisation en solution, la force motrice est l'écart à la concentration à saturation, ou sursaturation. Cette sursaturation est généralement créée par refroidissement. La baisse de température diminue la solubilité et des cristaux apparaissent en solution.

Sur la Figure 2-10, la zone sursaturée peut être divisée en quatre parties :

1. Les germes ne peuvent se former que par attrition des cristaux présents. La cinétique de nucléation est peu intense et maîtrisée, c'est donc la zone de prédilection des cristallisoirs industriels (cristallisations discontinues ensemencées et cristallisations continues).
2. Toujours en présence préalable de cristaux, la sursaturation est suffisante pour que la nucléation secondaire surfacique ait lieu. Cette dernière est alors dominante devant la nucléation secondaire par attrition toujours en cours.
3. La nucléation primaire hétérogène se développe sur les surfaces étrangères. Elle est complétée par les mécanismes de nucléation secondaire, dès que des cristaux sont présents.

4. Les germes se forment très majoritairement par nucléation primaire homogène. Ce mécanisme est tellement intense qu'il masque en général tous les autres.

Tous les mécanismes de nucléation ne sont pas aussi simples à activer. Le taux de nucléation réel dans un cristalliseur correspondra alors à la somme des taux de nucléation des différents mécanismes activés. Dans les zones 1 et 2 de la Figure 2-10, la cristallisation pourra être amorcée en ensemençant la solution agitée avec la phase cristalline.

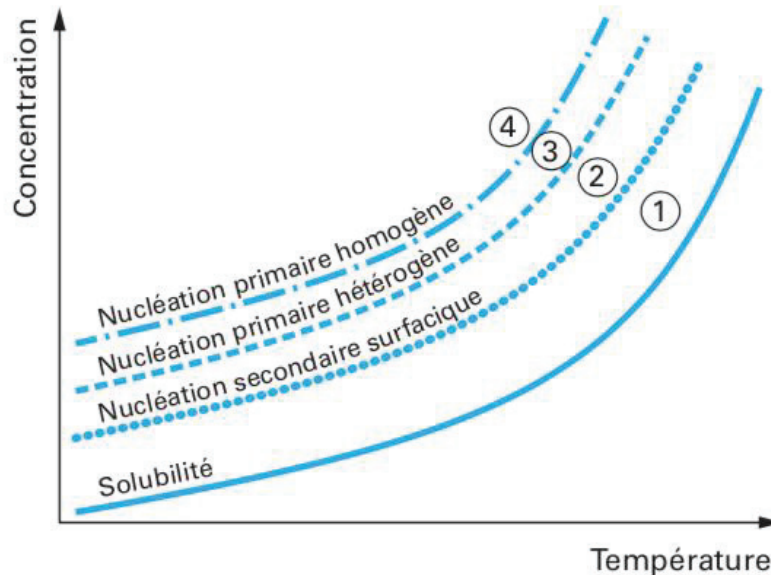


Figure 2-10 : Limite de zone métastable des mécanismes de nucléation en solution [76]

En milieu fondu, l'activation des différents mécanismes de nucléation ne dépend plus que de la surfusion mais les limites de zones métastables sont classées dans le même ordre, l'activation de la nucléation secondaire surfacique nécessite des degrés de surfusion plus faibles que pour la nucléation primaire hétérogène, elle-même plus simple à activer que la nucléation primaire homogène.

### 3 Croissance cristalline

#### 3.1 Le taux de croissance cristalline G

##### 3.1.1 Définition

Une fois la surfusion rompue, les germes surcritiques stables peuvent croître librement tant que la température de liquide reste inférieure à la température de fusion du matériau. Toutefois, les mécanismes diffusifs derrière la cinétique de la nucléation restent valides et peuvent aussi limiter la **vitesse de croissance cristalline** qui va donc dépendre [38] :

- De l'évacuation de la chaleur produite à l'interface entre le germe et le liquide ;
- De la vitesse d'intégration des monomères à la surface en croissance ;
- De la diffusion des espèces moléculaires utiles à la croissance (pour une cristallisation en solution uniquement).

Le plus lent des mécanismes impose alors sa cinétique. Pour la plupart des MCP, qui ont généralement une vitesse d'intégration élevée et une faible conductivité thermique, c'est l'évacuation de la chaleur qui pilote le changement de phase. La croissance est alors limitée par l'extraction de la chaleur proche

de la face en croissance et un modèle thermique suffit [39]. Ces aspects sont notamment déterminants pour le dimensionnement des échangeurs des cuves de stockage.

Par ailleurs, une mauvaise évacuation de la chaleur localement peut occasionner une croissance « dendritique ». Le cristal se développe selon des motifs particuliers sous l'effet de gradients locaux de température très importants (Figure 2-11). On observe souvent des dendrites dans les premiers instants de la remontée en température pour des milieux purs fondus, en particulier pour des solides présentant une variation d'enthalpie de cristallisation élevée et une faible conductivité thermique [87]. Dans les systèmes agités, les dendrites sont très vite cassées par attrition [88].

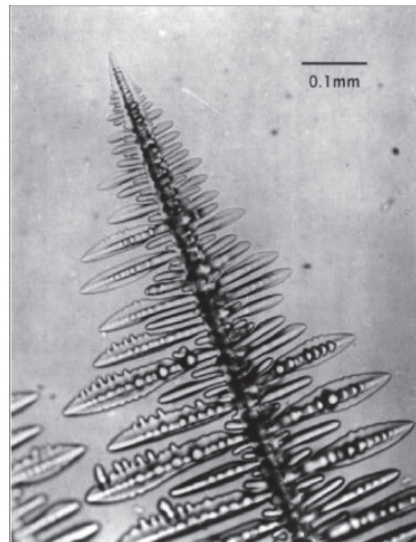


Figure 2-11 : Croissance dendritique dans du succinonitrile pur surfondu [87]

Toutefois, pour certains fluides très visqueux dont le Xylitol [34], la vitesse d'intégration peut devenir limitante. Ce taux d'intégration, aussi appelé **taux de croissance**, est noté  $G$ , s'exprime en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et dépend :

- Du degré de surfusion, force motrice pour la croissance ;
- Du facteur de site, soit la fraction de sites sur l'interface pouvant incorporer des monomères de la phase liquide ;
- De la diffusivité efficace à l'interface liquide/solide qui représente la résistance au mouvement et au réarrangement des molécules de la phase liquide.

### 3.1.2 Expression

$G$  s'exprime à partir de la compétition entre deux sauts diffusifs possibles, l'un de la phase liquide vers la phase solide et l'autre de sens inverse [89] :

$$G = \theta \lambda f_v \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{LS}}{k_B T}\right)\right] \quad (2-15)$$

Avec  $\theta$  la fraction de sites actifs sur l'interface,  $\lambda$  la distance interatomique et  $f_v$  la fréquence des vibrations atomiques.  $\Delta G_{LS}$  est la différence d'enthalpie libre entre la phase solide et la phase liquide, et est reliée à l'enthalpie de fusion.  $\Delta G_d$  est une énergie d'activation nécessaire au saut diffusif qui peut être différente du  $\Delta G_a$  nécessaire à la nucléation.



## Chapitre 2 : Etat de l'art – la cristallisation du Xylitol

Comme pour la nucléation primaire, on suppose souvent le terme exponentiel lié à l'activation comme étant indépendant de la température afin de le remplacer par une constante. Ainsi  $C_0 = \theta \lambda f_v \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{k_B T}\right)$  représente la vitesse maximale de croissance à des conditions thermodynamiques infiniment favorables. **Plus le degré de surfusion est important, plus le taux de croissance augmente.**

Pour  $\Delta G_{LS} \ll k_B T$  (ce qui correspond à un faible degré de surfusion) le terme exponentiel se linéarise et l'expression (2-15) se simplifie :

$$G = K_g(T_F - T) \quad (2-16)$$

Avec  $K_g$  un facteur cinétique exprimé en  $\text{m.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$  qui peut être considéré indépendant de la température pour une croissance en milieu fondu [75]. Plusieurs modèles pour  $K_g$  sont détaillés dans l'ouvrage de Herlach [89]. En cristallisoirs industriels, les ordres de grandeurs de  $G$  sont généralement faibles et varient entre  $10^{-12}$  et  $10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$  [88]. Pour l'eau  $G \approx 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  et pour le Xylitol, Zhang [52] mesure des valeurs autour de  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  entre 27 et 87°C.

### 3.1.3 Influence de la viscosité

Comme pour la nucléation primaire, **une forte viscosité** peut impacter le taux de croissance en réduisant la diffusivité des espèces [38] :

$$G = \frac{2k_B T}{\pi \cdot \eta(T) \cdot l^2} \theta \exp\left(-\frac{\Delta S_a}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{LS}}{k_B T}\right)\right] \quad (2-17)$$

Avec  $l$  la distance du saut diffusif d'intégration. Jackson [38] traite notamment dans son ouvrage de la différence entre  $l$  et  $\lambda$  et des phénomènes diffusifs en jeu.

Comme pour la nucléation primaire, Huang et al. [78], Zhang et al. [67] et Diarce et al. [43] montrent **qu'il est nécessaire de prendre en compte la viscosité pour représenter le taux de croissance des Alcools de Sucre**. Ils trouvent des mesures similaires du taux de croissance du Xylitol, représenté Figure 2-12.

Sur la Figure 2-12, on remarque que le taux de croissance du Xylitol a une valeur maximale autour de  **$3.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$**  pour une température d'environ 65°C. Puis, en dessous de 65°C, le taux de croissance décroît lorsque la température du MCP diminue à cause de l'influence de la viscosité.

Zhang et al. [52] utilisent une version simplifiée de l'équation (2-17) pour modéliser le taux de croissance du Xylitol, avec deux constantes expérimentales  $C_1$  et  $C_2$  à ajuster et en réécrivant  $\Delta G_{LS}$  pour un milieu fondu :

$$G = \frac{2k_B T}{\pi \cdot \eta(T)} C_1 \exp\left(\frac{C_2}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T}{N_A k_B T T_F}\right)\right] \quad (2-18)$$

Avec  $\Delta H_m$  l'enthalpie de fusion molaire et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Ce modèle (2-18) sera notamment recalibré au Chapitre 5.

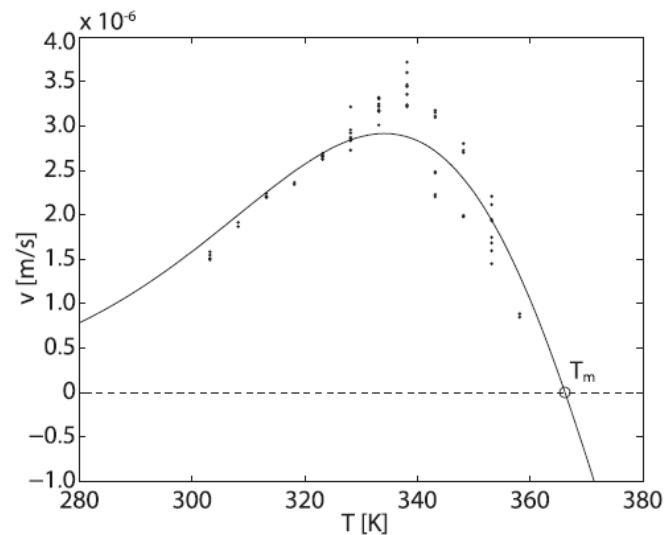


Figure 2-12 : Taux de croissance cristalline du Xylitol mesuré à partir de l'observation en caméra optique d'une fine couche de liquide surfondu et modélisé [52]

Pour l'Erythritol, Godin et al. [50] observent également une influence importante de la viscosité sur le taux de croissance mais les auteurs obtiennent des taux autour de  $10^{-1} \text{ mm.s}^{-1}$ , bien plus élevés que pour le Xylitol. Il est probable que cette différence soit due à la viscosité plus élevée du Xylitol. Dans leurs travaux, Huang et al [78] montrent que les taux de croissance du Xylitol, de l'Arabitol et du Sorbitol sont égaux pour une même valeur de viscosité.

Pour l'eutectique Xylitol/Erythritol, Diarce et al. [43] obtiennent des taux de croissance environ 10 fois plus faibles que pour le Xylitol pur.

## 3.2 Faciès en croissance

### 3.2.1 Théorie

Les modèles précédents ne détaillent pas  $\theta$ , la fraction de sites d'intégration et la croissance est souvent supposée continue : les monomères peuvent s'accrocher sur toute la surface du germe en croissance, l'interface avance de façon uniforme. En réalité, on observe souvent une croissance latérale sur des sites privilégiés. En effet la surface de séparation entre la phase liquide et la phase solide peut être plus ou moins complexe, allant du plan parfaitement lisse appelé interface facettée à une plus forte rugosité. Jackson [38] propose des modèles théoriques pour prédire la rugosité de l'interface.

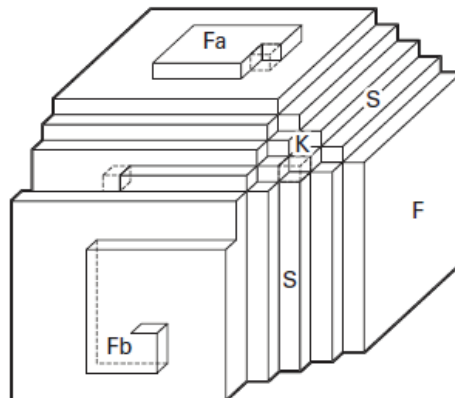
Dans le domaine de la cristallisation industrielle en solution ces notions sont capitales afin de comprendre et maîtriser les faciès des cristaux produits. Deux grands mécanismes d'apparition de ces défauts existent : soit par un mécanisme de germination bidimensionnelle, soit par un mécanisme de croissance par dislocation vis avec développement d'une spirale de croissance (Figure 2-13).

La **germination bidimensionnelle** consiste en la formation d'un premier germe sur une surface parfaitement plane. Il s'agit d'un mécanisme activé qui suit les lois proches de la nucléation primaire hétérogène. L'Annexe A présente ce mécanisme plus en détail.

La **croissance par spirale de croissance** utilise l'apparition d'une dislocation vis comme site préférentiel d'intégration. Cette dislocation vis est générée par un cisaillement dans une partie du cristal. Du point d'émergence de la dislocation part un gradin servant de support à la croissance. La surface plane



devient hélicoïdale : le gradin avance en tournant autour du point d'émergence formant une spirale de croissance. Après une rotation complète, le cristal a cru d'une couche supplémentaire de solide.



Les faces F du cristal croissent :  
– soit par germination bidimensionnelle (Fa) ;  
– soit par spirale de croissance (Fb).

Figure 2-13 : Représentation schématique d'un cristal présentant des faces planes F, en escaliers S ou en crans K [76]

Puel et al. [76] et Jackson [38] détaillent des modèles de taux de croissance G en fonction du type de mécanisme en jeu. Le taux de croissance dépend de la taille des cristaux. En particulier les plus gros cristaux, notamment parce qu'ils ont plus d'impuretés ou de dislocations en surface, croissent plus vite que les cristaux plus petits [76].

### 3.2.2 Faciès des cristaux de Xylitol

Dans leurs travaux, Zhang et al. [52] observent que le front de croissance du Xylitol peut avoir une forme très différente en fonction du degré de surfusion (Figure 2-14). De manière générale, **lorsque le degré de surfusion augmente, l'interface de croissance devient plus rugueuse et des dendrites se forment**, probablement à cause de l'augmentation du taux de croissance.

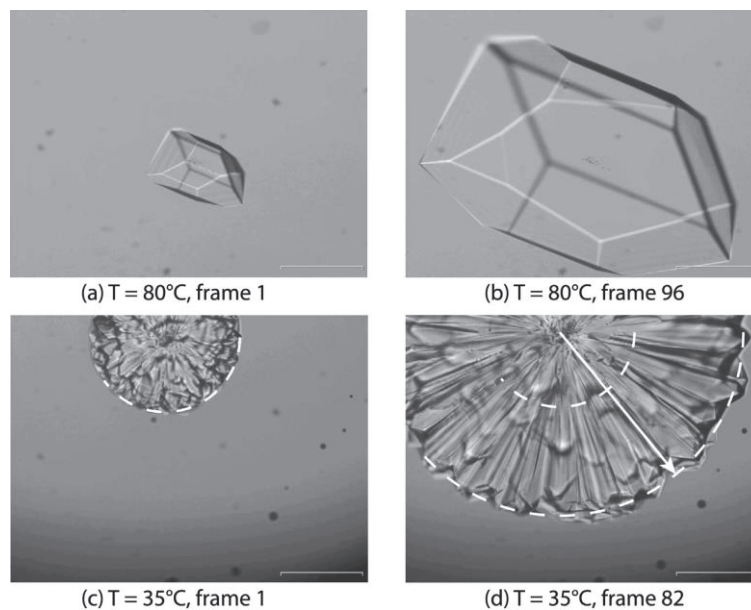


Figure 2-14 : Images optiques de la croissance du Xylitol à 80°C (images a et b) et à 35°C (images c et d). L'échelle est de 200 µm pour les 4 images [52]

Sur la Figure 2-14, pour une température de 80°C, le cristal de Xylitol conserve sa forme facettée lors de la croissance. A l'inverse, pour une température de 35°C, le cristal a tendance à adopter une forme sphérique composée de dendrites, **propice à la nucléation secondaire surfacique** [52].

Pour une température de 70°C, Delgado et al. [63] obtiennent des faciès de croissance complexes avec à la fois des facettes nettes et la formation de branches de croissance. Il est intéressant de noter que pour ces expériences, réalisées sans agitation ni cisaillement, aucune formation de nuclei dans la couche de liquide autour du cristal n'est observée.

### 3.3 Ajout d'un additif

Un **additif** peut jouer un rôle de passerelle pour faciliter l'intégration des monomères sur les cristaux en croissance et donc influencer les taux de croissance. Il est donc généralement choisi à partir de son affinité avec la nature chimique des différentes faces du cristal [76]. A l'inverse, certaines impuretés peuvent venir occuper les sites de croissance et complètement stopper la cristallisation à faible sursaturation.

Pour un MCP, il faut utiliser de faibles concentrations d'additif pour éviter de trop modifier l'enthalpie de changement de phase.

Pour le Xylitol en milieu fondu, Seppälä et al. [86] étudient plusieurs additifs afin d'augmenter le taux de croissance en réduisant l'énergie interfaciale liquide/solide au front de cristallisation et en réduisant la viscosité de la phase liquide. Les auteurs montrent qu'une concentration en masse de 5% d'éthanol ou de méthanol permet d'obtenir des taux de croissance jusqu'à 100 fois plus élevés. Toutefois, **les taux de croissance ainsi obtenus restent relativement faibles** en comparaison à d'autres MCP, comme les hydrates de sel par exemple.

A l'inverse, pour une cristallisation de Xylitol en solution aqueuse, Hartwig et al. [90] montrent que l'ajout d'une faible concentration d'éthanol (entre 1 et 5%) donnent des taux de croissance cristalline plus faibles. L'effet d'une faible concentration d'éthanol ou de méthanol sur la croissance du Xylitol restent donc un sujet à approfondir.

De plus, Seppälä et al. [86] expliquent que l'augmentation des taux de croissance qu'ils obtiennent est principalement le résultat de la formation de nuclei dans la couche de liquide autour du front de cristallisation à cause des mouvements de séparation des additifs. Selon les auteurs, la séparation des additifs crée des écoulements permettant d'arracher et de disperser des petites particules cristallines. Il s'agit d'un mécanisme de nucléation secondaire surfacique (voir section 2.2.3).

## 4 Cinétique globale

### 4.1 Modélisation de la cristallisation des MCP avec des problèmes de surfusion

Cette section présente les modèles existants dans la littérature permettant de prendre en compte la surfusion d'un MCP et son taux de croissance cristalline sur **la cinétique de cristallisation**. L'influence du taux de nucléation et du taux de croissance sur la cinétique du changement de phase a déjà été brièvement présentée au Chapitre 1 à partir de l'article de review de Safari et al. [40].

La grandeur utile pour suivre l'évolution du changement de phase est le **taux de transformation  $\alpha$** . Il est simplement défini comme le rapport entre le volume de matière ayant déjà solidifié à un instant  $t$  et le volume total de MCP :

$$\alpha(t) = \frac{V_S(t)}{V_{tot}} \quad (2-19)$$

Pour un MCP,  $\alpha$  est directement lié à la quantité de chaleur latente produite par la cristallisation du MCP en décharge. Le but des modèles présentés ci-après est donc de relier ce taux de transformation  $\alpha$  aux cinétiques de nucléation et de croissance et à la température du MCP.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles pour représenter la surfusion d'un matériau et l'influence des cinétiques de croissance sur la recalescence lors de sa solidification [91]–[93]. A titre d'exemple, Uzan et al. [93] proposent un modèle sur deux dimensions permettant de prendre en compte la surfusion du gallium lors de sa solidification. Ce matériau a une température de fusion de 30°C. Leur proposition de modèle se concentre essentiellement sur les aspects thermiques du changement de phase. **Les auteurs modélisent la nucléation uniquement par une température de nucléation de début de changement de phase.** Puis les auteurs utilisent le taux de croissance du gallium pour représenter la température du MCP lors de la cristallisation. Les auteurs comparent notamment leur modèle à des résultats expérimentaux (Figure 2-15).

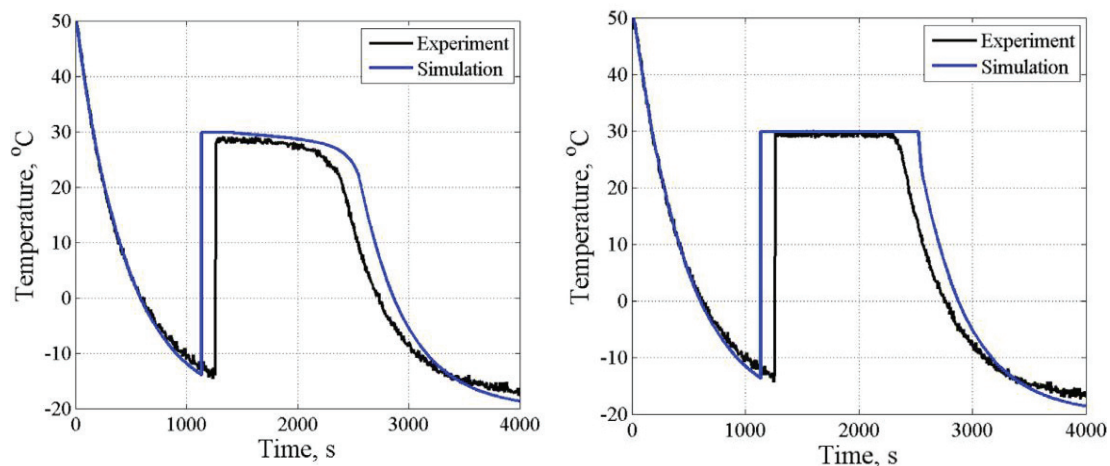


Figure 2-15 : Solidification du gallium, modèle et résultats expérimentaux. A gauche, MCP proche de la paroi servant à l'échange thermique. A droite, MCP au cœur du matériau [93]

Sur la Figure 2-15, le MCP est d'abord refroidi en dessous de sa température de fusion. Puis, lorsque la température du MCP atteint la température de nucléation, la cristallisation démarre. Dans un premier temps, la chaleur émise par la cristallisation du MCP permet d'augmenter la température du matériau. On parle de **recalescence**. Puis, la cristallisation se poursuit. Pour le MCP au cœur du matériau (courbe de droite de la Figure 2-15), l'extraction de la chaleur est limitante et la cristallisation a lieu à la température de fusion du MCP. Pour le MCP proche de la paroi servant au refroidissement (courbe de gauche de la Figure 2-15), la vitesse de refroidissement est trop importante par rapport à la cinétique du changement de phase et la cristallisation n'a pas lieu à une température constante.

Le modèle proposé par Uzan et al. [93] est intéressant pour modéliser la cristallisation de MCP posant peu de problèmes de nucléation. En effet, il nécessite de pouvoir définir une unique température de nucléation, masquant les mécanismes en jeu. C'est l'approche généralement adoptée par les auteurs travaillant sur la cristallisation des MCP. Thonon et al. [94] ont récemment proposé de représenter l'influence de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de rupture de surfusion par des lois empiriques. Grâce à cette modification, la nucléation primaire n'a pas nécessairement lieu à une température unique, mais le modèle ne permet toujours pas de représenter ces mécanismes de nucléation. Ces modèles sont donc adaptés pour des ruptures de surfusion par nucléation primaire par

simple refroidissement avec un taux de nucléation élevé une fois la température d'activation atteinte. C'est le cas des hydrates de sels par exemple.

Cependant, d'autres domaines de la littérature proposent des modèles de cinétique de changement de phase permettant de prendre en compte le taux de nucléation.

## 4.2 La théorie de Kolmogoroff

Les modèles globaux de cinétique de cristallisation permettent de calculer l'évolution du taux de transformation à tout instant en un point donné du volume de MCP, considérant ses propriétés intrinsèques de nucléation/croissance et les conditions thermodynamiques qui y règnent. Ces modèles sont particulièrement utilisés pour étudier **la cristallisation des polymères** [95], [96]. Classiquement, ces modèles sont basés sur les hypothèses suivantes [95] :

- Les germes cristallins apparaissent uniformément dans le volume du matériau ;
- Le volume total du matériau est constant ;
- Les germes formés sont des sphères ;
- La nucléation secondaire est négligée.

### 4.2.1 Equation de Kolmogoroff

Les modèles globaux utilisent une approche probabiliste pour exprimer  $\alpha$  en fonction du taux de nucléation et de la croissance cristalline. Dans sa thèse, Zinet [95] résume de façon très accessible les travaux d'Eder et Janeschitz-Kriegl [97] et les étapes de raisonnement permettant d'aboutir à l'équation de Kolmogoroff :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 dt'\right\} \quad (2-20)$$

Avec  $J$  le taux de nucléation et  $G$  la vitesse de croissance cristalline. Ces deux grandeurs dépendent de la température et peuvent donc varier au cours du temps, notamment lors des cristallisations fortement exothermiques des MCP. Il s'agit de l'expression la plus générale du taux de transformation pour une cristallisation sphérolitique. En particulier, aucune hypothèse supplémentaire n'est faite sur les lois de nucléation et de croissance. **Mais cette forme est très complexe à utiliser en l'état.**

### 4.2.2 Simplifications

Avrami [98]–[100] propose une première forme extrêmement simplifiée en supposant la température constante au cours du temps (et donc des taux de nucléation et de croissance constants) :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} J G^3 t^4\right) \quad (2-21)$$

Il généralise ensuite cette expression en proposant un modèle phénoménologique de la forme :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(K_A t^{m_A}) \quad (2-22)$$

Avec  $K_A$  la constante d'Avrami, caractéristique de la cinétique intrinsèque de cristallisation du matériau et  $m_A$  l'exposant d'Avrami qui dépend de la géométrie de croissance des cristallites (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries de croissance [95]

Croissance	Germination	
	hétérogène	homogène
3 dimensions	$m = 3$	$m = 4$
2 dimensions	$m = 2$	$m = 3$
1 dimension	$m = 1$	$m = 2$

Dans la pratique les coefficients mesurés  $m_A$  sont rarement entiers car les hypothèses de ce modèle sont rarement vérifiées.

Les travaux de Nakamura [101]–[103] ou d'Ozawa [104] proposent des généralisations du modèle d'Avrami (2-22), notamment pour des cristallisation en refroidissement à vitesse constante.

#### 4.2.3 Equations de Schneider

Toutefois, la plupart des modèles simplifiés évoqués précédemment ne permettent pas de prendre en compte des variations complexes de température dans le milieu en cours de cristallisation. Schneider [105], travaillant notamment sur la cristallisation des polymères fondus, propose de dériver pas à pas l'expression de Kolmogoroff (2-20) par rapport au temps pour aboutir à **un système d'équations différentielles du premier ordre, applicable à des cristallisations non-isothermes et facilement adaptable à une simulation en plusieurs dimensions.**

Pour des conditions initiales nulles (aucun germe formé à  $t_0$ ), Schneider [105] propose un jeu de fonctions auxiliaires  $\varphi_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) qui vérifie :

$$\dot{\varphi}_{i-1}(t) = G(t) \cdot \varphi_i(t) \quad (2-23)$$

Ces fonctions auxiliaires sont :

$$\varphi_0(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 dt' \quad (2-24)$$

$\varphi_0$  représente le volume total étendu des sphérolites par unité de volume. Ce volume total étendu représente la fraction de volume cristallisé sans considérer les problématiques d'encombrement. De nouveaux germes peuvent se former indéfiniment et par conséquent, on peut avoir  $\varphi_0 > 1$ . On notera que  $\alpha = 1 - \exp(-\varphi_0)$ .

$$\varphi_1(t) = 4\pi \int_0^t J(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^2 dt' \quad (2-25)$$

$$\varphi_2(t) = 8\pi \int_0^t J(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right] dt' \quad (2-26)$$

$$\varphi_3(t) = 8\pi \int_0^t J(t') dt' \quad (2-27)$$

$\varphi_1$  représente la surface totale étendue des sphérolites par unité de volume,  $\varphi_2$  représente  $8\pi$  multiplié par le rayon étendu et  $\varphi_3$  représente  $8\pi$  multiplié par le nombre de germes étendus.

Enfin, si le taux de nucléation  $J(t')$  est connu, on peut dériver la dernière équation (2-27) :

$$\dot{\varphi}_3(t) = 8\pi \cdot J(t) \quad (2-28)$$

En combinant l'équation (2-23) pour  $i = 1$  avec l'équation (2-20), on peut faire apparaître la vitesse de transformation  $\dot{\alpha}$  :

$$\dot{\alpha}(t) = G(t)\varphi_1(t)(1 - \alpha(t)) \quad (2-29)$$

Ce qui montre que la vitesse de transformation est proportionnelle à la surface libre réelle des sphérolites déjà formés  $S(t) = \varphi_1(t)(1 - \alpha(t))$ . Pour la cristallisation d'un MCP,  $\dot{\alpha}$  est directement proportionnelle à la quantité de chaleur émise par la solidification du MCP.

### 4.3 Cinétiques classiques de cristallisation

L'équation (2-29) permet notamment d'expliquer la **forme sigmoïdale** des cinétiques classiques de cristallisation :

- Aux premiers instants de la cristallisation, les germes sont de très petites dimensions, leur surface libre de croissance est faible et la cristallisation est lente.
- Lorsque les germes sont de taille importante mais pas suffisante pour entrer en contact, leur surface libre est maximale et la vitesse du changement de phase également.
- Une fois les germes en croissance en contact, la surface libre se réduit car elle est occupée par des interfaces inter-cristallites. La vitesse du changement de phase tend progressivement vers 0.

Ces considérations théoriques se vérifient expérimentalement par des suivis microscopiques de l'évolution des germes, comme par exemple l'étude de Koscher et Fulchiron (Figure 2-16) [106]. Sur ce graphique, les images par microscopie optique du polymère en croissance permettent de comprendre rapidement le lien entre l'évolution de  $\alpha$  et les mécanismes de nucléation croissance. Il est intéressant de noter qu'un temps de latence apparaît entre le lancement de la surfusion à  $t = 0$  et une augmentation significative du taux  $\alpha$ . Ce temps de latence est appelé temps d'induction. Enfin on retrouve le caractère semi-cristallin des polymères puisque  $\alpha$  s'arrête autour de 55%.

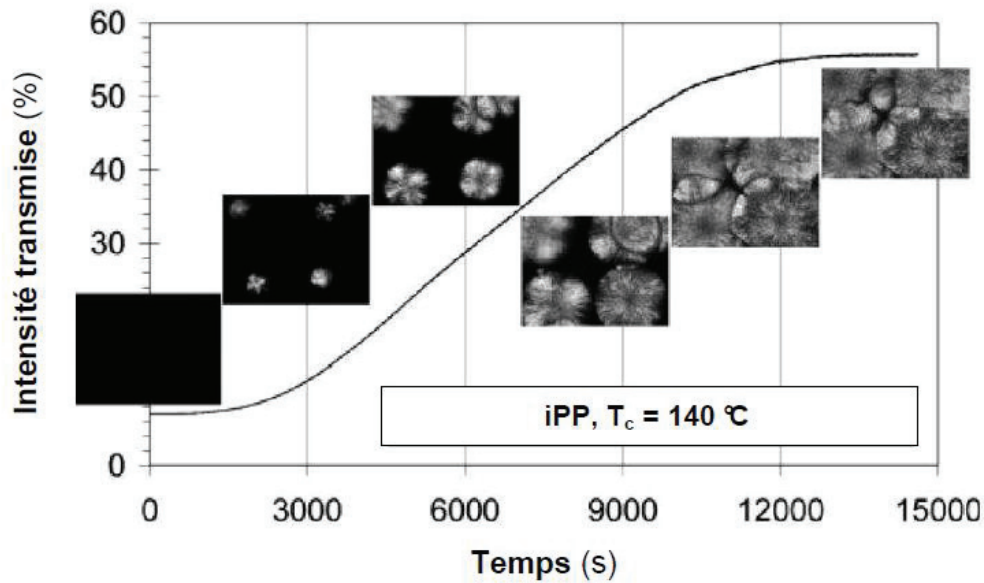


Figure 2-16 : Expérience de suivi de cristallisation isotherme de polypropylène en microscopie optique par mesure de l'intensité lumineuse transmise (la variation du taux de cristallinité est supposée proportionnelle à la variation d'intensité transmise) et suivi de la croissance des sphérolites [106]

#### 4.4 Notion de temps d'induction

Pour le dimensionnement d'un système de stockage thermique, la capacité à répondre rapidement à une demande en décharge est un paramètre important. Il peut être alors intéressant de revenir sur cette notion de **temps d'induction**.

Caractéristique souvent peu reproductible du phénomène de nucléation, le temps d'induction se traduit par un délai entre le moment où les conditions de la rupture de surfusion sont créées et celui où la cristallisation est effectivement détectée. Cette notion, tout comme la notion de limite de zone métastable, est essentiellement expérimentale et est à manier avec précaution. En effet, **les temps d'induction observés dépendront des méthodes d'observations**. Dans le cas d'une décharge thermique et de la cristallisation d'un MCP, on peut considérer que la cristallisation est effectivement amorcée lorsque l'on observe une remontée en température du milieu. Le temps d'induction mesuré dépend alors de la sensibilité des capteurs thermiques plongés dans le matériau. Ainsi, il est probable qu'une autre méthode de mesure (par mesure de l'intensité lumineuse transmise comme pour la Figure 2-16 par exemple) ne donne pas les mêmes valeurs de temps d'induction.

Classiquement on divise le temps d'induction en trois composantes [75] :

$$t_{\text{ind}} = t_{\text{tr}} + t_{\text{n}} + t_{\text{g}} \quad (2-30)$$

Avec  $t_{\text{ind}}$  le temps d'induction global mesuré,  $t_{\text{tr}}$  le temps nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire de nucléation,  $t_{\text{n}}$  le temps d'induction propre au mécanisme de nucléation et  $t_{\text{g}}$  le temps de croissance nécessaire à la détection par le système de suivi de la cristallisation.

Le temps le plus long impose alors sa cinétique. En pratique  $t_{\text{tr}}$  est souvent largement négligeable devant les deux autres termes. Kashchiev [75] détaille dans son ouvrage (chapitre 29) les étapes transitoires de la nucléation. Pour le temps de nucléation, on peut écrire [75] :



$$t_n = \frac{1}{J \cdot V} \quad (2-31)$$

Avec  $V$  le volume de liquide surfondu considéré. Ici  $t_n$  représente le temps nécessaire à l'apparition avec une probabilité de 1 d'un germe dans le volume  $V$ .

Kaschiev [75] propose une expression pour  $t_g$  à partir du taux de transformation  $\alpha$  :

$$t_g = \left( \frac{p \cdot \alpha_{crit}}{c \cdot J \cdot G^{p-1}} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (2-32)$$

Avec  $p$  et  $c$  des constantes expérimentales qui sont liées aux constantes d'Avrami et  $\alpha_{crit} \ll 1$  la fraction de volume cristallisé nécessaire à la détection de la rupture de surfusion. Toujours pour un suivi en température par exemple,  $\alpha_{crit}$  dépend de la quantité de chaleur que le MCP doit émettre pour observer une remontée en température du signal de mesure.

Dans le cadre des hypothèses de l'équation de Kolmogoroff et à température constante on peut donner des valeurs théoriques pour les coefficients  $p$  et  $c$  et écrire [75] :

$$t_g = \left( \frac{\alpha_{crit}}{\frac{\pi}{3} J G^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2-33)$$

En pratique il arrive souvent que l'un des deux temps caractéristiques soit prépondérant. Si la nucléation est limitante  $t_{ind} = t_n$ , si la croissance est limitante  $t_{ind} = t_g$ .

## 5 Techniques de rupture de surfusion d'un MCP

Pour l'utilisation du Xylitol pour du stockage thermique, puisque ce MCP cumule un très faible taux de nucléation primaire et un faible taux de croissance, **il est nécessaire de proposer une technique de rupture de surfusion permettant de créer un grand nombre de nuclei dans le volume de Xylitol surfondu afin de compenser le faible taux de croissance du Xylitol par une grande surface de croissance.**

De nombreuses techniques de rupture de surfusion ont déjà été expérimentées pour le Xylitol, avec des résultats plus ou moins prometteurs [51], [63], [107]–[109]. Beaupere et al. [83] et Zahir et al. [110] ont chacun récemment proposé un article de review sur les méthodes de rupture de surfusion pour les MCP.

Cette section propose de présenter les différentes techniques de rupture de surfusion de la littérature, d'expliquer leur principe de fonctionnement à partir de la théorie de la nucléation présentée précédemment et de dresser un état de l'art sur les techniques pour amorcer la cristallisation du Xylitol.

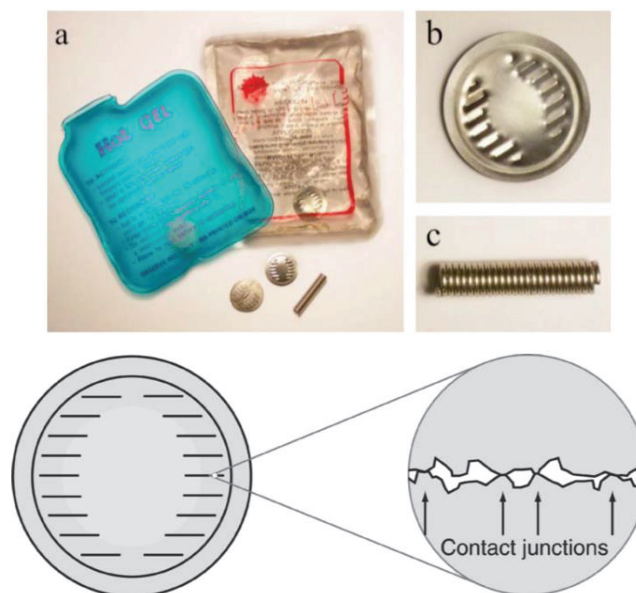


### 5.1 L'ensemencement

La méthode la plus simple et la plus efficace pour rompre la surfusion d'un MCP consiste à directement injecter la forme cristalline dans le liquide surfondu. On parle alors d'**ensemencement**.

Pour les MCP, une solution peut consister à garder une petite quantité de MCP solide lors de la charge et d'utiliser ce MCP solide pour amorcer le changement de phase du MCP surfondu. Si cette méthode a l'avantage d'être très reproductible [83], il n'est pas toujours aisé de conserver une partie du MCP solide en charge.

Plusieurs auteurs utilisent pour ce faire des pièges appliquant une forte pression très localement [111], [112]. La température de fusion augmente alors avec la pression et le MCP reste localement solide lors de la charge. Cette méthode est notamment utilisée pour les chaufferettes de montagne [113]. Une petite pièce de métal contenue dans la chaufferette permet de maintenir une partie du MCP sous pression aux jonctions de contact (voir Figure 2-17). Il reste donc solide lors de la chauffe. Et lorsque l'on « craque » la chaufferette, ces particules solides sont libérées dans le MCP et peuvent croître librement.



**Figure 2-17 : Mécanisme de rupture de surfusion des chaufferettes de montagne [113]**  
**(a) Exemples de chaufferettes (b) Disque flexible classiquement utilisé (c) Autre dispositif possible**

Cependant, cette méthode ne permet d'amorcer la cristallisation que très localement. Elle est donc souvent utilisée pour des MCP dont la vitesse de croissance cristalline est élevée, comme les hydrates de sel. **Pour le Xylitol, un ensemencement permet bien d'amorcer la cristallisation**, quel que soit le degré de surfusion du MCP [114] **mais l'effet obtenu est trop local** et ne permet pas de créer suffisamment de sites de croissance pour rapidement solidifier le matériau [107].

Par ailleurs, il est intéressant de noter que pour la production industrielle du Xylitol en solution, la cristallisation est toujours amorcée par un ensemencement [85]. Pour les cristalliseurs industriels, l'agitation permet ensuite de créer un grand nombre de germes à partir de la semence injectée par nucléation secondaire. En ce sens, Delgado et al. [63] proposent une stratégie de rupture de surfusion et d'accélération de la cristallisation du Xylitol en milieu fondu en couplant ensemencement et agitation. Les mécanismes de nucléation secondaire identifiés par les auteurs sont discutés en section 2.2.

## 5.2 Utilisation de précurseurs comme sites de nucléation primaire hétérogène

Cette méthode de rupture de surfusion s'appuie sur la nucléation primaire hétérogène et consiste à ajouter au MCP surfondu des **précurseurs** spécifiquement choisis pour agir comme de « bons » sites de nucléation. Comme expliqué en section 2.1, le but de ces précurseurs est d'abaisser l'énergie interfaciale nécessaire à la cristallisation du MCP.

Telkes et al. [115] proposent une méthode pour choisir un agent nucléant en utilisant la structure cristallographique : la maille cristalline du précurseur doit ressembler à celle du MCP à faire cristalliser avec un maximum de 15% de variation sur ses dimensions. De plus, les précurseurs choisis doivent avoir une température de fusion supérieure au MCP afin de ne pas fondre en charge [40].

L'utilisation de précurseurs est particulièrement intéressante **pour des MCP encapsulés** [116], pour lesquels il est difficile d'introduire un dispositif de rupture de surfusion. De plus, une capsule de MCP contient naturellement beaucoup moins de sites de nucléation naturels qu'une cuve industrielle. L'ajout d'un précurseur dans les capsules permet alors de s'assurer de la présence d'un site de nucléation disponible pour chaque petit volume de MCP encapsulé.

Dans sa thèse, Roget [108] expérimente plusieurs précurseurs pour réduire les degrés de surfusion du Xylitol et de l'Erythritol. **Aucun des différents précurseurs testés (Tableau 2-2) ne permet de rompre la surfusion du Xylitol.**

Tableau 2-2 : Données cristallographiques des agents testés par F. Roget pour la rupture de surfusion du Xylitol [108]

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles $\alpha, \beta, \gamma$ [°]			Origine
CAS 50-70-4	<b>Xylitol</b>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	ortho	8,291	8,970	8,970	90	90	90	Molekula
CAS 10034-94-3	Forsterite	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	cubique	8,0709- 8,17	8,0709- 8,17	8,0709- 8,17	90	90	90	Alfa Aesar 42639
CAS 13918-37-1	Fayalite	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	cubique	8,234- 8,236	8,234- 8,236	8,234- 8,236	90	90	90	Alfa Aesar 44278
CAS 1309-38-2	Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	cubique	8,3958- 8,3965	8,3958- 8,3965	8,3958- 8,3965	90	90	90	Sigma Aldrich 637106 (>98%)
CAS 12068-51-8	Magnesium aluminate	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	cubique	8,07975- 8,10120	8,07975- 8,10120	8,07975- 8,10120	90	90	90	Alfa Aesar 22950 (>99%)
CAS 12063-19-3	Franklinite	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	cubique	8,4418- 8,4560	8,4418- 8,4560	8,4418- 8,4560	90	90	90	Alfa Aesar 19407 (>99,6%)

Pour l'Erythritol, Roget [108] identifie plusieurs précurseurs potentiels pour favoriser la nucléation primaire hétérogène du MCP, comme l'oxalyl dihydrazide par exemple.

Dans leur article sur la rupture de surfusion du Xylitol par bullage, Duquesne et al. [51] proposent comme hypothèse que les petites bulles créées et dispersées dans le volume de MCP surfondu et agité agissent comme des sites de nucléation primaire hétérogène pour la cristallisation du Xylitol. Cette hypothèse sera discutée en détail à la section 5.5.

## 5.3 La voie électrique

L'influence d'un **champ électrique** sur les probabilités de nucléation de l'eau surfondue a été largement étudiée [83]. En présence d'un large champ électrique (environ 50 MV.cm<sup>-1</sup>) les molécules d'eau se réorganisent plus facilement, réduisant le degré de surfusion d'une goutte [117]. La circulation d'un champ électrique de faible courant et à des voltages modérés permet aussi de forcer la nucléation, mais les mécanismes en jeu restent mal déterminés [83]. Dans son ouvrage *Nucleation*,

## Chapitre 2 : Etat de l'art – la cristallisation du Xylitol

Kashchiev détaille l'influence d'un champ électrique sur les probabilités de nucléation et la vitesse d'intégration pour des ions en solution [75].

Les études pour amorcer la cristallisation des MCP sont plus récentes. Ohachi et al. [118] sont les premiers à utiliser des électrodes de cuivre pour forcer la cristallisation de l'acétate de sodium tri-hydraté. Toutefois la pertinence des résultats expérimentaux de cette méthode est très controversée et de nombreux débats sur la compréhension des phénomènes persistent [39].

Pour l'Erythritol, Jankowski et al. [117] utilisent des électrodes d'aluminium pour amorcer la cristallisation du MCP et réduire le degré de surfusion. Les auteurs rapportent observer une nucléation uniquement sur la surface de l'électrode. Récemment, Dauvergne et al. [119] ont essayé de reproduire ces résultats, sans succès. Si le degré de surfusion est effectivement réduit par l'ajout d'une électrode, il n'est pas nécessaire de créer de champ électrique. Les auteurs proposent alors l'hypothèse d'un refroidissement local causé par l'électrode, agissant comme un pont thermique, pour expliquer la diminution du degré de surfusion observée.

### 5.4 Utilisation d'ultrasons

La pression acoustique permet de produire localement une forte surpression puis dépression. Lors de la dépression, des petites bulles se forment, provoquant un phénomène de **cavitation** [83]. Si dans le cours laps de temps de la cavitation un germe critique arrive à se former, la surfusion est rompue et le germe continuera à croître [120]. Cependant, l'effet de la cavitation sur la nucléation n'est pas parfaitement compris [110]. Comme présenté par Chalmers et al. [121], deux phénomènes sont en compétition :

- La surpression due à l'explosion de la bulle permet d'augmenter localement la température de fusion du matériau et favorise la nucléation.
- L'évaporation due à la cavitation réduit localement la température du matériau, augmentant le degré de surfusion et favorisant la nucléation.

Ces deux explications du phénomène ont été largement débattues par la communauté scientifique, en particulier par Hickling [120], en faveur de l'explication par surpression, et par Hunt et Jackson [122], préférant la seconde hypothèse.

Pour les Alcools de Sucre, Hottot et al. [123] étudient l'influence des ultrasons sur la cristallisation du D-Mannitol en solution et Ona et al. [124] amorcent la cristallisation de l'Erythritol avec cette technique.

Dans sa thèse, Roget [108] tente de reproduire les résultats d'Ona et al. [124] pour différents Alcools de Sucre. Si pour l'Erythritol la surfusion est drastiquement réduite, **les ultrasons ne lui ont pas permis de faire cristalliser le Xylitol** ou le Sorbitol.

Duquesne et al. [51] rapportent pouvoir amorcer la cristallisation du Xylitol en utilisant des ultrasons à puissance élevée (450 W). Cependant, l'effet est très localisé et les nuclei se forment uniquement autour de la sonde ultrasonique.

### 5.5 Agitation

L'agitation est souvent utilisée comme technique de rupture de surfusion et **il est communément admis que des perturbations mécaniques permettent de favoriser la nucléation, en milieu fondu comme en solution** [39]. Cependant, les mécanismes derrière cette augmentation des cinétiques de

crystallisation sont mal compris. En particulier, il est souvent difficile de différencier l'effet de la nucléation secondaire de l'effet de l'agitation sur la croissance ou la nucléation primaire.

Cette section propose de faire dans un premier temps un état de l'art sur l'influence de l'agitation sur la nucléation primaire et la croissance cristalline avant de présenter les essais de rupture de surfusion du Xylitol par agitation de la littérature.

### 5.5.1 Effet de l'agitation sur le taux de nucléation primaire

#### 5.5.1.1 En solution : disponibilité moléculaire et dissolution

En solution, Bian et al. [125] étudient la cristallisation de  $\text{NaNO}_3$  dans une solution de  $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  sous agitation et obtiennent des limites de zone métastable plus faibles lorsque la puissance d'agitation augmente. Ils concluent rapidement que l'agitation donne des taux de nucléation primaire plus importants. Si beaucoup d'études de procédés vont dans ce sens, les mécanismes responsables de cette augmentation de la nucléation primaire restent mal compris et les études théoriques divergent [126].

Selon Mullin [39], une faible agitation en solution permet d'augmenter la disponibilité moléculaire, donc l'aptitude du liquide à former un germe cristallin, et de réduire la limite de zone métastable. Puis, lorsque l'agitation augmente, la limite de zone métastable peut avoir tendance à ré-augmenter. L'auteur explique cette observation par un phénomène de dissolution des nuclei sous-critiques à cause de l'agitation. Une forte agitation permet la formation massive de germes par nucléation secondaire. La Figure 2-18 représente cette évolution.

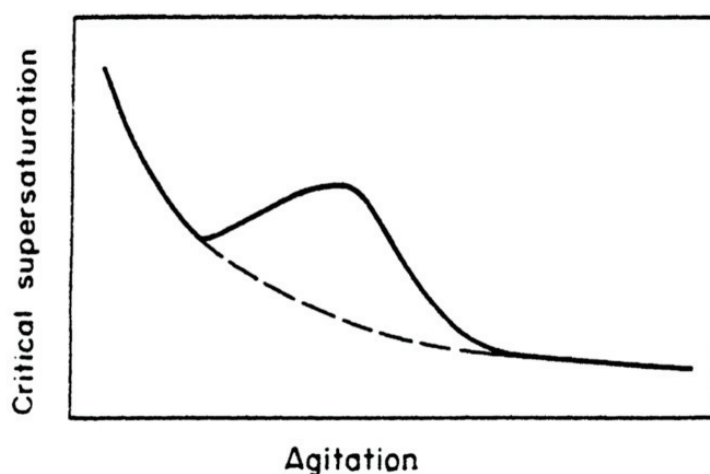


Figure 2-18 : Influence de l'agitation sur la nucléation [39]

Plus récemment, Liu et al. [127] ont eux aussi montré que le cisaillement favorise en général la nucléation primaire pour des petites molécules organiques en solution, mais les auteurs l'expliquent à l'inverse par un phénomène d'agrégation des clusters sous-critiques. De leur côté, Richard et al. [128] ne retrouvent pas cette augmentation du taux de nucléation à faibles taux de cisaillement mais mettent en avant le phénomène de dissolution des nuclei sous-critiques évoqué par Mullin. Ainsi, selon ces auteurs, à sursaturation plus élevée, une faible agitation peut complètement arrêter une nucléation qui serait pourtant massive dans un liquide au repos.

Liu et al. [127] soulignent finalement le manque d'études systémiques de l'influence de l'agitation sur la nucléation primaire dans la littérature et la mauvaise compréhension des principes et mécanismes en jeu.

### 5.5.1.2 En milieu fondu

Très récemment, en ce qui concerne les métaux fondus, Gangopadhyay et al. [126] ont montré que l'agitation ne favorise pas ou peu le taux de nucléation primaire lorsque l'alliage cristallisé et fondu ont la même composition. **Si l'agitation permet sans aucun doute la création de germes par nucléation secondaire, l'influence du cisaillement sur le taux de nucléation primaire est complexe et encore mal comprise.** Cependant, d'autres mécanismes liés à l'agitation peuvent expliquer une augmentation de la nucléation primaire en milieu agité. Par exemple, pour des agitations suffisamment intenses, des gradients de pression non-négligeables peuvent apparaître et créer de la cavitation, connue pour favoriser la nucléation (voir section 5.4). C'est en tout cas la piste que suit Jackson [38] dans son ouvrage (pages 192-194).

### 5.5.1.3 Cas spécifique de la cristallisation des polymères

L'effet d'un écoulement sur la cinétique de cristallisation a particulièrement été étudié par les auteurs travaillant sur les **polymères fondus** [95]. Ainsi, dès 1978, Wolkowicz [129] a montré qu'un cisaillement permet d'augmenter le taux de nucléation dans un échantillon de poly(1-butène). Cependant, les polymères sont des molécules particulièrement longues et ici le cisaillement permet surtout **d'orienter les chaînes macromoléculaires**, ce qui facilite effectivement leur cristallisation et génère des morphologies orientées. La Figure 2-19 représente un polymère cristallisé après injection dans une conduite thermo-régulée [97], les taux de cisaillement aux parois pouvant atteindre jusqu'à  $140 \text{ s}^{-1}$ .

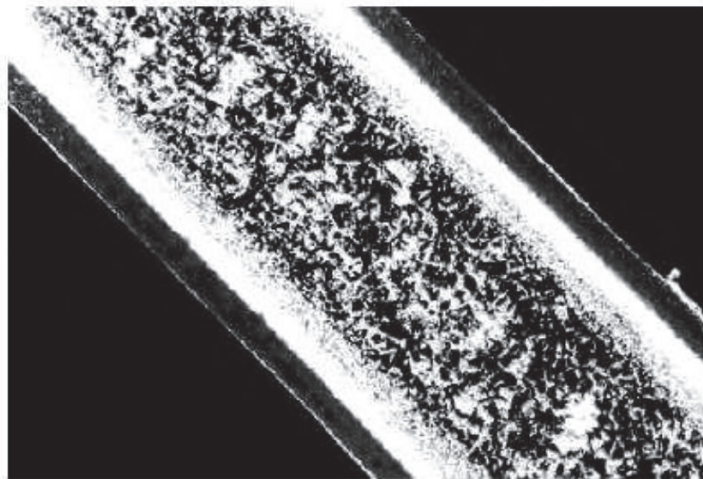


Figure 2-19 : Observation microscopique en lumière polarisée d'un échantillon de polypropylène isotactique après solidification. Coupe parallèle à la direction de l'écoulement [97]

Sur la Figure 2-19, trois zones peuvent être distinguées :

- Proche de la paroi, une couche fortement orientée ;
- Puis une couche isotrope avec une structure granulaire très fine ;
- A cœur, une zone isotrope formée de sphérolites de dimensions plus importantes.

Proche de la paroi, le polymère a été exposé à des taux de cisaillement plus élevés qui ont conduit à une orientation plus forte des molécules et à une nucléation plus importante. Au centre, les sphérolites de plus grandes tailles sont le signe de taux de nucléation plus faibles. Cette photo souligne la complexité de l'influence d'un écoulement sur la cristallisation des polymères et leur morphologie.

Le travail de thèse de Matthieu Zinet [95] propose un état de l'art très complet sur les modèles de nucléation sous cisaillement pour des polymères fondus.



Toutefois, le Xylitol, un monomère avec seulement 5 atomes de carbone, est une molécule beaucoup plus petite que celles étudiées par les auteurs cités précédemment, et n'est donc probablement pas concerné par ces mécanismes d'orientation des chaînes moléculaires avec le cisaillement.

### 5.5.2 Effet de l'agitation sur la vitesse de croissance

L'agitation, puisqu'elle homogénéise le milieu surfondu, permet **une meilleure évacuation de la chaleur produite à la surface des cristaux en croissance** et donc une augmentation de la vitesse de croissance. En solution, les cristalliseurs sont notamment agités afin de réduire les gradients de concentration autour des cristaux en croissance. Toutefois, isoler l'effet de l'agitation sur le taux de croissance  $G$  est une question beaucoup plus complexe.

En solution, Richard et al. [128] montrent qu'un faible taux de cisaillement à des sursaturations élevées permet d'augmenter la diffusion des particules dans la phase liquide autour du cristal. Ceci se traduit par une augmentation du taux de croissance puisque les molécules peuvent explorer davantage de configurations spatiales. Peng et al. [130] appuient cette observation mais ajoutent que le taux de croissance cristalline est une fonction non-monotone du taux de cisaillement. Pour des écoulements trop importants, l'érosion des cristaux en croissance n'est alors plus négligeable et la vitesse de croissance diminue indépendamment de la température.

Pour la cristallisation des polymères, les travaux de Monasse et al. [131], [132] montrent qu'un cisaillement élevé, jusqu'à  $400 \text{ s}^{-1}$ , permet une augmentation significative du taux de croissance du polyéthylène par rapport à une cristallisation statique. Triboult et al. [133] sont arrivés à la même conclusion mais soulignent que, comme pour la croissance en solution, des taux de cisaillement trop importants peuvent au contraire ralentir la croissance par érosion. D'un autre côté, de nombreux auteurs, dont Wolkowicz et al. [129] pour le poly-1-butène, ne relèvent aucune influence du cisaillement sur les cinétiques de croissance. **Même si la littérature semble plutôt aller dans le sens d'une augmentation du taux de croissance avec l'agitation, ces variations sont faibles par rapport à l'impact de l'agitation sur les taux de nucléation pour la cristallisation des polymères, ce qui amène certains auteurs à supposer le taux de croissance  $G$  indépendant du cisaillement [96].**

### 5.5.3 Cas du Xylitol

Duquesne et al. [51] ont rapporté pour la première fois pouvoir amorcer efficacement la cristallisation du Xylitol surfondu **par agitation mécanique ou par bullage**.

Sur la Figure 2-20, la température du Xylitol est de  $50^\circ\text{C}$  au lancement de l'agitation. Cinq secondes suffisent pour former un grand nombre de nuclei dans l'ensemble du volume agité (400 mL). Récemment, Coccia et al. [109] ont proposé un article sur l'étude d'un four de cuisine solaire et portable utilisant du Xylitol pour stocker la chaleur latente. Les auteurs amorcent la cristallisation du MCP par un système d'agitation mécanique manuelle.

Toutefois, intégrer un module d'agitation mécanique dans une cuve de stockage type tubes et calandre semble particulièrement complexe et Duquesne et al. [51] proposent d'étudier un système d'agitation par bullage, moins intrusif, permettant d'agiter un plus grand volume de MCP le long de la remontée des bulles et beaucoup moins cher à mettre en œuvre. Dans leur article, Duquesne et al. [51] utilisent des béchers de Xylitol refroidis à l'ambiante et injectent de l'air au fond du volume de MCP pour amorcer la cristallisation (voir Figure 1-27 au Chapitre 1). **Si le bullage permet effectivement de créer un grand nombre de nuclei dans le volume de Xylitol agité, les mécanismes en jeu sont encore mal compris.**

Les auteurs [51] proposent une hypothèse basée sur de la **nucléation primaire hétérogène sur les petites bulles en suspension**. Cependant, ces bulles ne sont pas supposées être de « bons » sites de

## Chapitre 2 : Etat de l'art – la cristallisation du Xylitol

nucléation au regard de ce qui a été présenté en section 5.2. Il est également possible que les petites bulles formées créent de la **cavitation** et favorisent ainsi la nucléation primaire (voir section 5.4). Toutefois, il a été montré section 1.3.2 que le taux de nucléation primaire du Xylitol est extrêmement faible et qu'il est probable qu'un événement de nucléation primaire dans le Xylitol aboutisse dans un premier temps à la formation de son polymorphe métastable avec une température de fusion de 61°C. Hors, cette forme n'a jamais été observée par les différents auteurs [51], [109].

Un autre mécanisme pourrait permettre d'expliquer la formation massive de germes observée sur la Figure 2-20 : **la nucléation secondaire** (voir section 2.2). Seppälä et al. [86] indiquent en effet avoir observé un mécanisme de nucléation secondaire surfacique par simple séparation des additifs initialement utilisés pour augmenter le taux de croissance cristalline du Xylitol (voir section 3.3). Delgado et al. [63] observent également une formation massive de nuclei par nucléation secondaire dans un échantillon de Xylitol surfondu, cisailé etensemencé. Toutefois, la nucléation secondaire requiert la présence de la forme cristalline et les béchers étudiés par Duquesne et al. [51] n'ont pas été initialementensemencés.

Par ailleurs, aucune étude n'a été trouvée sur l'influence de l'agitation sur le taux de croissance du Xylitol.

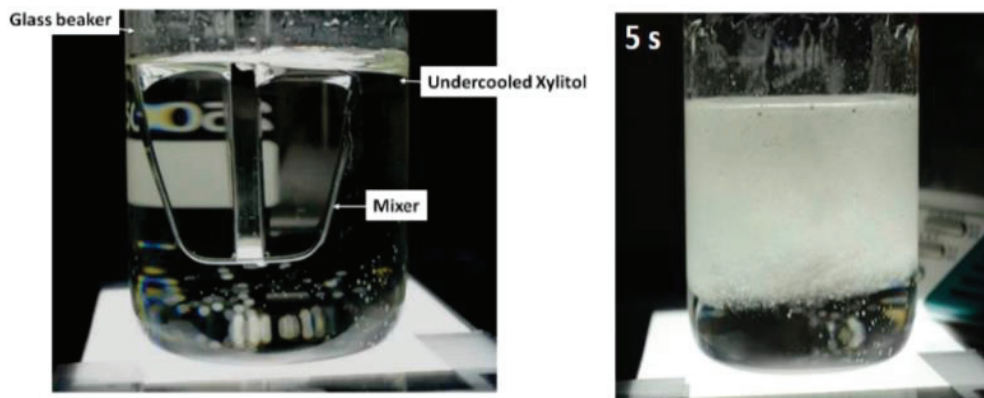


Figure 2-20 : Rupture de surfusion du Xylitol surfondu par agitation mécanique [51]

## 6 Bilan

L'état de l'art sur la théorie de la cristallisation présenté dans ce Chapitre a permis de mieux comprendre les problématiques liées à la cristallisation du Xylitol en milieu fondu.

Le Xylitol a un **très faible taux de nucléation primaire**, responsable de sa surfusion. En particulier, la viscosité élevée de ce MCP en dessous de sa température de fusion rend impossible la rupture de surfusion par simple sous-refroidissement. Le Xylitol ayant un **faible taux de croissance**, pour amorcer sa cristallisation, il est nécessaire de proposer **une technique permettant de créer un grand nombre de germes** dans l'ensemble du volume surfondu, donc de former une grande surface totale de croissance.

L'ensemencement simple, s'il permet effectivement de rompre la surfusion du Xylitol, a un effet trop localisé. Parmi les différentes solutions testées pour amorcer la cristallisation du Xylitol, **l'agitation, par bullage ou mécanique, est une technique très prometteuse**. Toutefois, les mécanismes derrière cette rupture de surfusion restent **mal compris**. En effet, en milieu fondu agité, il peut être difficile de différencier la nucléation secondaire de la nucléation primaire.

## Chapitre 3 : Caractérisation et étude de la nucléation primaire du Xylitol

Dans un premier temps, ce Chapitre propose de **caractériser** l'échantillon de Xylitol utilisé dans ce travail de thèse et de mettre en avant le problème de surfusion. Puis, face à l'impossibilité de rompre la surfusion du Xylitol par simple refroidissement, les **mécanismes de nucléation** du Xylitol en milieu surfondu agité seront étudiés en détail à partir de l'état de l'art présenté au Chapitre 2.

### 1 Caractérisation du MCP

Cette section propose de caractériser le Xylitol, acheté au fournisseur Danisco, avec une pureté de 98,5%. Le même lot a été utilisé pour l'ensemble de ce travail de thèse. Dans un premier temps, des mesures en DSC ont permis de retrouver les **propriétés thermodynamiques** de la littérature. Ensuite, la **viscosité** du MCP, identifiée comme un paramètre important pour la cinétique de cristallisation, a été mesurée en rhéomètre. Enfin, puisque la poudre du fournisseur a également été utilisée comme semence pour amorcer les cristallisations des Chapitres suivants, sa **granulométrie** a été étudiée. D'autres grandeurs utiles à l'étude, comme la masse volumique par exemple, n'ont pas été remesurées et seront issues de la littérature [35], [52].

#### 1.1 Propriétés thermodynamiques

La température et l'enthalpie de fusion du Xylitol ont été mesurées en **DSC** (Differential Scanning Calorimeter) de la marque Setaram (capteur Calvet 3D, creuset fermé de 320  $\mu\text{L}$ ). Les courbes obtenues sont représentées Figure 3-1. Un cycle entier de fusion (en rouge) et de refroidissement (en bleu) a été réalisé pour une masse d'échantillon de 326 mg et une vitesse de chauffe et de refroidissement de  $0,1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pilotée par un élément Peltier. Par ailleurs, une autre fusion a été réalisée en utilisant un échantillon de MCP dégradé prélevé dans le cristalliseur avec agitation par bullage du Chapitre 4 à la fin de la campagne expérimentale afin de vérifier la stabilité thermique du Xylitol. Ce Xylitol « vieilli » a passé plus de 1500 heures à  $100^\circ\text{C}$  sous ciel d'azote dynamique.

Sur la Figure 3-1, la première fusion en rouge permet de mesurer une température de fusion de  **$93^\circ\text{C}$** , correspondant à la température de « onset » du pic de fusion. Cette température « onset » est définie comme l'intersection entre la tangente du pic de fusion et l'axe des abscisses, correspondant à un flux nul [134]. De plus, l'enthalpie de fusion a été lue graphiquement comme l'aire sous le pic de fusion en retranchant la capacité calorifique liquide [134]. On obtient une enthalpie de fusion de  **$238 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$** . Ces résultats sont comparés aux valeurs de la littérature dans le Tableau 3-1.

Concernant la température de fusion du MCP, la valeur obtenue à partir de la mesure Figure 3-1 est relativement proche de la plupart des mesures de la littérature, sauf pour les travaux de Palomo del Barrio et al. [35] et Tong et al. [47]. De plus, une température de fusion du Xylitol de  $93^\circ\text{C}$  a également été observée lors des charges du module de stockage MASTIN (voir Chapitre 6). Il a donc été décidé d'utiliser une température de fusion de  $93^\circ\text{C}$  pour le reste de l'étude.

Concernant l'enthalpie de changement de phase, les valeurs obtenues dans la littérature sont plutôt homogènes. Gibout et al. [134] soulignent dans leur article le manque de standards sur les méthodes utilisées par les auteurs pour déterminer l'enthalpie de fusion à partir d'une courbe DSC, pouvant expliquer la dispersion des valeurs observées Tableau 3-1. La valeur obtenue dans ce travail de thèse, très proche de celles mesurées par Shao et al. [44] et Diarce et al. [43], semble cohérente. Pour le reste de l'étude, l'enthalpie de fusion du Xylitol est de  $238 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .



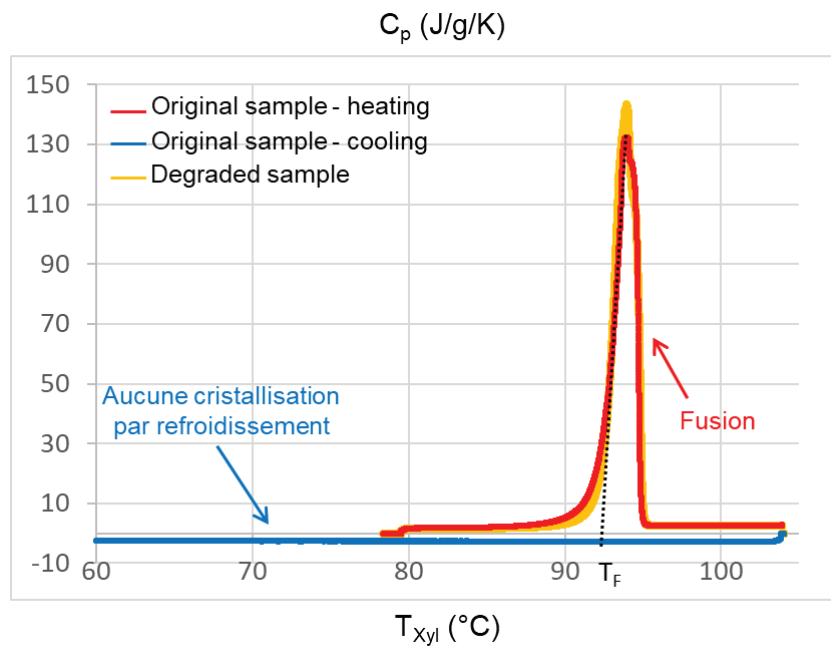


Figure 3-1 : Courbes DSC de l'échantillon de Xylitol pur (326 mg) et de l'échantillon dégradé, après soustraction du blanc correspondant à la participation de l'équipement. Rampe de chauffe et de refroidissement :  $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 $T_F = 93^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta H_F = 238 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  ;  $C_{p,\text{liq}} = 2,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;  $C_{p,\text{sol}} = 1,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Une enthalpie de fusion de  $238 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  correspond, si l'on considère une densité du Xylitol liquide de  $1340 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  [35], à une densité de stockage de  $89 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cette densité, élevée par rapport à celle des paraffines WAX et des acides gras utilisés dans la littérature [35], confirme l'intérêt du Xylitol comme un MCP prometteur pour des applications à basses températures.

Concernant les capacités calorifiques du Xylitol, le  $C_{p,\text{sol}}$  est lu sur la Figure 3-1 pour une température de  $70^{\circ}\text{C}$ , avec une valeur de  $1,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , et le  $C_{p,\text{liq}}$  pour une température du Xylitol de  $100^{\circ}\text{C}$ , avec une valeur de  $2,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Ces valeurs sont très proches des résultats de Zhang et al. [52] et Tong et al. [47]. Zhang et al. [52] et Palomo del Barrio et al. [35] ont montré que la capacité calorifique massique du Xylitol solide pouvait varier de  $0,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  entre  $50$  et  $90^{\circ}\text{C}$ . Au vu de ce résultat et afin de faciliter les calculs, les capacités calorifiques liquide et solide du Xylitol seront supposées constantes sur la suite de cette étude, en gardant les valeurs mesurées ci-dessus.

Tableau 3-1 : Valeurs expérimentales (DSC) pour la température de fusion  $T_F$  et l'enthalpie de fusion  $\Delta H_F$  du Xylitol

Article source	$T_F$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_F$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Mesures Figure 3-1	93	238
Palomo del Barrio et al. [35]	95	267
Zhang et al. [52]	93	263
Shao et al. [44]	93	238
Tong et al. [47]	94	221
Diarce et al. [43]	93	240
Jia et al. [48]	93	260

Par ailleurs, la rampe de refroidissement en bleu de la Figure 3-1 permet de mettre en évidence le phénomène de surfusion du Xylitol. En effet, aucun pic de cristallisation n'est observable lors du refroidissement jusqu'à  $60^{\circ}\text{C}$ . Même en poursuivant le refroidissement au-delà de  $60^{\circ}\text{C}$ , il est

impossible d'activer la nucléation primaire dans le Xylitol surfondu. Ce résultat reproduit les courbes de Shao et al. [44], [45], présentées au Chapitre 1, qui ont montré que **le Xylitol ne peut pas cristalliser par simple refroidissement**. Carpentier et al. [79] ont également montré qu'il était impossible de faire cristalliser l'échantillon de Xylitol surfondu par traitement thermique en le re-chauffant après refroidissement.

Enfin, l'étude de l'échantillon de Xylitol dégradé, toujours pour une vitesse de chauffe de  $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , donne les mêmes propriétés thermodynamiques que pour l'échantillon neuf. **Aucune dégradation de l'enthalpie de fusion ou de la température de fusion n'est observable après plus de 1500 heures à  $100^{\circ}\text{C}$  sous azote, malgré un brunissement du Xylitol** (voir Figure 3-2). Pour cette température, Zhang [135] avait déjà obtenu ce même résultat dans son travail de thèse. De plus, ce résultat va dans le sens des observations de Biçer et al. [65] et de Zhang et al. [57] qui ont étudié la stabilité thermique du MCP et relèvent une bonne stabilité, notamment en comparaison à l'Erythritol et au D-Mannitol pour un même écart de température par rapport à la température de fusion du MCP [57]. Cet échantillon ayant été prélevé dans les cristallisoirs étudiés au Chapitre 4 en fin de campagne expérimentale, le Xylitol a été supposé stable chimiquement et thermiquement dans les conditions de ce travail de thèse (i.e. températures et atmosphère sous azote).



Figure 3-2 : Echantillon de Xylitol dégradé, en fin de campagne expérimentale

Toutefois, lors des campagnes expérimentales réalisées au Chapitre 4, l'échantillon de Xylitol étudié a « jauni » au fur et à mesure de la campagne (voir Figure 3-2). Cette coloration ne semble pas se traduire par une dégradation des propriétés thermodynamiques du MCP selon les résultats DSC présentés ci-dessus et est difficile à expliquer. Zhang et al. [57] rapportent également observer un brunissement du Xylitol après 2 heures à  $135^{\circ}\text{C}$  sous air. A noter que le Xylitol n'est pas supposé participer à la réaction de Maillard [136]. Cette coloration jaune pourrait être expliquée par l'oxydation des impuretés sans doute présentes dans l'échantillon de MCP ou bien par des réactions successives complexes de « caramélisation » faisant intervenir le xylose, produit permettant de produire le Xylitol par hydrogénation.

Même si le Xylitol semble stable sur les échelles de temps de l'étude, 1500 heures à  $100^{\circ}\text{C}$  sous azote, cette coloration jaune révèle une modification du matériau et donc une possible dégradation des propriétés thermiques à plus long terme. Les résultats ci-dessus ne permettent donc pas de conclure sur la stabilité à long terme d'un module de stockage réel et **une étude rigoureuse de la stabilité thermique du Xylitol (par ATG par exemple) sera nécessaire avant de dimensionner un tel système de stockage**.

## 1.2 Viscosité et surfusion

Dans le Chapitre 2, il a été montré que la viscosité pouvait jouer un rôle important sur les cinétiques de nucléation. Cette section propose alors de mesurer la viscosité du Xylitol surfondu et de comparer les résultats obtenus aux valeurs de la littérature.

## Chapitre 3 : Caractérisation et étude de la nucléation primaire du Xylitol

Pour les mesures de viscosité, le **rhéomètre plan-plan** (MCR300) utilisé est représenté sur la Figure 3-3. La distance entre les plaques est fixée à 1 mm et les mesures ont été réalisées en utilisant un échantillon d'environ 2 mL de Xylitol. Le diamètre de la plaque supérieure est de 50 mm. La température du MCP est contrôlée par un élément Peltier intégré à la plaque inférieure.



Figure 3-3 : Rhéomètre plan-plan MCR300 utilisé dans cette étude

Le but des essais réalisés dans cette section est de mesurer et de modéliser les variations de viscosité du Xylitol avec la température. Pour ce faire, la température de l'échantillon de Xylitol est portée à 105°C pendant une dizaine de minutes afin d'assurer une fusion complète du MCP. Puis la viscosité du Xylitol est mesurée toutes les 10 secondes lors d'une rampe de refroidissement de 105 à 50°C à  $-0,708^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et à cisaillement constant ( $100\text{ s}^{-1}$ ).

Les mesures obtenues, une modélisation des résultats expérimentaux détaillée ci-après ainsi que les valeurs expérimentales de Zhang et al. [52] et les modélisations de Palomo del Barrio et al. [35] et de Shao et al. [80] sont représentées sur la Figure 3-4.

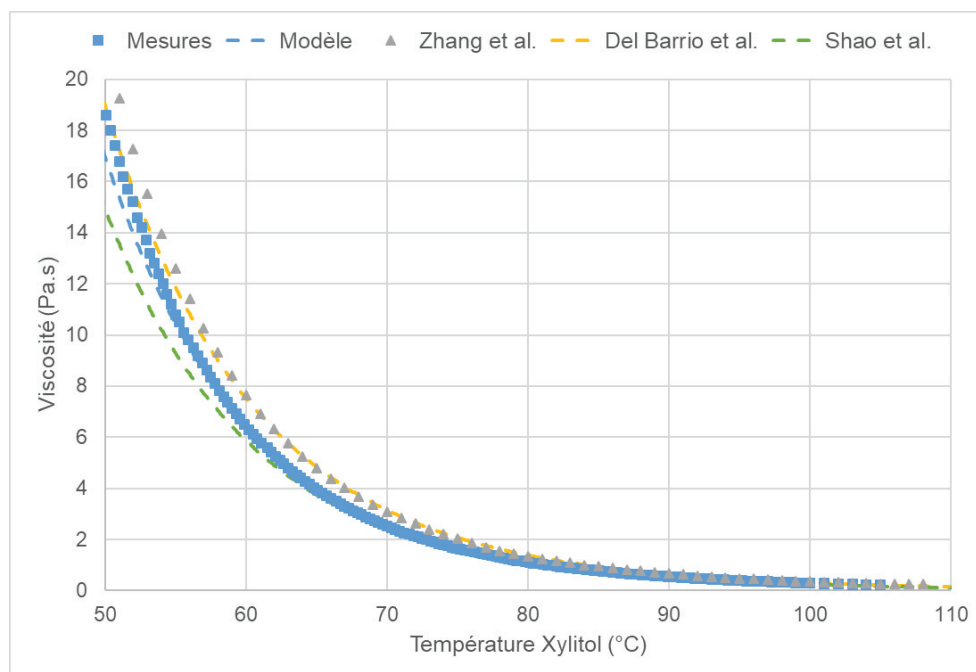


Figure 3-4 : Viscosité du Xylitol en fonction de sa température, mesures, modèle et résultats de la littérature.  
Taux de cisaillement :  $100\text{ s}^{-1}$  ; vitesse de refroidissement :  $-0.708^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A noter que selon les résultats de Shao et al. [80] et Palomo del Barrio et al. [35], le Xylitol surfondu est un **fluide Newtonien** pour des taux de cisaillement entre 1 et 1000 s<sup>-1</sup>. Ce résultat a également été confirmé dans le cadre de cette étude.

Sur la Figure 3-4, on observe que les valeurs expérimentales mesurées sont relativement proches des valeurs et modèles de la littérature. En surfusion, la viscosité du Xylitol augmente de façon exponentielle et atteint presque **20 Pa.s à 50°C**. A cette température, l'échantillon de Xylitol, très visqueux, a une texture proche d'une mélasse.

Pour la modélisation, Shao et al. [80] et Palomo del Barrio et al. [35] montrent que l'influence de la température sur la viscosité du Xylitol surfondu  $\eta$  peut être décrite avec de bons résultats par une loi d'Arrhenius (3-1) :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{N_A \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (3-1)$$

Avec  $\eta_0$  une constante propre au matériau et  $E_a$  une énergie d'activation en J.mol<sup>-1</sup>.

Cette loi a également été utilisée pour modéliser les résultats expérimentaux de la Figure 3-4 en ne considérant que la plage de température de 50 à 93°C, correspondant à la surfusion du MCP. Le modèle obtenu est très proche des valeurs expérimentales, avec un léger décalage pour les températures les plus faibles. Le coefficient de corrélation  $R^2$  obtenu est de 0,9982. Le Tableau 3-2 présente les valeurs de coefficients obtenus après calibrage du modèle ainsi que les coefficients des auteurs de la littérature.

**Tableau 3-2 : Coefficients obtenus pour la modélisation de la viscosité en fonction de la température**

Article source	$\eta_0$ (Pa.s)	$E_a/N_A \cdot k_B$ (K)
Mesures Figure 3-1	2,54.10 <sup>-13</sup>	10287
Palomo del Barrio et al. [35]	7,92.10 <sup>-13</sup>	9955
Shao et al. [80]	4,69.10 <sup>-13</sup>	10047

Il est intéressant de noter que selon l'équation (3-1), la viscosité varie exponentiellement avec la température. Ce terme peut alors devenir très élevé et inhiber la nucléation primaire (voir Chapitre 2). Dans ce cas, il est impossible de forcer la nucléation primaire par simple refroidissement. Le modèle proposé ci-dessus sera notamment utilisé au Chapitre 5 pour prendre en compte l'influence de la viscosité sur les mécanismes de nucléation.

### 1.3 Granulométrie de la poudre de Xylitol

Dans le Chapitre 4 et le Chapitre 6, la poudre de Xylitol sera utilisée comme semence afin d'amorcer la cristallisation du volume principal de MCP surfondu par nucléation secondaire. Le Chapitre 5 montrera qu'il est nécessaire de connaître la distribution granulométrique de la poudre injectée pour modéliser la cinétique de la cristallisation. Ainsi, cette section propose d'étudier la granulométrie de la poudre de Xylitol.

A noter que les stocks de Xylitol, entreposés dans des bidons de plusieurs kilogrammes, ont directement été utilisés comme semence. La poudre utilisée a donc ségrégré. L'étude granulométrique réalisée dans cette section n'a pas pour but de produire une caractérisation rigoureuse et détaillée de

### Chapitre 3 : Caractérisation et étude de la nucléation primaire du Xylitol

la poudre de Xylitol mais plutôt de caractériser les ordres de grandeurs des tailles de particules injectées lors de l'ensemencement, sans tamisage ou filtrage de la poudre utilisée.

La Figure 3-5 représente deux images de la poudre de Xylitol obtenues en microscope optique. La première, à gauche, a été obtenue par reconstruction sur plusieurs plans focaux via un microscope équipé d'un système d'analyse d'images (Bruker Alicona, Infinite Focus). La deuxième, à droite, est une simple photographie de la semence en microscope optique.

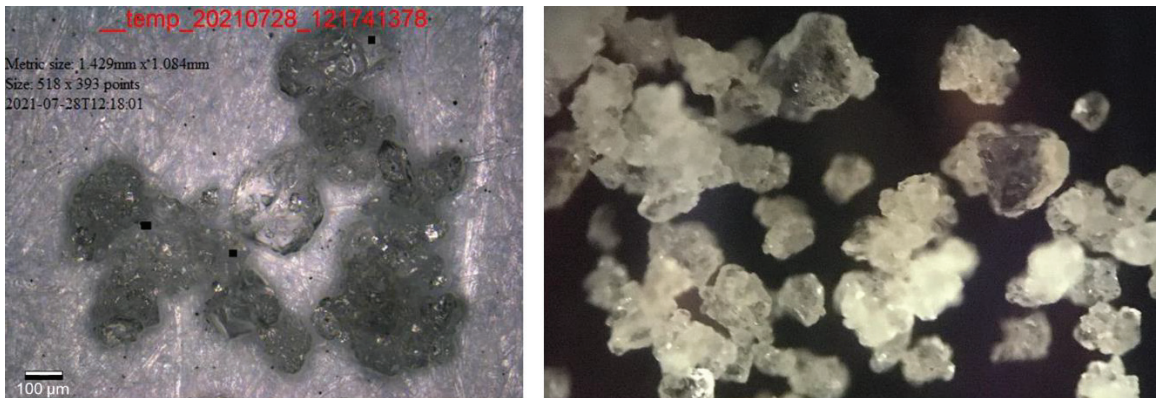


Figure 3-5 : Image de la poudre de Xylitol obtenue en microscope optique Infinite Focus (à gauche) et photographie en microscope optique (à droite)

Sur la Figure 3-5, on observe que les grains de Xylitol sont composés d'agrégats d'une taille proche de la centaine de  $\mu\text{m}$ . La désagrégation de la poudre suite à l'ensemencement sera donc un mécanisme important de formation de nuclei, comme montré par Delgado et al. [63].

Afin de caractériser les tailles de particule, la poudre de Xylitol a été étudiée par **morpho granulométrie optique en voie sèche** (Malvern – Morphologi G3s), avec une population totale analysée de 50000 particules. Dans un premier temps, la sphéricité des particules a été vérifiée en utilisant le rapport de forme, défini pour chaque particule comme le rapport entre la dimension la plus petite et la plus grande, représenté Figure 3-6. Une particule parfaitement sphérique a donc un rapport de forme de 1. Le pas utilisé pour construire la distribution est constant et de 0,01. Les résultats sont représentés en pourcentage du nombre total de particules.

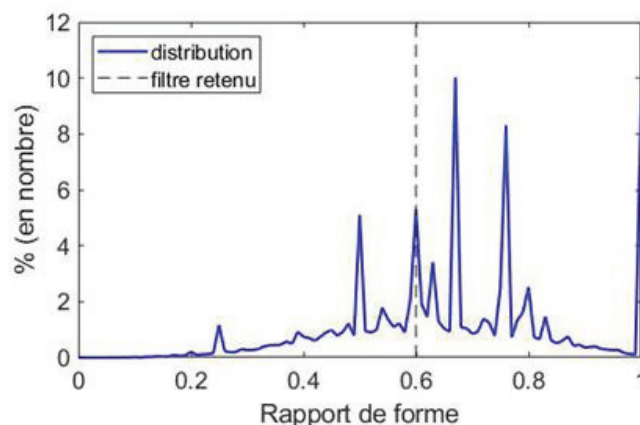


Figure 3-6 : Aspect Ratio des particules de Xylitol en pourcentage en nombre et filtre choisi pour le traitement des données. Pas utilisé pour la distribution : 0,01

Sur la Figure 3-6, la distribution obtenue est relativement large. Les particules de la poudre de Xylitol sont donc peu uniformes et peu sphériques. L'analyse plus approfondie des formes détectées a montré

que les particules les moins sphériques correspondent souvent à des impuretés ou des agrégats, facilement cassables, qui ne sont pas représentatifs de la morphologie des autres grains.

Si cette hypothèse est contestable au vu de la distribution de la Figure 3-6, **la poudre de Xylitol est supposée être formée de grains sphériques** dans la suite de ce travail de thèse afin de faciliter les calculs et la modélisation. Pour la suite de l'analyse granulométrique, seules les particules avec un rapport de forme supérieur à 0,6 ont été conservées, soit 63% du total, afin de supprimer les impuretés et les agrégats du reste de l'étude granulométrique.

La Figure 3-7 représente la **distribution en masse** des tailles de particules après filtrage. Un pas constant de 11  $\mu\text{m}$  a été utilisé pour construire cette distribution, représentée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon (en rouge). La fréquence cumulée a également été représentée en bleu.

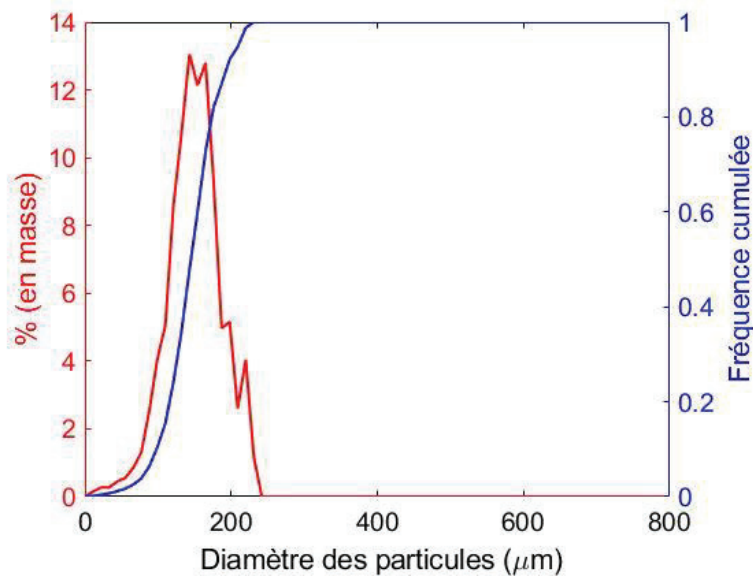


Figure 3-7 : Distributions en masse des tailles de particules mesurées.  
Pas utilisé pour la distribution : 11  $\mu\text{m}$

Sur la Figure 3-7, on trouve des tailles de particules centrées autour de 155  $\mu\text{m}$ . Pour la fréquence cumulée, le D50, correspondant à la médiane de l'échantillon, est de 150  $\mu\text{m}$ .

Les **distributions en nombre** (Figure 3-8) donnent des résultats très différents de la distribution en masse (Figure 3-7). La courbe de droite de la Figure 3-8 représente un zoom du second pic obtenu. Pour la distribution complète, un pas constant de 0,05  $\mu\text{m}$  a été utilisé. Pour la courbe de droite et le grossissement sur les grosses particules, le pas est de 11  $\mu\text{m}$ , comme pour la Figure 3-7.

La Figure 3-8 montre que l'échantillon étudié comporte une grande quantité de particules fines (< 1  $\mu\text{m}$ ). Pour la fréquence cumulée, le D50 obtenu est de 0,44  $\mu\text{m}$ . De plus, 95,8% des particules observées ont un diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Ainsi, le diamètre moyen (en nombre) de l'ensemble des particules après filtrage est de 3,14  $\mu\text{m}$ .

Ces valeurs sont très différentes des dimensions obtenues avec la distribution en masse. Les grosses particules, observées Figure 3-7, représentent un pourcentage important de la masse de l'échantillon étudié mais un pourcentage très faible du nombre total de particules. On retrouve probablement ces quelques grosses particules sur la courbe de droite de la Figure 3-8. Pour ce zoom sur les grosses tailles de particules, un léger pic est observable autour de 132  $\mu\text{m}$ , valeur relativement proche des tailles obtenues avec la distribution en masse (Figure 3-7).



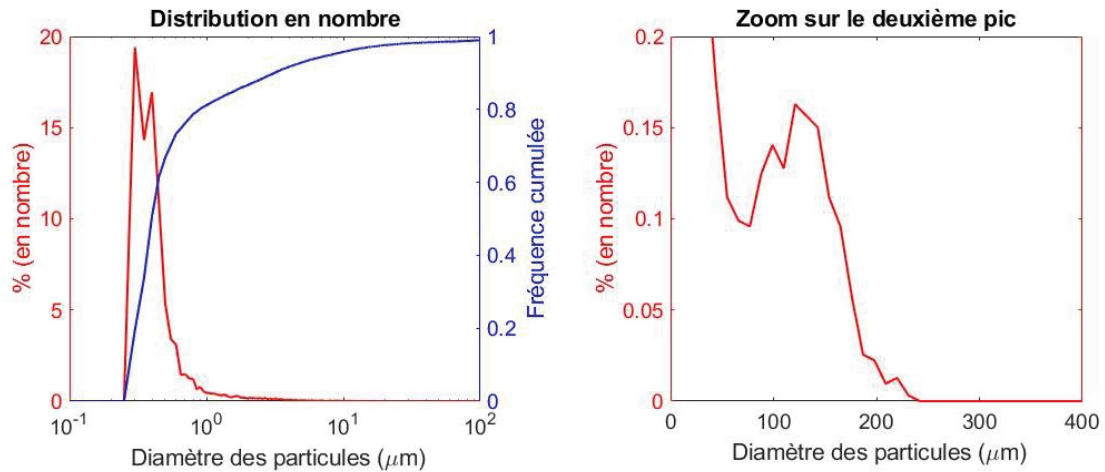


Figure 3-8 : Distribution des tailles de particules en nombre et fréquence cumulée (à gauche) et zoom sur les particules de grosse taille (à droite)  
 Pas utilisé pour la distribution : 0,05  $\mu\text{m}$  pour la courbe de gauche et 11  $\mu\text{m}$  pour la courbe de droite

Afin de prendre en compte le grand nombre de fines particules contenues dans la poudre de Xylitol, il a été décidé de représenter la granulométrie de la poudre en **2 populations** :

- Les **grosses particules**, d'un diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ . Elles composent 99,85% de la masse de la poudre mais seulement 4,2% du nombre total de particules. Elles ont un diamètre moyen en masse de **150  $\mu\text{m}$**  (soit 44,2  $\mu\text{m}$  en nombre).
- Les **fines particules**, d'un diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Elles composent 95,8% du nombre de particules mais seulement 0,15% de la masse. Elles ont un diamètre moyen de 7,1  $\mu\text{m}$  en masse (soit **0,96  $\mu\text{m}$**  en nombre).

Avant ensemencement, la masse de poudre injectée est systématiquement mesurée (voir Chapitre 4). Le diamètre moyen en masse permet alors de calculer le nombre de grosses particules  $n_{0,g}$  dans la semence à partir de la masse injectée  $m_0$  :

$$n_{0,g} = \frac{m_0}{\frac{4}{3} \pi \cdot r_{m,g}^3 \cdot \rho_{\text{sol}}} \quad (3-2)$$

Avec  $r_{m,g} = 75 \mu\text{m}$  le rayon moyen massique des grosses particules et  $\rho_{\text{sol}} = 1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  la densité du Xylitol solide [35]. La masse des fines particules a été négligée.

Une fois le nombre de grosses particules déterminé, il est possible d'utiliser la distribution en nombre pour déterminer le nombre de particules fines  $n_{0,f}$  :

$$n_{0,f} = \frac{95,8}{4,2} \cdot n_{0,g} \quad (3-3)$$

Ces petites particules sont de diamètre moyen 0,96  $\mu\text{m}$ . Ces équations seront notamment utilisées au Chapitre 5 pour fixer les **conditions initiales** des modèles proposés pour la cinétique de cristallisation.

## 2 Etude des mécanismes de nucléation du Xylitol en surfusion

Il a été montré en section 1.1 que le Xylitol ne peut pas cristalliser par simple refroidissement. Il est alors nécessaire de développer une technique de rupture de surfusion permettant de créer un grand nombre de nuclei dans le volume de MCP surfondu. A partir de la littérature sur la cristallisation du Xylitol présentée au Chapitre 2, il a été conclu que l'agitation est une technique prometteuse mais que les mécanismes de nucléation impliqués restent mal compris. **Cette section propose donc d'étudier la faisabilité d'amorcer la nucléation primaire dans un échantillon de Xylitol surfondu par agitation.**

### 2.1 Forcer la nucléation primaire par cisaillement

#### 2.1.1 Essais en rhéomètre – Méthode

Dans un premier temps, le rhéomètre déjà présenté en section 1.2 a été utilisé pour forcer la nucléation primaire du Xylitol **par cisaillement**. Ce protocole de rupture de surfusion s'inspire des nombreux travaux de la littérature sur l'étude de l'influence du cisaillement sur la cristallisation des polymères [137], [138] ainsi que de l'article de Delgado et al. [63] sur la nucléation secondaire dans le Xylitol.

En pratique, le Xylitol est d'abord maintenu 3 heures à 105°C pour assurer une fusion complète de l'échantillon. Puis la plaque supérieure est positionnée sur l'échantillon et l'ensemble est fermé par un couvercle afin de réduire les pertes thermiques et de diminuer les risques d'ensemencement involontaire. La distance entre les 2 plaques est toujours de 1 mm. Puisque le but du protocole expérimental est d'étudier la faisabilité quant à l'amorçage de la nucléation primaire du Xylitol, **il est important de protéger les échantillons des risques d'ensemencement involontaire**. En effet, une simple poussière de Xylitol cristallisé peut entraîner la formation de nuclei par nucléation secondaire si elle entre en contact avec le MCP surfondu agité. Ainsi, le rhéomètre est placé dans une salle où le MCP a été peu manipulé, diminuant ainsi les risques de pollution de l'atmosphère par des poussières de Xylitol cristallisé.

Une fois l'échantillon préparé et isolé, il est refroidi de 105 à 50°C en une heure tout en cisillant avec un taux constant. Différents taux de cisaillement ont été testés, entre 1 et 100 s<sup>-1</sup>. Une fois le refroidissement terminé, la température est maintenue à 50°C et le Xylitol est cisillé jusqu'à détecter une remontée brutale de la viscosité, indiquant le début de la cristallisation.

#### 2.1.2 Essais en rhéomètre – Résultats

La Figure 3-9 présente le résultat obtenu pour un taux de cisaillement constant de 50 s<sup>-1</sup>. La température de l'échantillon, en rouge, décroît de 105 à 50°C la première heure puis est constante sur les 9 heures restantes. La viscosité mesurée, en bleu, augmente lorsque la température de l'échantillon décroît sur la première heure en suivant les courbes présentées en section 1.2. Puis, elle décroît progressivement sur toute la fin de l'essai. Au bout des 10 heures d'essai, l'échantillon de Xylitol n'a toujours pas cristallisé. Des essais plus longs, jusqu'à 48 h de cisaillement en surfusion, donnent les mêmes résultats. De même, les autres températures (de 30 à 90°C) et taux de cisaillement (1 à 100 s<sup>-1</sup>) testés donnent des résultats similaires. **L'échantillon de Xylitol n'a jamais cristallisé.**

Il semble que le cisaillement ne permette pas de forcer la nucléation primaire du Xylitol. Delgado et al. [63] rapportent également ce résultat. Cependant, cette technique d'amorçage de la nucléation est plutôt utilisée pour les polymères, dont les cinétiques de nucléation et de croissance sont souvent limitées par des problèmes d'orientation des chaînes moléculaires, ce qui n'est a priori pas le cas du Xylitol. Pour cet essai, il est possible que la petite taille de l'échantillon, la faible quantité d'aspérités



pour la nucléation primaire hétérogène ainsi que le manque de turbulences dans l'écoulement défavorisent la nucléation.

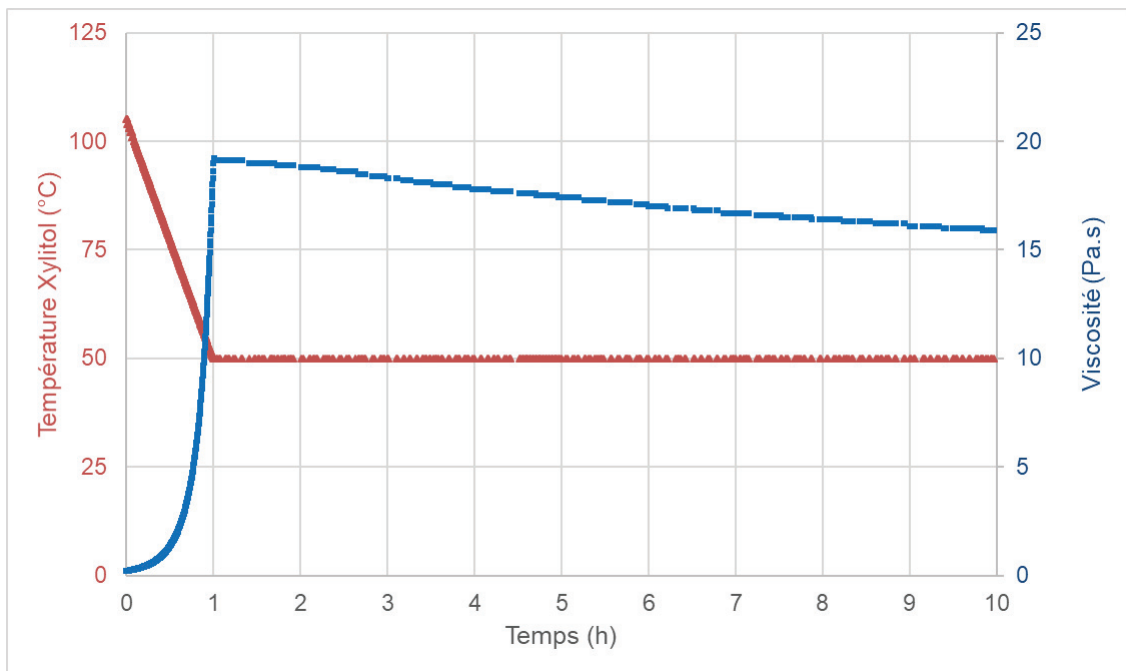


Figure 3-9 : Etude de la faisabilité de rupture de surfusion du Xylitol par cisaillement.  
Taux de cisaillement :  $50 \text{ s}^{-1}$

Par ailleurs, sur la Figure 3-9, la viscosité du Xylitol décroît avec le temps à température et taux de cisaillement constants. Le rhéomètre utilisé dans cette étude n'ayant pas de dérive connue, il est possible que cette décroissance soit la conséquence d'une thixotropie du Xylitol surfondu. Shao et al. [80] ont montré que le Xylitol surfondu est un fluide Newtonien pour des taux de cisaillement supérieurs à  $1 \text{ s}^{-1}$ , mais ils n'ont pas étudié la thixotropie du Xylitol et aucun article de la littérature ne permet d'appuyer cette hypothèse. Une étude détaillée du comportement rhéologique du Xylitol surfondu serait alors nécessaire pour conclure. Pour le reste de l'étude, le but étant de trouver une technique de surfusion à l'échelle de l'heure, la potentielle thixotropie du Xylitol n'a pas été prise en compte.

## 2.2 Forcer la nucléation primaire par agitation

### 2.2.1 Agitation magnétique – Méthode

Face à l'impossibilité d'amorcer la nucléation primaire du Xylitol par cisaillement en rhéomètre, un autre dispositif a été mis en place afin d'étudier un plus grand volume de MCP contenant davantage d'hétérogénéités. Le bécher représenté Figure 3-10 est rempli avec 20 mL de Xylitol et contient un barreau d'agitation magnétique. Après avoir été fermé pour protéger le MCP des risques d'ensemencement involontaire, le bécher a été placé en four à  $105^\circ\text{C}$  pendant 12 heures afin d'assurer une fusion complète du Xylitol. L'ensemble est ensuite placé sur une plaque d'agitation magnétique chauffante afin d'agiter le MCP en surfusion jusqu'à observer la formation de cristaux. La chauffe électrique de la plaque a permis de tester plusieurs températures côté MCP, entre  $60$  et  $90^\circ\text{C}$ . Ces températures ont été vérifiées a posteriori de l'expérience, en plongeant un thermocouple dans le MCP tout de suite après l'ouverture du bécher.

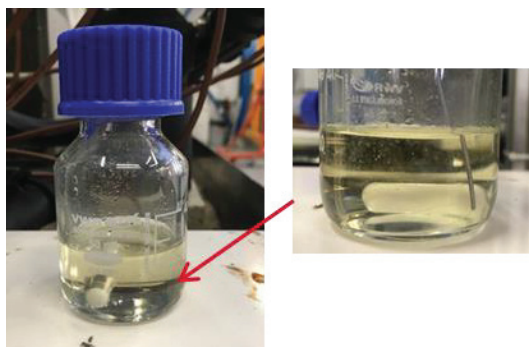


Figure 3-10 : Bêcher hermétiquement fermé contenant un barreau d'agitation magnétique et rempli de 20 mL de Xylitol utilisé pour étudier la nucléation primaire du Xylitol surfondu sous agitation. Après deux semaines sans cristallisation, un thermocouple est plongé dans le MCP : 70°C

## 2.2.2 Agitation magnétique – Résultats

Après 2 semaines d'agitation à 70°C, aucun germe ne s'est formé dans le bêcher hermétiquement (Figure 3-10). Les autres températures côté MCP (entre 69 et 90°C) ont donné des résultats similaires. De nombreux sites potentiels de nucléation étaient présents dans le bêcher (impuretés, surfaces du bêcher et de l'agitateur, petites bulles piégées dans le MCP, etc.). Cependant aucune cristallisation n'a été observée. **Il paraît donc impossible de forcer la nucléation primaire du Xylitol par agitation dans des échelles de temps raisonnables.**

A partir du volume de l'échantillon  $V$ , il est possible de donner une valeur maximale du taux de nucléation primaire dans le bêcher étudié [75] (3-4) :

$$J_p \ll \frac{1}{V \cdot \Delta t} = 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (3-4)$$

Avec  $J_p$  le taux de nucléation primaire et  $\Delta t = 2$  semaines.

Cet ordre de grandeur est similaire aux estimations du taux de nucléation primaire dans le Xylitol surfondu au repos proposées par Huang et al. [78] à partir des équations de la nucléation primaire présentées au Chapitre 2. De plus, cet ordre de grandeur montre que, dans des conditions similaires, moins d'un germe par seconde ne pourra se former dans 100 m<sup>3</sup> de Xylitol surfondu agité par nucléation primaire. Le passage à l'échelle du démonstrateur ne permettra donc probablement pas de compenser les faibles taux de nucléation primaire du Xylitol.

## 2.3 Discussion sur les mécanismes de nucléation du Xylitol

### 2.3.1 L'impossibilité de forcer la nucléation primaire

A partir des résultats des sections 2.1 et 2.2, il semble qu'il soit impossible de forcer la nucléation primaire du Xylitol dans des échelles de temps raisonnables pour une application en stockage de chaleur journalier. Cette observation est cohérente avec l'historique de la cristallisation industrielle du Xylitol rapporté par Dunitz et Berstein [81] (voir Chapitre 2). La nucléation primaire du Xylitol est donc un mécanisme extrêmement difficile à activer, probablement à cause de la viscosité et de l'énergie interfaciale liquide/solide élevées du Xylitol. **Pour une application en stockage thermique, il semble très peu probable que la nucléation primaire puisse être utilisée pour assurer une formation massive de germes, nécessaire à la rupture de surfusion et à la restitution de la chaleur latente.**

Cependant, cette conclusion est en contradiction avec les travaux de Duquesne et al. [51], qui rapportent observer une nucléation massive par agitation en seulement quelques secondes. Il semble alors qu'un autre mécanisme puisse permettre de créer massivement des germes dans un échantillon de Xylitol agité et d'expliquer leurs résultats.

### 2.3.2 L'importance de l'ensemencement involontaire

La différence principale entre les travaux de Duquesne et al. [51] et le bécher de la Figure 3-10 repose sur la prise en compte des **risques d'ensemencement involontaire** et la présence du couvercle. Afin de mettre en avant l'importance de ces risques, le même protocole que pour la section 2.2.1 a été réalisé mais sans fermer hermétiquement le bécher. Dans ce cas, une formation massive de germes est effectivement observable quelques secondes après le démarrage de l'agitation (voir Figure 3-11).



Figure 3-11 : Formation massive de germes observée dans le bécher par barreau magnétique en l'absence de couvercle après 2 minutes d'agitation

Sans le couvercle hermétique, le MCP n'est plus protégé des risques d'ensemencement involontaire et une simple poussière de Xylitol cristallisé se déposant à la surface libre de l'échantillon peut suffire à amorcer la nucléation secondaire en servant de germe parent. Delgado et al. [63] ont montré que la nucléation secondaire dans le Xylitol surfondu permet une formation massive de nuclei, même à de faibles degrés de surfusion ou intensités d'agitation. Dans ce cas, **un ensemencement involontaire peut complètement interférer avec les tentatives de rupture de surfusion par nucléation primaire.**

Afin de vérifier cette hypothèse d'un ensemencement involontaire, un autre bécher ouvert contenant du Xylitol surfondu a été placé dans la même pièce que le bécher étudié précédemment, sans agitation. Après une dizaine d'heures à température ambiante, plusieurs cristaux sont visibles sur la surface libre de l'échantillon (voir Figure 3-12). A l'inverse, la même expérience a été réalisée en plaçant l'échantillon de MCP en salle blanche sous hotte. Dans ce cas, aucun germe n'est apparu après plusieurs jours.



Figure 3-12 : Ensemencement involontaire sur la surface libre de l'échantillon de Xylitol après 10 heures d'exposition à l'atmosphère du laboratoire

Les germes apparus à la surface libre de l'échantillon placé dans le laboratoire montrent que l'atmosphère de ce dernier contient très probablement des poussières de Xylitol cristallisé, sources importantes d'ensemencement involontaire [39]. De grandes quantités de poudre de Xylitol ayant été manipulées dans ce laboratoire, cette hypothèse semble raisonnable. Les germes de la Figure 3-12 ne sont visibles qu'au bout de plusieurs heures mais ce temps de détection peut s'expliquer par le faible taux de croissance cristalline du Xylitol à température ambiante et ces germes peuvent être apparus beaucoup plus tôt en réalité.

Ainsi, **les poussières de Xylitol contenues dans l'atmosphère du laboratoire représentent une source importante de risques d'ensemencement involontaire** et permettent d'expliquer les cristallisations obtenues par agitation dans les cristallisoirs ouverts. Ce résultat va également dans le sens des observations de Dunitz et Berstein [81], qui soulignent l'importance de la présence de nuclei adéquates dans le laboratoire pour amorcer la cristallisation du Xylitol.

Dans son livre *Crystallization*, Mullin [39] dédie les pages 199 à 201 à ces risques d'ensemencement involontaire : *"unintentional seeding, also frequently encountered in both laboratory and industry, is an uncontrolled event which can often cause considerable frustration and trouble"*. L'ensemencement involontaire est un phénomène connu des procédés de cristallisation industriels. Pourtant, les auteurs travaillant sur la rupture de surfusion d'un MCP prennent rarement en compte ce phénomène.

### 2.3.3 Une rupture de surfusion par ensemencement et nucléation secondaire

La section 2.3.2 a mis en avant l'importance des risques d'ensemencement involontaire et la formation massive de germes permise par la nucléation secondaire. Par ailleurs, il est probable que des systèmes de stockage réels soient fortement exposés aux risques d'ensemencement involontaire au vu de leur taille et de leur complexité. Dans ce cas, la nucléation primaire est négligeable en comparaison des risques d'ensemencement involontaire et **les cristallisations du Xylitol par agitation observées dans la littérature [51], [107], [109] sont probablement toutes le résultat d'un ensemencement involontaire suivi d'une formation massive de germes par nucléation secondaire.**

A partir de cette nouvelle explication des mécanismes de cristallisation du Xylitol par bullage, ajouter une étape d'ensemencement, comme proposé par Delgado et al. [63], pourrait permettre de maîtriser et d'accélérer la formation des germes secondaires. Toutefois, il est tout de même nécessaire d'agiter le MCP pour que cette nucléation secondaire ait lieu. Dans leurs travaux, Delgado et al. [63] mettent en avant le rôle important de la nucléation secondaire apparente et de la désagrégation de la semence injectée, formée de multiples agrégats cristallins (voir section 1.3). Cependant, puisqu'une formation massive de germes est possible suite au simple dépôt d'une poussière cristalline, un autre mécanisme de nucléation secondaire intervient également, comme l'attrition ou la nucléation secondaire surfacique.

L'agitation par bullage étant moins intrusive et plus facile à mettre en œuvre dans un système de stockage réel, **coupler agitation par bullage et ensemencement apparait être une technique prometteuse pour amorcer la cristallisation du Xylitol dans un module de stockage.** Le bullage aurait alors pour rôle de créer des germes secondaires et de les disperser dans le volume de MCP agité. Cependant, les mécanismes de nucléation secondaire derrière cette technique restent mal identifiés et seront étudiés plus en détail au Chapitre 4. Le Chapitre 6 propose d'étudier l'intérêt et l'optimisation de cette technique d'amorçage de la cristallisation à l'échelle d'un module de stockage de 42 kWh, contenant 400 kg de MCP, et intégrant un système de bullage et d'ensemencement.

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

Le Chapitre 3 a montré qu'il était impossible de forcer la nucléation primaire du Xylitol par agitation ou cisaillement dans des temps acceptables pour une application en tant que système de stockage thermique. A l'inverse, la nucléation secondaire couplée à un ensemencement permet une formation massive de nuclei, nécessaire à la cristallisation du Xylitol. Ce Chapitre propose alors **une étude expérimentale détaillée de cette nucléation secondaire et de la rupture de surfusion du Xylitol par agitation et ensemencement** à l'échelle de petits cristallisoirs de laboratoire.

### 1 Rupture de surfusion par agitation et ensemencement

Cette première section présente les deux cristallisoirs utilisés dans ce Chapitre ainsi qu'une étude préliminaire démontrant l'intérêt de coupler ensemencement et agitation pour rompre efficacement la surfusion du Xylitol.

#### 1.1 Dispositifs expérimentaux

Deux cristallisoirs sont utilisés dans ce Chapitre, un premier avec une agitation par bullage et un second avec une agitation mécanique, afin de vérifier si l'étude expérimentale proposée est valable quelle que soit la méthode d'agitation utilisée.

##### 1.1.1 Cristallisoir avec agitation par bullage

Le premier cristallisoir, présenté Figure 4-1, est un bécher double-parois métallique rempli avec **400 mL de Xylitol** liquide du même fournisseur qu'au Chapitre 3. La double-parois, reliée à un bain thermique (Huber Ministat 125) rempli d'huile silicone (SilOil M40), permet de contrôler la température du MCP. Le débit d'huile en sortie du bain est fixé à **84 kg.h<sup>-1</sup>** pour l'ensemble de l'étude. Le circuit d'huile et le bécher double-parois sont calorifugés, à la fois pour réduire les pertes thermiques et par mesure de sécurité. Deux thermocouples en entrée et sortie de la double-parois permettent de vérifier la température de l'huile autour du MCP.

La circulation de l'huile thermique se fait du bas du bécher vers le haut en décharge et en sens inverse en charge, afin de fondre le MCP d'abord en haut du cristallisoir et de limiter les contraintes mécaniques liées à l'expansion volumique en charge.

**Neuf thermocouples** (type T de diamètre 1 mm) sont plongés dans le MCP à différentes positions, illustrées sur la Figure 4-1, afin de vérifier l'homogénéité du Xylitol agité. Selon la nomenclature proposée Figure 4-1, le thermocouple au centre du volume de MCP sera noté I2. Dans cette section, seul le thermocouple I2 est utilisé.

Une **aiguille de bullage**, placée en fond de cristallisoir, permet d'injecter de l'azote et d'agiter le MCP surfondu. L'aiguille de bullage est légèrement inclinée de quelques degrés afin d'assurer un chemin préférentiel pour la formation de la colonne de bulles et une agitation la plus répétable possible. Un débitmètre régulateur massique (Brooks modèle SLA 5850S), permet de régler le débit de gaz injecté, fixé à **1 NL/min** dans cette section. L'utilisation de l'azote permet de protéger le Xylitol d'une éventuelle dégradation chimique avec l'air, comme étudiée par Solé et al. [139] pour d'autres AS. Comme montré au Chapitre 3, aucune dégradation des propriétés thermodynamiques du Xylitol n'a été observée au cours de la campagne expérimentale, bien que le Xylitol ait pris une coloration jaune.

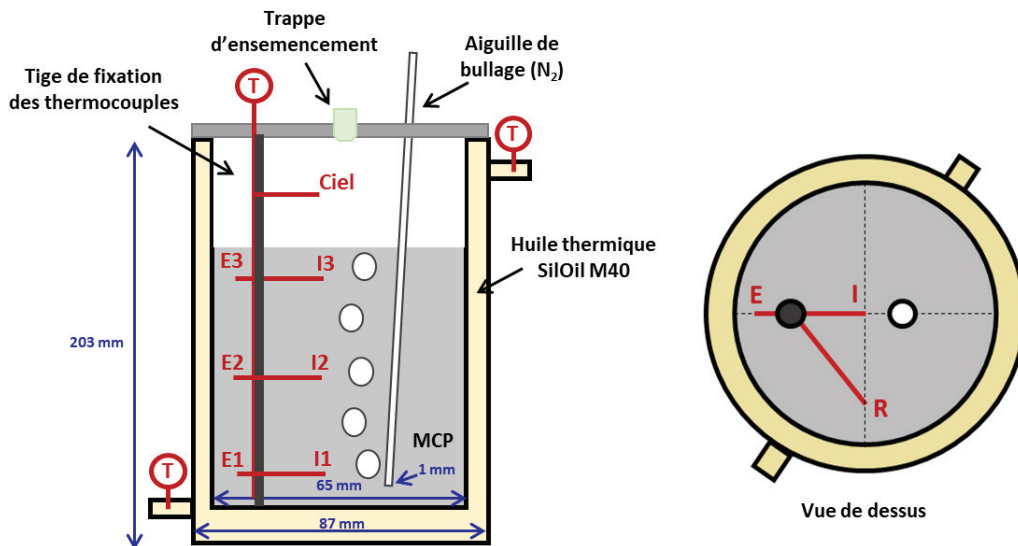


Figure 4-1 : Schéma du cristalliseur double-parois avec agitation par bullage : 9 thermocouples sont plongés à différentes positions dans le MCP (400 mL). Les thermocouples sont annotés selon leur hauteur de 1 à 3 et de leur position : Extérieur (E), Intérieur (I) et Rotation (R)

Le bullage permet par ailleurs de créer une circulation de gaz dans le ciel du cristalliseur et donc de protéger l'échantillon d'un ensemencement involontaire par dépôt de poussières de Xylitol cristallisé, mécanisme discuté au Chapitre 3. En plus du bullage, un couvercle métallique est placé au sommet du cristalliseur pour éviter l'ensemencement involontaire. Une trappe, fermée à l'aide d'un bouchon, permet de volontairement ensemencer le cristalliseur lors des décharges thermiques par simple dépôt de la semence à la surface libre du MCP agité.

### 1.1.2 Cristalliseur avec agitation mécanique

Le second cristalliseur utilisé, Figure 4-2, comporte une **hélice** compatible avec les viscosités élevées du Xylitol surfondu (Heidolph PR32 pâles + anneau). Un moteur (Heidolph RZR 2041) permet de régler la vitesse de rotation de l'hélice, fixée à **150 rpm** dans cette section.

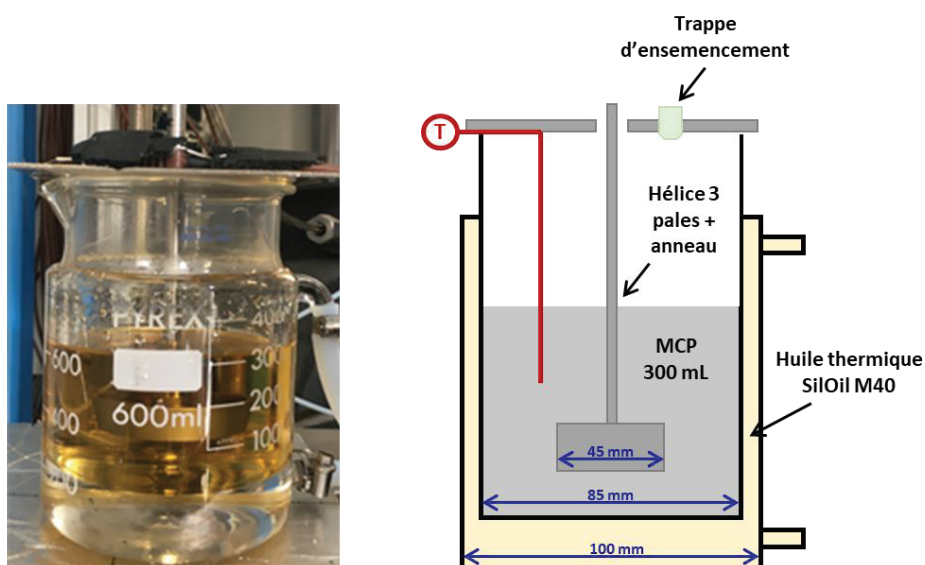


Figure 4-2 : Photo et schéma du cristalliseur double-parois en verre avec agitation mécanique (hélice)



## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

L'utilisation d'un bécher double-parois en verre non-calorifugé permet de suivre visuellement la cristallisation du Xylitol mais rend impossible l'étude de cristallisation complète. En effet, lors de la fusion suivant une cristallisation complète, l'expansion volumique du MCP briserait la paroi en verre. Sur les différentes photos prises du cristallisateur, on retrouve la coloration jaune du Xylitol avec le vieillissement chimique, comme discuté au Chapitre 3.

La même huile thermique (SilOil M40) est utilisée pour fondre le MCP mais le bécher n'est pas calorifugé. Aucun thermocouple ne permet de suivre la température entrée-sortie de l'huile, uniquement réglée grâce au bain thermique. **Un seul thermocouple** (type T 1 mm), plongé dans le MCP, permet de suivre thermiquement la cristallisation.

Un couvercle, percé d'une trappe d'ensemencement fermée par un bouchon, permet de limiter l'ensemencement involontaire et le dépôt de poussières à la surface libre du MCP.

### 1.1.3 Puissance d'agitation et comparaison des cristallisateurs

Les deux cristallisateurs présentés ci-dessus ont des dimensions et des méthodes d'agitation différentes, ce qui rend leur comparaison particulièrement difficile. Cette section propose de discuter des paramètres importants pour l'agitation et des éléments de comparaison entre les deux cristallisateurs.

En réalité, une comparaison détaillée des deux méthodes d'agitation proposées demanderait à la fois de connaître les paramètres importants pour l'étude des cinétiques de nucléation et de pouvoir calculer ces paramètres à partir de la vitesse de rotation ou du débit de bullage.

Concernant les paramètres liés à l'agitation importants dans l'étude des cinétiques de nucléation, le taux de cisaillement local a été étudié par Delgado et al. [63], tandis que Puel et al. [76] se sont plutôt intéressés à la **puissance d'agitation**. Dans le cas des réacteurs, les auteurs s'intéressent généralement au temps de mélange, défini expérimentalement [140]. Par ailleurs, l'étude de l'agitation par bullage s'avère particulièrement complexe. Kulkarni et al. [141] proposent un article de review afin de mieux appréhender la complexité de la formation des bulles et de leur vitesse de remontée.

Pour ce travail de thèse, il a été choisi de s'appuyer sur l'étude comparative entre une agitation par bullage et une agitation mécanique pour un bioréacteur et un fluide visqueux Newtonien (glycérol 65%) proposée par de Jesus et al. [142].

Dans le cas de l'agitation par bullage, la puissance d'agitation par unité de volume de MCP est donnée par [142] (4-1) :

$$\frac{P_{\text{bull}}}{V_{\text{tot}}} = \rho_{\text{liq}} g U_G \quad (4-1)$$

Avec  $V_{\text{tot}} = 400 \text{ mL}$  le volume de MCP,  $\rho_{\text{liq}} = 1,34 \text{ g.cm}^{-3}$  la densité du Xylitol liquide et  $U_G = Q_{\text{bull}}/\phi$  la vitesse superficielle du gaz calculée à partir du débit de bullage et de la section du cristallisateur. Il est intéressant de noter que la puissance d'agitation augmente lorsque le débit de bullage augmente.

Dans le cas de l'agitation mécanique, la puissance d'agitation par unité de volume de MCP est donnée par [142] (4-2) :

$$\frac{P_{\text{méc}}}{V_{\text{tot}}} = \rho_{\text{liq}} N_p d^5 \dot{\theta}^3 \quad (4-2)$$

Avec  $V_{\text{tot}} = 300$  mL le volume de MCP,  $d = 4,5$  cm le diamètre de l'hélice,  $\dot{\theta} = 150$  rpm la vitesse de rotation de l'hélice et  $N_p = Re/k_p$  le nombre de puissance de l'hélice calculé à partir du nombre de Reynolds de l'agitateur et d'une constante  $k_p$  en supposant que l'on est en régime laminaire [143]. Le nombre de Reynolds d'un agitateur se calcule par l'équation ci-dessous [143] :

$$Re = \frac{\rho_{\text{liq}} d^2 \dot{\theta}}{\eta} \quad (4-3)$$

Pour une vitesse d'agitation de 150 rpm et une viscosité du Xylitol de 1 Pa.s (environ 80°C),  $Re = 43$ , ce qui est légèrement supérieur à la limite d'écoulement laminaire (10 selon Roustan et al. [143]). De plus, à partir des bases de données de la littérature [144] et des caractéristiques de l'hélice, il a été fixé  $k_p = 80$ .

Le Tableau 4-1 présente alors les puissances d'agitation par unité de volume de Xylitol pour les deux cristallisoirs. Les puissances d'agitation obtenues étant du même ordre de grandeur que celles étudiées par de Jesus et al. [142], leurs conclusions vis-à-vis des taux de cisaillement dans le MCP agité et du transfert de masse sont également indiquées.

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des paramètres importants pour l'agitation des deux cristallisoirs étudiés

	Volume de Xylitol	Puissance d'agitation volumique (kW.m <sup>-3</sup> )	Transferts de masse	Taux de cisaillement
Cristallisoir avec bullage (1 L.min <sup>-1</sup> )	400 mL	1,1	faibles	faible
Cristallisoir agitation mécanique (150 rpm)	300 mL	6	élevés	élevé

Sur le Tableau 4-1, il apparaît que la puissance d'agitation par unité de volume de MCP est supérieure pour l'agitation mécanique. De plus, à partir de l'étude de Jesus et al. [142], les transferts et les taux de cisaillement sont également plus importants dans le cas de l'agitation mécanique.

L'étude rapide des puissances d'agitation proposée dans cette section est largement insuffisante pour comparer en détail les performances d'agitation des deux cristallisoirs. Toutefois, elle permet de montrer que **l'agitation mécanique est probablement plus intense et induit des taux de cisaillement plus importants, favorisant la nucléation secondaire**. Ici, il est important de rappeler que pour un système réel, une agitation par bullage paraît bien plus simple à mettre en œuvre et à l'avantage de permettre une agitation sur l'ensemble de la hauteur de MCP traversée par les bulles, contrairement à l'effet d'une hélice, plus local.

## 1.2 Protocole de l'étude préliminaire

Le protocole expérimental étudié dans cette section reproduit à petite échelle des décharges thermiques d'un système de stockage par chaleur latente. La démarche s'inspire des essais de rupture de surfusion par bullage réalisés par Duquesne et al. [51]. Le but de cette étude préliminaire est de **prouver l'intérêt du couplage agitation et ensemencement pour rompre efficacement la surfusion**



**du Xylitol.** Ainsi, plusieurs décharges thermiques ont été réalisées pour chaque cristallisateur agité, **avec ou sans ensemencement.**

Pour chaque essai, le cristallisateur a d'abord été maintenu à 105°C plusieurs heures pour assurer une fusion complète du MCP. Puis, la décharge est lancée en fixant une température du bain thermique à 70°C (soit un degré de surfusion de 23°C). Le MCP est continuellement agité pendant la décharge, soit par bullage, soit par agitation mécanique. Les thermocouples plongés dans le MCP permettent de suivre la cristallisation : celle-ci démarre lorsque qu'une augmentation de la température du MCP est observée. Cette augmentation de température est due à la croissance cristalline exothermique des germes présents dans le volume agité. Le temps d'induction est alors défini dans cette section comme le temps entre le début de l'état de surfusion et l'observation de cette remontée en température. Ce temps d'induction permet notamment de comparer l'efficacité des différents protocoles de décharge.

Les conditions de refroidissement et d'agitation sont fixes dans cette section. Les décharges réalisées diffèrent par l'ajout ou non d'une étape d'ensemencement au protocole expérimental. Chaque type de décharge a été reproduit entre 3 et 6 fois. Pour les décharges avec ensemencement, **20 mg** de poudre de Xylitol cristallisé sont introduits dans le cristallisateur lorsque la température du MCP passe en dessous de 90°C. Ainsi, la semence ne peut pas fondre car le Xylitol est déjà en surfusion, mais elle va croître et amorcer la nucléation secondaire. Il est important de rappeler que la semence ne peut pas à elle seule rompre efficacement la surfusion du Xylitol car une formation massive de nuclei est nécessaire pour compenser le faible taux de croissance cristalline du MCP. La semence n'a pas été traitée et les 20 mg injectés proviennent directement des sacs de poudre du fournisseur, caractérisée au Chapitre 3.

### 1.3 Résultats : intérêt de l'ensemencement

Les suivis en température du Xylitol pour plusieurs décharges thermiques, avec ou sans ensemencement, sont représentés Figure 4-3 pour l'agitation mécanique et Figure 4-4 pour l'agitation par bullage. Pour rappel, pour le cristallisateur avec agitation par bullage, seul le thermocouple I2, placé au cœur du MCP, est étudié dans cette section. Pour l'agitation mécanique, Figure 4-3, 5 décharges sans ensemencement et 3 décharges avec ensemencement ont été réalisées. Pour chaque essai, son temps d'induction est également représenté par une flèche. Une croix noire représente l'étape d'ensemencement pour les essais concernés.

Sur la Figure 4-3, trois photos du cristallisateur en verre ont aussi été ajoutées à différents instants de la décharge. Ces photos ont été prises pour une décharge sans ensemencement mais elles seraient similaires pour un essai avec ensemencement. La première image représente le MCP complètement fondu avant refroidissement. La deuxième image a été prise dès l'augmentation en température du Xylitol. De nombreux nuclei en croissance sont observables dans le cristallisateur. Enfin, la dernière photo a été prise une minute après l'amorçage de la cristallisation. Le MCP ressemble alors davantage à un matériau massif en croissance.

Pour les 5 décharges sans ensemencement et sous agitation mécanique, l'amorçage de la cristallisation n'est pas répétable et les temps d'induction obtenus varient de quelques minutes à aucune cristallisation observée au bout de 150 minutes sous agitation en surfusion. A l'inverse, les 3 décharges intégrant une étape d'ensemencement sont similaires et cristallisent rapidement, avec un temps d'induction reproductible d'une dizaine de minutes, plus petit que l'ensemble des temps d'induction observés sans ensemencement.

Les décharges avec agitation par bullage, Figure 4-4, donnent des résultats semblables. Seuls deux essais sans ensemencement sur les six réalisés ont cristallisé en moins de 150 minutes, avec des temps d'induction non-reproductibles. Les trois décharges avec ensemencement, elles, cristallisent

rapidement et sont répétables. **Ajouter une étape d'ensemencement permet donc de rompre plus rapidement et de façon reproductible la surfusion du Xylitol par rapport à la stratégie d'amorçage de la cristallisation uniquement par agitation utilisée majoritairement dans la littérature.**

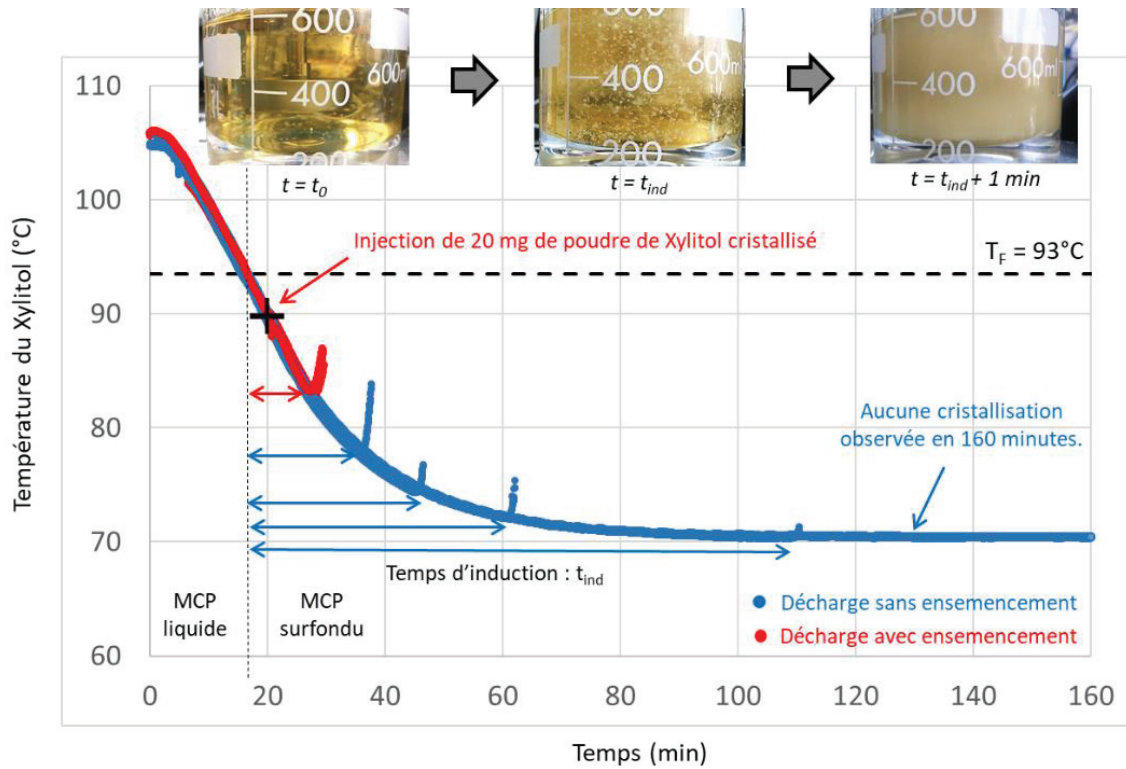


Figure 4-3 : Décharges thermiques, avec ou sans ensemencement, pour une agitation mécanique. Vitesse de rotation : 150 rpm ; température du bain thermique : 70°C

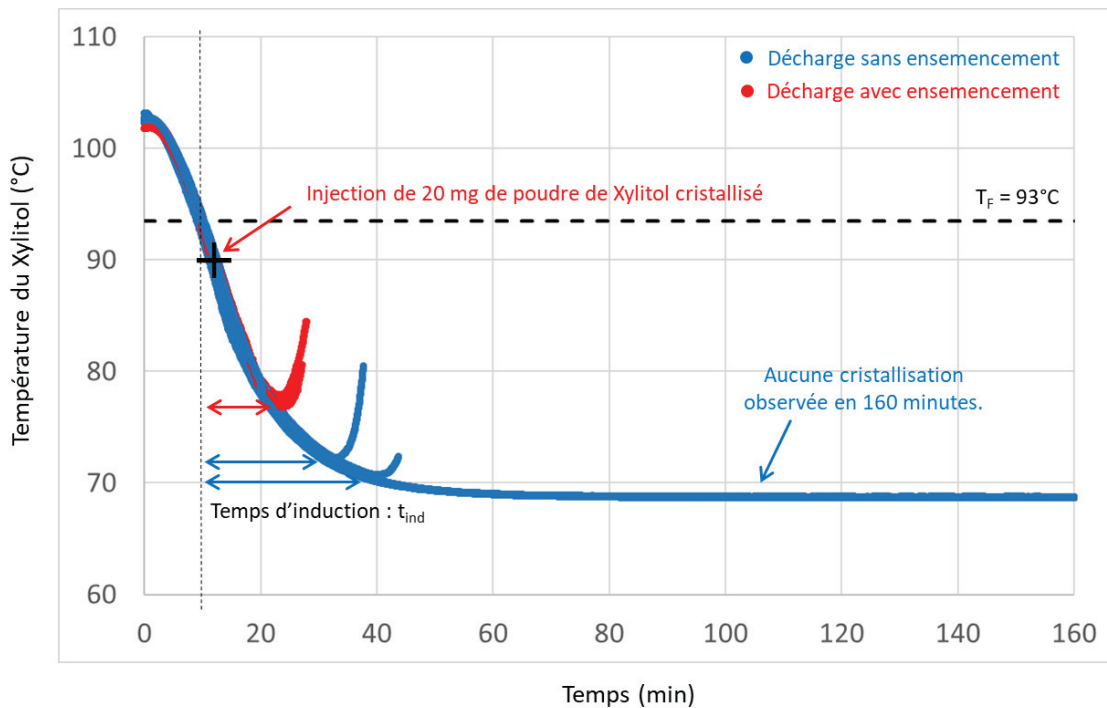


Figure 4-4 : Décharges thermiques, avec ou sans ensemencement, pour une agitation par bullage. Débit de bullage : 1 L/min ; température du bain thermique : 70°C

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

Le Tableau 4-2 résume les différents temps d'induction mesurés pour l'ensemble des essais réalisés par ordre chronologique.

Tableau 4-2 : Temps d'induction mesurés (en minutes) pour chaque cristallisateur avec ou sans ensemencement

Temps d'induction (min)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Agitation par bullage	23	>150	>150	30	>150	>150
Agitation par bullage + ensemencement	13	13	12			
Agitation mécanique	19	92	>150	29	44	
Agitation mécanique + ensemencement	11	10	11			

### 1.4 Discussion : ensemencement et reproductibilité

Les temps d'induction présentés Tableau 4-2 montrent qu'il est possible de rompre la surfusion d'un bécher de Xylitol de quelques centaines de millilitres par simple agitation mais cette technique n'est pas reproductible. A partir des conclusions du Chapitre 3, il est probable que les cristallisations observées sans ensemencement préalable aient été permises par un ensemencement involontaire des cristallisateurs. Le caractère aléatoire de cet événement se traduit alors par ces temps d'induction non-reproductibles.

On note d'ailleurs que davantage d'essais sans ensemencement n'ont pas cristallisé pour l'agitation par bullage en comparaison à l'agitation mécanique. Le bullage semble donc permettre de mieux protéger le MCP des risques d'ensemencement involontaire, probablement en créant un balayage d'azote dans le ciel de gaz du cristallisateur dû à l'évacuation du gaz injecté. Toutefois, même cette protection n'est pas parfaite, 2 essais sur 6 ayant cristallisé sans ensemencement.

Une fois le cristallisateur ensemencé, volontairement ou non, la nucléation secondaire permet une formation massive de nuclei, observables sur la deuxième photo de la Figure 4-3. Les cristallisations avec ensemencement étant rapides et reproductibles, ce mécanisme de nucléation secondaire est probablement très intense, comme l'ont également observé Delgado et al. [63]. **Le couplage de l'agitation et de l'ensemencement est une technique très efficace et prometteuse pour la rupture de surfusion du Xylitol.**

Par ailleurs, pour les essais sans ensemencement ayant cristallisé, puisque seules quelques poussières cristallines ont probablement été introduites dans le cristallisateur par ensemencement involontaire, les nombreux nuclei observables sur la deuxième photo de la Figure 4-3 ne peuvent pas venir d'un mécanisme de nucléation secondaire apparente ou de la désagrégation de la semence, qui sont les mécanismes étudiés par Delgado et al. [63]. Dans ce cas, la nucléation secondaire observée pour ces essais est **soit un mécanisme d'attrition, soit de la nucléation secondaire surfacique.**

Il est intéressant de noter que sur les Figure 4-3 et Figure 4-4, pour les essais avec ensemencement, la restitution de la chaleur latente ne démarre pas immédiatement après l'ensemencement et qu'un temps d'induction persiste. Comme expliqué précédemment, les 20 mg de semence ne peuvent pas amorcer immédiatement la restitution de la chaleur latente car la formation d'une plus grande surface de croissance est toujours nécessaire. Ainsi, le temps d'induction observé pour ces essais est dû à la fois au temps nécessaire à la formation massive de germes secondaires et à leur croissance jusqu'à atteindre un taux de transformation détectable par les thermocouples. Pour un système de stockage

réel, il est alors important de prévoir et de réduire le plus possible ce temps d'induction sur la restitution de la chaleur latente.

## 2 Etude paramétrique des temps d'induction

### 2.1 Dispositifs expérimentaux

Il a été montré que l'ensemencement et l'agitation permettent une rupture de surfusion rapide et reproductible du Xylitol (section 1). Toutefois, un temps de latence, ou temps d'induction, persiste entre l'injection de la semence dans le Xylitol surfondu et l'observation d'une remontée effective en température dans le MCP. Dans cette deuxième section, les deux cristallisoirs présentés précédemment sont réutilisés pour mener une **étude paramétrique** sur ce temps d'induction en fonction de la température du MCP et de la puissance d'agitation.

Différentes décharges thermiques ont été réalisées pour chaque cristallisoir. Pour chaque essai, le Xylitol a d'abord été chauffé à plus de 105°C plusieurs heures pour assurer une fusion totale du matériau. Une fois complètement fondu, le MCP est agité et refroidi jusqu'à atteindre la température du bain thermique plus 1°C. Pour l'agitation par bullage, c'est le thermocouple I2 qui permet de piloter l'ensemencement. Le cristallisoir est alorsensemencé avec **20 mg** de poudre de Xylitol pour amorcer la nucléation secondaire. Si l'objectif de ce protocole est de pouvoir mesurer le temps d'induction du Xylitol à température constante, ne pas attendre la fin de la stabilisation thermique permet de diminuer les risques d'ensemencement involontaire en réduisant le temps de refroidissement. Le temps d'induction correspond alors au temps de latence entre l'ensemencement et l'observation d'une remontée en température dans le MCP.

Lors de ces décharges, le débit d'huile est fixé à 84 kg.h<sup>-1</sup>, une valeur relativement élevée qui permet de rapidement atteindre la température d'ensemencement et de supposer le cristallisoir isotherme. Toutefois, ce choix de débit rend difficile l'étude de l'énergie récupérée côté huile à cause des très faibles gradients thermiques mesurés entre l'entrée et la sortie du bécher.

La Figure 4-5 représente un exemple de décharge thermique pour le cristallisoir avec agitation par bullage. L'ensemencement permet une remontée en température au bout du temps d'induction  $t_{ind}$ . On remarque que les différentes mesures de températures dans le Xylitol agité sont très homogènes.

A priori, le temps d'induction dépend des conditions d'agitation, de la température du MCP, de la méthode d'ensemencement et de la semence utilisée. Dans cette section, la méthode d'ensemencement a été fixée : les 20 mg de semence utilisés sont simplement déposés à la surface libre du MCP agité. Différentes températures d'ensemencement, de **55°C à 90°C**, ainsi que trois valeurs du paramètre d'agitation, un débit de gaz de **0,11, 1 et 2 L/min** pour l'agitation par bullage et une vitesse de rotation de **70, 150 et 300 rpm** pour l'agitation mécanique, ont été étudiés pour chaque cristallisoir. La section 2.2 détaille les méthodes de calcul des temps d'induction et des températures d'ensemencement.

Malgré la volonté d'étudier la nucléation secondaire dans le Xylitol à température constante, il a été choisi d'ensemencer le cristallisoir le plus tôt possible sans attendre une stabilisation thermique parfaite du MCP surfondu, ceci afin de limiter les risques d'ensemencement involontaire, observés en section 1. Un balayage en azote du ciel de gaz a aussi été ajouté au cristallisoir avec agitation mécanique afin de chasser les éventuelles poussières de Xylitol qui pourraient se déposer à la surface libre du MCP. Enfin, il a été systématiquement vérifié visuellement qu'aucun germe ne soit apparu en surface avant d'ensemencer les cristallisoirs. Les petits cristaux invisibles à l'œil nu sont alors négligeables devant les 20 mg de poudre de Xylitol cristallisé injectés.

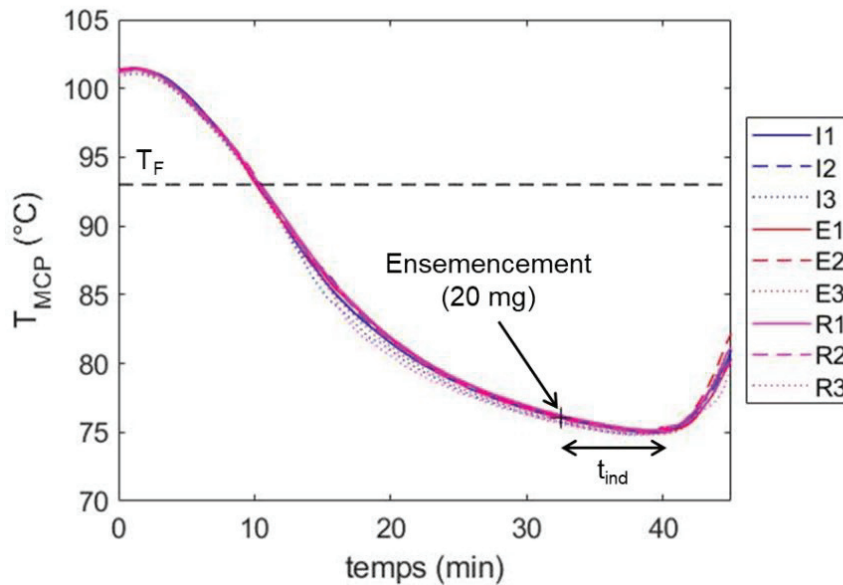


Figure 4-5 : Réponses des neuf thermocouples plongés dans le MCP lors d'une décharge thermique avec agitation par bullage pour une température d'ensemencement de 75°C et un débit d'azote de 1L/min

L'étude a été limitée à des températures supérieures à 55°C car, en dessous de 55°C, un changement dans le régime de bullage a été observé avec une alternance de poches et d'écoulements annulaires. L'écoulement annulaire ne permet alors plus d'agiter convenablement le Xylitol et les énormes poches formées font déborder le MCP très visqueux du cristalliseur. Pour le cristalliseur avec agitation mécanique, le refroidissement, très long pour atteindre des températures inférieures à 55°C, a souvent été interrompu par des ensemencements involontaires, rendant impossibles les mesures.

## 2.2 Calculs et incertitudes de mesures

Les essais ont été réalisés avec une vitesse d'acquisition d'un point par seconde pour l'agitation par bullage et de 0,5 point par seconde pour l'agitation mécanique. Dans un premier temps, les signaux en température obtenus ont été filtrés avec une moyenne glissante sur 35 points pour l'agitation par bullage et 25 points pour l'agitation mécanique. Pour rappel, neuf thermocouples ont été utilisés pour mesurer la température dans le MCP surfondu pour l'agitation par bullage et un seul pour l'agitation mécanique.

Il est ensuite possible de définir une température d'ensemencement et un temps d'induction pour chaque thermocouple. Le temps d'induction est défini par une augmentation de température de **0,05°C** par rapport à la température minimale observée par le thermocouple. La valeur obtenue dépend alors de la sensibilité choisie. A noter que cette sensibilité peut être inférieure à l'incertitude de mesure du thermocouple, puisqu'il s'agit d'un écart relatif. La température d'ensemencement  $T_{ENS}$  est définie comme la moyenne des températures mesurées par le thermocouple pendant la période d'induction, entre l'ensemencement et la détection de la remontée en température.

Pour l'agitation par bullage, puisque le MCP est homogène en température (voir Figure 4-5), on définit  $T_{ENS}$  comme la moyenne des neuf températures d'ensemencement obtenues (une pour chaque thermocouple). Par extension, en supposant que l'intensité de la nucléation secondaire est elle aussi homogène dans le MCP, on définit  $t_{ind}$  comme la moyenne des neuf temps d'induction mesurés.

Toutefois, si on analyse en détail les neuf mesures de temps d'induction pour chacun des 30 essais réalisés dans le cristalliseur avec agitation par bullage à 1 L/min, on observe que l'inhomogénéité des

temps d'induction est relativement élevée (entre 1 et 10% d'erreur relative). En particulier, la Figure 4-6 montre que cette erreur n'est pas une simple dispersion aléatoire. En effet, le thermocouple E1 est le dernier thermocouple à observer une remontée en température dans 40% des cas alors que le thermocouple I3 est le premier activé dans près de 33% des cas. Le thermocouple E1 est positionné en fond de cristalliseur, très proche de la double-parois. On peut alors penser que cette zone est refroidie plus rapidement, ce qui implique un taux de transformation plus élevé pour détecter une augmentation de température du MCP et donc un temps d'induction plus long. Il est également possible que cette zone soit moins bien agitée. Pour le thermocouple I3, celui-ci se situe au centre du cristalliseur, proche de la surface libre sur laquelle est déposée la semence. On peut alors penser que les germes se forment d'abord autour du point d'injection de la semence et que l'homogénéisation des concentrations en nuclei n'est pas parfaite dans le volume de MCP agité. Ces problématiques d'homogénéisation des températures et de la bonne dispersion des nuclei créés peuvent s'avérer importantes pour le dimensionnement d'une stratégie de bullage et d'ensemencement à l'échelle du démonstrateur (voir Chapitre 6).

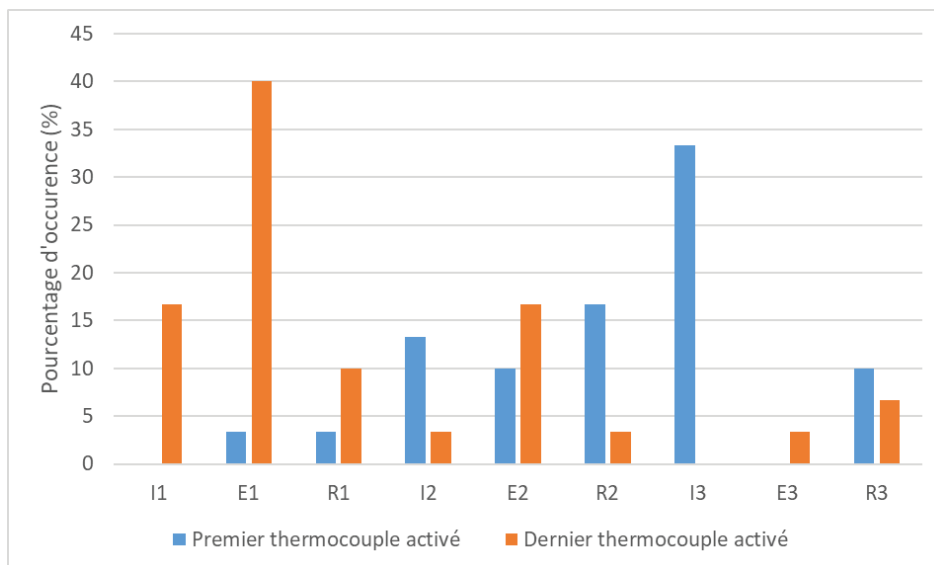


Figure 4-6 : Etude des temps d'induction de chaque thermocouple pour l'agitation par bullage. Le temps d'induction dépend de la position du thermocouple

Une fois que l'on a défini la température d'ensemencement et le temps d'induction, il est nécessaire de proposer une estimation des **incertitudes de mesure** sur ces deux paramètres. Aux erreurs intrinsèques dues à l'acquisition (incertitudes des thermocouples par exemple), il a été décidé d'ajouter une erreur correspondant à l'homogénéité imparfaite du volume de Xylitol surfondu. Pour l'agitation par bullage, il est alors possible d'utiliser l'écart type sur les neuf temps d'induction mesurés ( $\sigma_{ind}$ ) pour définir une source d'incertitudes liée à la mauvaise dispersion de la semence et des germes créés dans le volume agité (en supposant une répartition suivant une loi normale, bien que cette hypothèse soit fautive). De manière analogue, l'écart type sur les 9 températures d'ensemencement mesurés ( $\sigma_T$ ) a été utilisé pour représenter l'inhomogénéité thermique du volume de Xylitol fondu. Pour la température d'ensemencement,  $\sigma_T$  permet alors de prendre à la fois en compte les incertitudes liées à l'homogénéisation thermique au sein du MCP et au lent refroidissement du MCP pendant toute la période d'induction, si l'on suppose une distribution globale gaussienne.

Toutefois, d'autres sources d'incertitudes auraient pu être étudiées comme le calibrage de la semence et la reproductibilité de la méthode d'ensemencement par exemple. En réalité, il serait très difficile de faire une liste exhaustive des potentielles sources d'incertitudes du protocole expérimental et la meilleure solution aurait consisté à reproduire le plus possible les mesures. Chaque point a déjà été



reproduit entre 2 et 5 fois. Malheureusement, c'est trop peu pour définir une dispersion de la mesure permettant de définir des incertitudes expérimentales.

L'estimation de l'incertitude totale  $\varepsilon_T$  sur la température d'ensemencement s'écrit alors :

$$\varepsilon_T = \sqrt{\sigma_T^2 + \varepsilon_{tc}^2 + \varepsilon_{ac}^2} \quad (4-4)$$

Avec  $\varepsilon_{tc} = 0,5^\circ\text{C}$  l'incertitude propre des thermocouples et  $\varepsilon_{ac} = 0,25^\circ\text{C}$  l'incertitude propre de la centrale d'acquisition. On obtient alors des valeurs de  $\varepsilon_T$  autour de  $0,7^\circ\text{C}$ .

Pour les temps d'induction, l'erreur totale correspond directement à l'écart type des neuf temps d'induction mesurés puisque la mesure ne fait intervenir aucune incertitude spécifique aux appareils de mesures.

Pour l'agitation mécanique, il est impossible de définir  $\sigma_{ind}$  et  $\sigma_T$  puisque le cristalliseur n'est équipé que d'un seul thermocouple. Plutôt que de représenter les résultats sans aucune évaluation d'incertitude, il a été choisi d'utiliser les écarts type obtenus avec l'agitation par bullage à 1 L/min pour estimer les erreurs liées à l'inhomogénéité pour l'agitation mécanique. Cette transposition de l'erreur, bien qu'ayant peu de sens physique, permet probablement de surestimer l'erreur réelle pour l'agitation mécanique, la section 1.1.3 ayant permis de montrer que la puissance d'agitation par unité de volume de MCP étant plus importante pour l'agitation mécanique.

Les mêmes valeurs de  $\sigma_T(T_{ENS})$  ont donc été appliquées à l'agitation mécanique. Pour le temps d'induction, l'erreur relative maximale obtenue (10%) pour l'agitation par bullage à 1 L/min a été appliquée à l'ensemble des essais par agitation mécanique.

### 2.3 Résultats : temps d'induction

Pour chaque cristalliseur, une centaine d'essais ont été réalisés, pour différentes températures d'ensemencement et puissances d'agitation. Les résultats de ces essais sont présentés Figure 4-7 en utilisant le double des incertitudes totales de mesure afin d'obtenir un niveau de confiance à 95%. Si des tendances nettes sont observables, en fonction de la température d'ensemencement notamment, les valeurs exactes des temps d'induction sont relativement peu reproductibles. Cette dispersion des points est probablement due à la fois à la qualité de l'homogénéisation, représentée dans les barres d'incertitudes Figure 4-7, et à la difficulté à ensemencer de façon reproductible le cristalliseur (voir section 5).

Sur la Figure 4-7, on observe que les deux cristalliseurs présentent des tendances similaires. Tout d'abord, pour les deux types d'agitation, le temps d'induction ne dépend pas ou peu de la puissance d'agitation. Toutefois, les incertitudes élevées peuvent tout à fait masquer l'influence de ce paramètre. Ensuite, toujours pour les deux types d'agitation, le temps d'induction décroît avec la température d'ensemencement pour des températures entre 90 et 80°C jusqu'à atteindre un optimum pour des températures entre 70 et 80°C. **Dans cette zone, 6 minutes suffisent pour amorcer la restitution de la chaleur latente pour l'agitation par bullage** et seulement 3 minutes pour l'agitation mécanique.

De manière générale, les temps d'induction sont légèrement plus faibles pour l'agitation mécanique que pour l'agitation par bullage. Les puissances d'agitation par unité de volume de MCP plus importantes pour le cristalliseur avec agitation mécanique (voir section 1.1.3) pourraient favoriser les mécanismes de nucléation secondaire et expliquer ces temps d'induction plus faibles. Cependant, de



nombreux autres paramètres pourraient également expliquer cette différence, comme la masse de semence utilisée plus élevée pour l'agitation mécanique par rapport au volume total de MCP, les vitesses de refroidissement, etc. Il est important de rappeler que le temps d'induction est un paramètre essentiellement expérimental, propre à chaque dispositif, et qu'il est très difficile d'extrapoler cette valeur d'un dispositif à un autre.

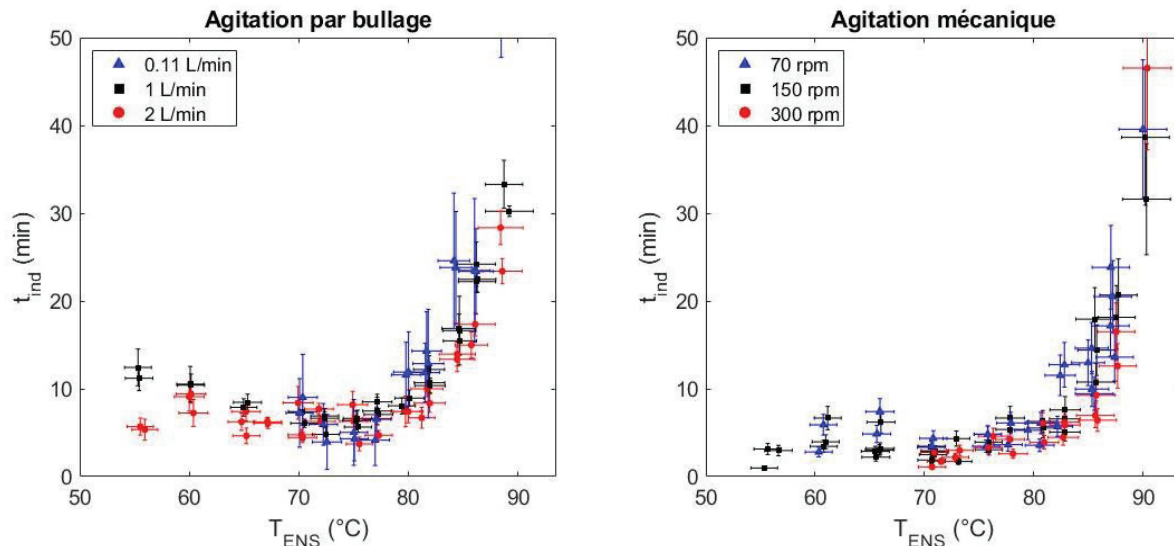


Figure 4-7 : Etude paramétrique du temps d'induction pour deux types d'agitation

Pour cette étude, il est important de souligner que les deux types d'agitation donnent des résultats similaires et permettent de rompre efficacement la surfusion. Ainsi, les résultats discutés dans cette étude restent valables quel que soit le mode d'agitation mis en œuvre.

La seule différence notable entre les deux cristallisoirs concerne les températures d'ensemencement entre 50 et 70°C. En effet, le temps d'induction devient croissant avec le degré de surfusion pour l'agitation par bullage mais est stable pour l'agitation mécanique. Toutefois, peu de mesures ont été réalisées dans cette gamme de température. Il est probable que cette ré-augmentation du temps d'induction, observée uniquement pour l'agitation par bullage, soit liée à des problématiques spécifiques à ce type d'agitation. Ainsi, les viscosités élevées du Xylitol pour ces gammes de température, atteignant 8 Pa.s à 60°C [80], pourraient avoir un impact sur les régimes de bullage. Kulkarni et al. [141] rappellent en effet que pour des fluides visqueux, une augmentation de viscosité peut se traduire par une augmentation de la taille des bulles. Ainsi, la diminution de la température d'ensemencement peut faire passer le bullage d'une colonne de bulles à un écoulement par poches, voire à un écoulement annulaire pour lequel le liquide n'est plus du tout agité, perturbant complètement les mécanismes de nucléation et les échanges thermiques.

## 2.4 Discussion : une nucléation secondaire surfacique intense

**Le temps d'induction dépend principalement de la température d'ensemencement et pas ou peu de l'agitation.** Ces observations vont dans le sens d'un mécanisme activé comme la nucléation secondaire surfacique. En effet, la nucléation secondaire surfacique dépend peu de l'agitation mais fortement de la température [145]. Seppälä et al. [86] rapportent avoir observé ce mécanisme dans leur étude sur les cinétiques de croissance du Xylitol et Zhang et al. [52] soulignent que les morphologies de croissance du Xylitol, avec de nombreuses branches, sont propices à la nucléation secondaire surfacique. Enfin, cette hypothèse semble cohérente avec les nucléations secondaires observées pour la production industrielle du Xylitol en solution [85].

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

A l'inverse, la nucléation secondaire par attrition est généralement très dépendante des puissances d'agitation [76]. Pour l'agitation mécanique, une vitesse de rotation de 300 rpm correspond à une vitesse en bout de pale de seulement  $0,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , ce qui est faible par rapport aux vitesses de rotation nécessaires rapportées par Puel et al. [76] (voir Chapitre 2). L'agitation par bullage, faisant intervenir des puissances d'agitation et des taux de cisaillement encore plus faibles (voir section 1.1.3) est encore moins susceptible de permettre des chocs suffisamment violents pour créer de nouveaux nuclei par attrition.

**La nucléation secondaire surfacique semble donc être la principale source de germes secondaires dans les cristallisoirs étudiés**, avec une activation thermique de celle-ci à une température comprise entre 80 et 90°C. L'utilisation de la nucléation secondaire surfacique apparaît alors comme une technique très efficace de rupture de surfusion du Xylitol.

Toutefois, puisque la nucléation secondaire est un mécanisme activé, pour une température d'ensemencement supérieure à sa température d'activation, il est important de ne pas négliger les autres mécanismes de formation de nuclei secondaire. Dans leurs travaux sur la rupture de surfusion du Xylitol par ensemencement et cisaillement, Delgado et al. [63] observent une formation importante de germes secondaires par **désagrégation** de la semence à 90°C. Il est possible que ce mécanisme soit également responsable de la formation de nuclei secondaires observés dans les cristallisoirs étudiés pour des températures d'ensemencement proches de 90°C. Par ailleurs, les temps d'induction relativement longs obtenus sur la Figure 4-7 pour ces températures d'ensemencement élevées montrent que ce mécanisme est peu intense.

Une fois la nucléation secondaire activée, cette dernière est très intense et domine largement sur la désagrégation de la semence, aboutissant à des temps d'induction bien plus faibles. Pour des températures entre 70 et 80°C, Delgado et al. [63] rapportent également observer une formation massive de nuclei, quasi instantanément.

Toutefois, il est important de rappeler que le temps d'induction dépend également du taux de croissance cristalline si celui-ci est faible [75]. La diminution du temps d'induction lorsque la température d'ensemencement diminue peut donc être également expliquée par une augmentation du taux de croissance. Zhang et al. [52] mesurent un taux de croissance maximal pour le Xylitol à une température de 67°C environ, plus faible donc que les températures d'activation observées Figure 4-7. Si l'on suppose que la croissance n'est pas affectée par l'agitation, la diminution du temps d'induction entre 90 et 80°C est probablement due à la fois à l'augmentation de la croissance cristalline et à l'activation de la nucléation secondaire surfacique. Un travail de modélisation supplémentaire est alors nécessaire pour isoler le taux de nucléation du temps d'induction (voir Chapitre 5).

### 3 Etude de cristallisations complètes

Cette section propose d'étudier des **cristallisations complètes** par bullage et ensemencement, notamment pour analyser plus en détail l'influence de l'agitation sur les cinétiques de cristallisation. En effet, les temps d'induction étudiés section 2 dépendent peu de la puissance d'agitation. Pourtant, la nucléation secondaire, même surfacique, devrait être favorisée par des puissances d'agitation plus élevées.

#### 3.1 Plan expérimental

Puisque le cristallisoir par agitation mécanique ne permet pas de réaliser des cristallisations complètes, seul le cristallisoir en métal avec agitation par bullage a été utilisé dans cette section. Le protocole expérimental est similaire à celui utilisé en section 2, excepté que l'acquisition se poursuit jusqu'à la

fin de la cristallisation du volume de MCP. Plusieurs décharges complètes ont été réalisées pour différentes températures d'ensemencement et plusieurs débits de bullage (0,11, 0,5, 1 et 2 L/min).

Le débit de bullage est maintenu constant pendant toute la durée de la décharge. Au cours de la solidification du MCP, le débit de gaz permet la formation d'un passage préférentiel dans le cristalliseur, assurant un écoulement continu. Un capteur de pression a été ajouté en amont de l'aiguille de bullage afin de surveiller les éventuels bouchages de l'aiguille. Aucun bouchage n'a été observé pour l'ensemble des cristallisations avec bullage continu. Toutefois, quelques essais réalisés en coupant le bullage une fois la cristallisation amorcée ont montré que l'aiguille se bouchait alors systématiquement. C'est donc bien l'écoulement du gaz et la formation d'un passage préférentiel qui permet d'assurer un débit constant et non la porosité intrinsèque du Xylitol cristallisé.

La température du bain thermostaté et le débit d'huile thermique sont eux aussi maintenus constants pendant la décharge (à  $84 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Puisque le Xylitol cristallise au fur et à mesure de la décharge, le bullage ne permet évidemment plus d'homogénéiser en température le volume de MCP. La Figure 4-8 représente le suivi en température de 5 thermocouples plongés dans le MCP pour une décharge avec un débit de bullage de 1 L/min et un ensemencement à  $75^\circ\text{C}$ . Le temps 0 est fixé au moment de l'ensemencement. Notons que l'ensemble des suivis en températures présentés dans cette section ont été lissés avec une moyenne glissante sur 35 points avec un point d'acquisition par seconde.

Aux premiers instants de la Figure 4-8, on retrouve le temps d'induction précédemment étudié. Les températures sont homogènes. Puis, les températures du MCP augmentent fortement jusqu'à atteindre une température maximale, différentes pour chaque thermocouple. On parle de période de « recalescence ». On remarque que les températures dans le MCP restent très homogènes sur la première partie de cette période de recalescence. La fin de la cristallisation se fait ensuite à des températures différentes pour chaque thermocouple. Une fois le volume de MCP entièrement cristallisé, l'écoulement d'huile thermique dans la double-paroi impose un refroidissement et une stabilisation à des températures autour de  $75^\circ\text{C}$ , la température du bain.

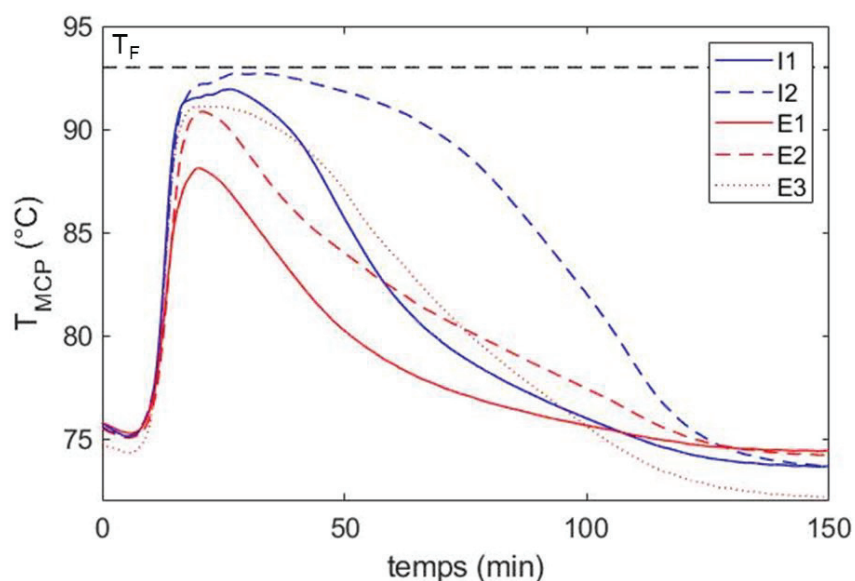


Figure 4-8 : Suivi en température de 5 thermocouples pour une cristallisation complète par bullage (1 L/min) et ensemencement (20 mg).  $T_F$  : température de fusion du Xylitol ( $93^\circ\text{C}$ )

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

Puisque les signaux de température ne remontent pas parfaitement à la température de fusion du Xylitol, les températures du MCP mesurées au cours de la décharge sont le résultat **d'un équilibre entre la cinétique de cristallisation et la vitesse de refroidissement** [40]. Puisque le MCP n'est plus un volume liquide homogène, ces températures dépendent des gradients thermiques dans le cristalliseur et donc de la position du thermocouple. Ainsi, les thermocouples les plus proches de la double-paroi (E) sont ceux mesurant les températures les plus faibles. A l'inverse, les thermocouples au cœur du volume de MCP (I) sont ceux qui atteignent les températures les plus élevées, car l'évacuation de la chaleur générée par la cristallisation y est particulièrement difficile. De plus, puisque l'huile froide circule du bas vers le haut du cristalliseur, les thermocouples en fond de cuve (1) mesurent des températures plus faibles que ceux situés en haut de cuve (3).

L'analyse des différents thermocouples peut alors vite s'avérer complexe et est davantage représentative des gradients thermiques dans le cristalliseur que de réels problèmes de nucléation. En effet, lorsque l'agitation n'est plus possible à cause de l'avancement de la solidification, il n'y a plus de nucléation secondaire. On peut alors supposer que la germination, ayant lieu uniquement en début de décharge tant que le MCP est agité, s'est produite de façon uniforme dans le MCP. Une fois ces nuclei créés, ils peuvent croître librement tant que le dispositif est capable d'évacuer la chaleur dégagée. Les gradients thermiques observés dans le MCP au cours de la décharge relèveraient alors uniquement de la croissance cristalline et des transferts thermiques et non des cinétiques de nucléation.

Dans la suite de ce Chapitre, il a été décidé de ne travailler **qu'avec le thermocouple I2**, supposé plus adiabatique lors de la recalescence car placé au cœur du MCP, notamment en vue de la modélisation présentée au Chapitre 5.

### 3.2 Résultats : analyse de cristallisation complète

Le suivi en température du MCP lors d'une cristallisation complète est particulièrement difficile à analyser car il dépend à la fois des cinétiques de nucléation croissance et des gradients thermiques dans le cristalliseur. Afin de faciliter l'analyse des résultats, plusieurs paramètres de sorties peuvent être définis :

- Le **temps d'induction**, déjà étudié section 2, qui correspond au temps de latence entre l'ensemencement et l'amorçage effectif de la cristallisation, marqué par une remontée en température du MCP.
- La **vitesse de recalescence**, qui correspond au maximum de la dérivée du signal de température. Elle dépend de la surface totale en croissance donc de l'intensité des mécanismes de nucléation et de croissance.
- La **température maximale** atteinte par le MCP, issue d'un équilibre entre croissance cristalline et vitesse de refroidissement. Elle est nécessairement inférieure ou égale à la température de fusion du Xylitol.
- Le **temps de fin de décharge**, lorsque le MCP cristallisé redescend à la température du bain. Ce temps n'est pas forcément représentatif de la fin du changement de phase puisqu'il englobe aussi un temps de refroidissement sensible du MCP solidifié.

Ces différents paramètres de sorties sont représentés Figure 4-9 pour une décharge réalisée à 1 L/min et avec un ensemencement à 75°C.

Cette section vise à **définir quels sont les paramètres de sortie les plus pertinents** à étudier pour analyser l'influence du débit de bullage et de la température d'ensemencement sur les cinétiques de nucléation et de croissance. Le paramètre retenu fera ensuite l'objet d'une étude paramétrique détaillée en section 4.

La Figure 4-10 représente le suivi en température du MCP avec le thermocouple I2 pour 8 décharges avec 4 débits de bullage différents et 2 températures d'ensemencement différentes. Chaque essai a été reproduit entre 2 et 3 fois avec des résultats similaires, non représentés. Sur la Figure 4-10, il a été choisi de recentrer l'instant 0 à la fin de la période d'induction, déterminée selon la méthode de la section 2.2, afin de comparer les cinétiques de cristallisation une fois cette dernière amorcée.

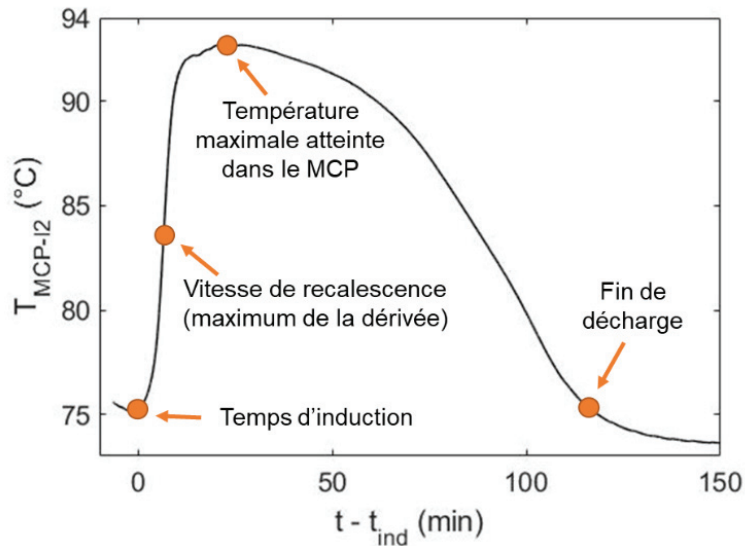


Figure 4-9 : Paramètres de sortie étudiés dans cette étude, pour une décharge à 1 L/min et une température d'ensemencement de 75°C

Il est important de souligner les différences d'échelle des deux courbes de la Figure 4-10. Puisque les températures d'ensemencement sont différentes, l'échelle des températures dans le MCP a été adaptée pour faciliter la lecture. Enfin, puisque la température de l'huile est plus élevée pour l'essai représenté sur la figure de droite, il est logique d'observer des temps de décharge plus longs pour les essais avec un ensemencement à 85°C.

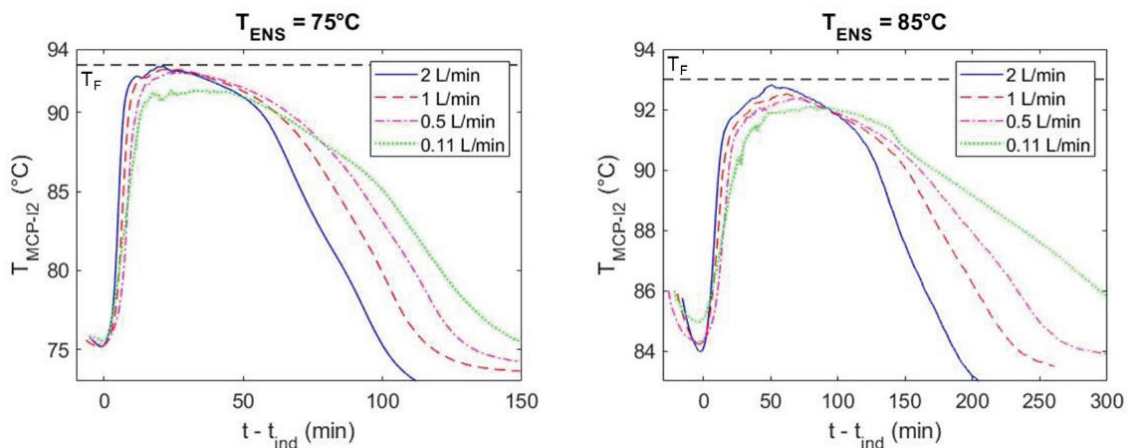


Figure 4-10 : Température au cœur du MCP lors d'une décharge avec agitation par bullage pour différents débits de gaz et deux températures d'ensemencement  $T_F = 93^\circ\text{C}$  : température de fusion du Xylitol

Les essais à 85°C et à 75°C donnent des résultats similaires, avec des dynamiques déjà décrites Figure 4-8. On retrouve bien des temps d'induction plus longs pour les décharges à 85°C, conformément aux conclusions de la section 2. De plus, on remarque que **plus le débit de bullage est élevé, plus la cristallisation est rapide**. Enfin, la température maximale atteinte par le thermocouple est croissante



avec le débit de bullage mais, tous les signaux remontant à des températures proches de la température de fusion, l'écart entre ces températures maximales atteintes est faible et il est difficile de les comparer.

Pour l'analyse de la vitesse de recalescence, la Figure 4-11 représente la dérivée au cours du temps des signaux présentés Figure 4-10. Cette dérivée est d'abord légèrement négative pendant la période d'induction, puis elle devient positive lorsque la cristallisation est amorcée. Elle passe ensuite par une valeur maximale correspondant à la remontée brutale en température observée Figure 4-10 avant de redevenir négative une fois la température maximale atteinte. La vitesse de recalescence correspond au maximum de la dérivée.

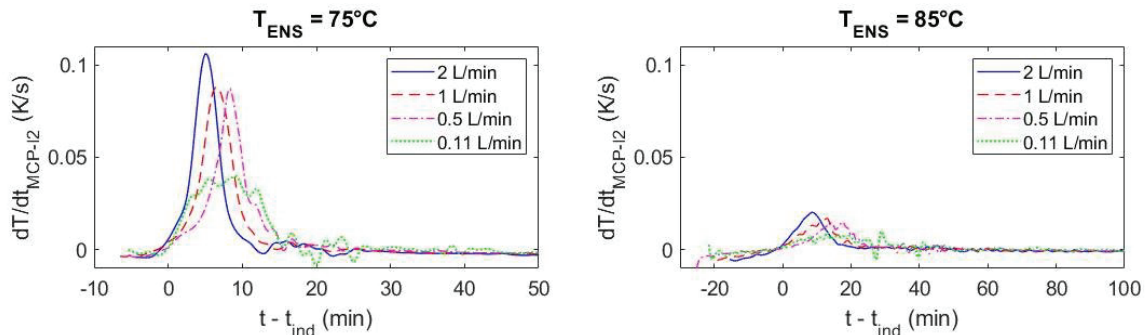


Figure 4-11 : Dérivée au cours du temps de la température dans le MCP lors d'une décharge complète avec agitation par bullage pour différents débits et deux températures d'ensemencement

Sur la Figure 4-11, la vitesse de recalescence est croissante avec le débit de bullage pour une température d'ensemencement fixée. Toutefois, l'influence de la température d'ensemencement paraît majoritaire.

### 3.3 Discussion : choix du paramètre de sortie et pertes thermiques

Sur la Figure 4-10, le temps de fin de cristallisation est le paramètre le plus nettement influencé par le débit de bullage, avec une claire accélération du changement de phase pour des débits de bullage plus élevés. Toutefois, cette diminution du temps de cristallisation n'est pas nécessairement due à une nucléation plus importante. En effet, un débit de bullage plus élevé peut entraîner à la fois une meilleure convection thermique avec la double-parois et des **pertes thermiques** à travers le gaz de bullage plus importantes. Ces deux mécanismes favorisent l'évacuation de la chaleur latente et donc, accélèrent la cristallisation.

La Figure 4-12 représente le suivi en température du ciel de gaz dans le cristallisateur, au-dessus de la surface libre de MCP, pour les essais avec ensemencement à 75°C présentés Figure 4-10. Peu après l'amorçage de la cristallisation, on observe une nette remontée en température du ciel de gaz, avec une température maximale atteinte croissante avec le débit de bullage. Un plus fort débit de gaz froid aurait normalement eu tendance à abaisser la température du ciel de gaz. Cette augmentation de la température maximale atteinte dans le ciel de gaz peut alors s'expliquer soit par une augmentation importante des pertes thermiques vers le ciel de gaz, soit par une remontée de la surface libre de MCP par accumulation de bulles dans le liquide surfondu et un décalage vers le haut des gradients thermiques dans le ciel de gaz.

Pour un débit d'azote de 1 L/min, une densité de l'azote de 1,25 g.L<sup>-1</sup> et une capacité calorifique de 1 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, une remontée en température de l'azote circulant dans le cristallisateur de 20°C à 75°C donne une perte thermique évaluée à **69 J.min<sup>-1</sup>**. Pour une cristallisation de 125 minutes, on obtient une perte totale de 8,6 kJ soit à peine **6,7%** de l'énergie totale dégagée par la cristallisation de 400 mL de Xylitol

(128 kJ). Ces ordres de grandeurs peuvent sembler relativement faibles mais ils peuvent expliquer une partie de la diminution du temps de cristallisation avec l'augmentation du débit de bullage. Une meilleure connaissance des pertes et échanges thermiques dans le cristalliseur serait alors nécessaire pour isoler l'influence des cinétiques de nucléation et de croissance sur le temps de fin de cristallisation.

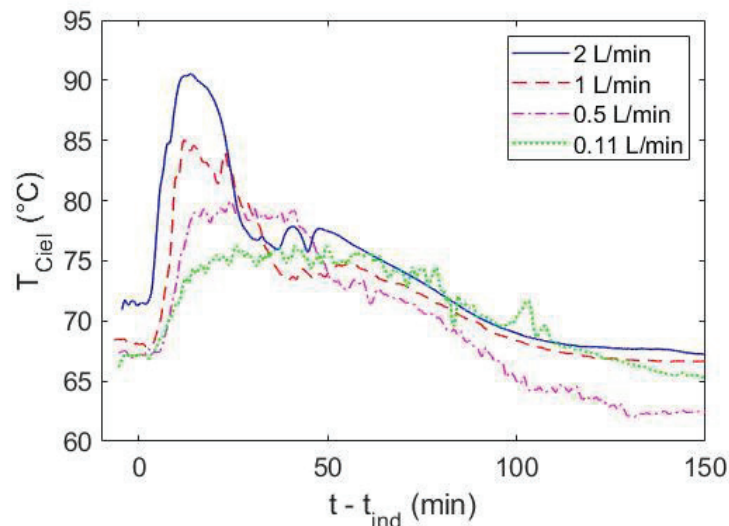


Figure 4-12 : Température du ciel de gaz au cours de cristallisations complètes pour différents débits de bullage et un ensemençement à 75°C

Une solution aurait pu consister à couper le bullage une fois la cristallisation amorcée. Ainsi, les germes formés pendant la période d'induction peuvent croître sur la fin de la décharge tout en supprimant les pertes thermiques dues à l'écoulement de gaz. Cette stratégie n'a pas été retenue à cause des difficultés rencontrées pour produire des essais reproductibles. En effet, il serait souhaitable de couper le bullage dès la fin de la période d'induction, or cette dernière est impossible à déterminer en temps réel et est relativement peu reproductible (voir section 2).

La température maximale atteinte par le MCP semble être croissante avec le débit de bullage. Ici, les pertes thermiques induites par un débit plus élevé auraient au contraire tendance à abaisser cette température maximale, que ce soit par l'énergie emportée par le gaz ou par l'augmentation des échanges thermiques avec l'huile. Cette tendance relève donc bien d'**une amélioration des cinétiques de nucléation et de croissance**. Toutefois, les températures maximales atteintes sont toutes proches de la température de fusion du Xylitol et il se pourrait que les variations de ce paramètre ne soient que peu significatives. Il a donc été choisi de travailler sur la vitesse de recalescence, permettant à la fois de mettre en avant l'influence de la température et du débit de bullage.

## 4 Etude des vitesses de recalescence

Cette section porte sur une **étude paramétrique détaillée de la vitesse de recalescence** pour des cristallisations complètes réalisées avec le cristalliseur avec agitation par bullage décrit précédemment. Le but est en particulier de mettre en avant l'influence de l'agitation sur le taux de nucléation secondaire.

### 4.1 Méthode de calcul

En section 3, l'analyse de la Figure 4-11 a permis de définir la vitesse de recalescence, notée  $V_{rec}$ , comme le maximum de la dérivée du signal de température du thermocouple I2 lors de décharges



## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

thermiques avec agitation par bullage. A partir de ce maximum de la dérivée, il est aussi possible de définir  $t_{rec}$  comme le temps pour lequel la dérivée passe par ce maximum ainsi que  $T_{rec}$ , la température correspondante. Une trentaine de cristallisations complètes ont été réalisées selon le protocole décrit en section 3 pour étudier l'influence de la température d'ensemencement, notée  $T_{ENS}$ , et du débit de bullage sur ces différents paramètres de sorties.

La température d'ensemencement est définie selon la même méthode que pour la section 2 sur l'étude des temps d'induction. Pour le calcul de la vitesse de recalescence  $V_{rec}$ , seul le thermocouple I2, placé au cœur du matériau, a été utilisé afin de diminuer l'influence des gradients de température dans le cristallisateur sur la mesure et de se rapprocher d'une **cristallisation adiabatique** sur les premiers instants de la cristallisation, hypothèse utilisée au Chapitre 5 pour la modélisation.

Il n'est alors plus possible de définir des incertitudes de mesure liées à la mauvaise homogénéité comme pour la section 2. Les résultats sont donc présentés dans cette section sans incertitude de mesure. Toutefois, il est important de préciser que les vitesses de recalescence mesurées dépendent de nombreux paramètres expérimentaux mal maîtrisés, sources d'incertitudes, comme la position du thermocouple, la reproductibilité de la méthode d'ensemencement, le débit d'huile circulant dans la double-parois, etc. Seuls les essais avec une température d'ensemencement de 75 ou 85°C ont été reproduits entre 2 et 3 fois, et, même si ces essais donnent des résultats très proches, c'est trop peu pour conclure sur la robustesse du protocole de mesure et donner une estimation des incertitudes expérimentales. Afin de consolider les résultats présentés dans cette section, il serait donc souhaitable de reproduire les essais ayant abouti aux figures ci-après.

### 4.2 Résultats : influence de l'agitation

A partir des différentes cristallisations complètes réalisées, une cartographie de la vitesse de recalescence a été tracée Figure 4-13 en fonction des deux paramètres d'entrée, la température d'ensemencement et le débit de bullage. On retrouve les tendances déjà observées sur la Figure 4-11. La vitesse de recalescence dépend au premier ordre de la température d'ensemencement et augmente lorsque celle-ci diminue. Au second ordre, la vitesse de recalescence est aussi croissante avec le débit de bullage. Les quelques points de reproductibilité, réalisés pour une température d'ensemencement de 75 et 85°C, sont très proches en comparaison aux temps d'induction précédemment étudiés.

Comme pour la température maximale atteinte par le MCP, les pertes thermiques induites par une augmentation du débit de bullage vont dans le sens d'une diminution de la vitesse de recalescence. La tendance croissante de  $V_{rec}$  en fonction du débit de bullage reflète donc bien l'influence de l'agitation sur les cinétiques de croissance. Si l'on suppose le taux de croissance indépendant de l'agitation, comme Tanner et al. [96] dans leurs travaux, ceci indique que **le taux de nucléation secondaire est croissant en fonction du débit de bullage**. Cette observation, impossible à faire à partir de l'étude des temps d'induction Figure 4-7, mais pourtant plus cohérente avec les équations de la nucléation secondaire, est probablement permise par l'étude des vitesses de recalescence par la plus faible sensibilité de la mesure au protocole d'ensemencement (voir section 5). En effet, le fait d'étudier une étape plus tardive de la cristallisation permet à la nucléation secondaire surfacique de devenir largement dominante par rapport aux nombres de germes initialement injectés.

La vitesse de recalescence est également croissante avec le degré de surfusion, allant dans le sens d'une activation thermique de la nucléation secondaire. Toutefois, il est probable que la température d'ensemencement ait aussi une influence sur cette vitesse indépendamment des mécanismes de nucléation-croissance. En effet, lorsque la température d'ensemencement est plus faible, le MCP peut absorber davantage de chaleur latente avant d'atteindre sa température de fusion et d'être limité thermiquement dans son changement de phase. Ainsi, il est probable que les cristallisations réalisées avec les températures les plus faibles aient davantage de temps pour former une plus grande surface

de croissance avant d'atteindre le temps de recalescence, ce qui se traduit par des vitesses de recalescence plus élevées.

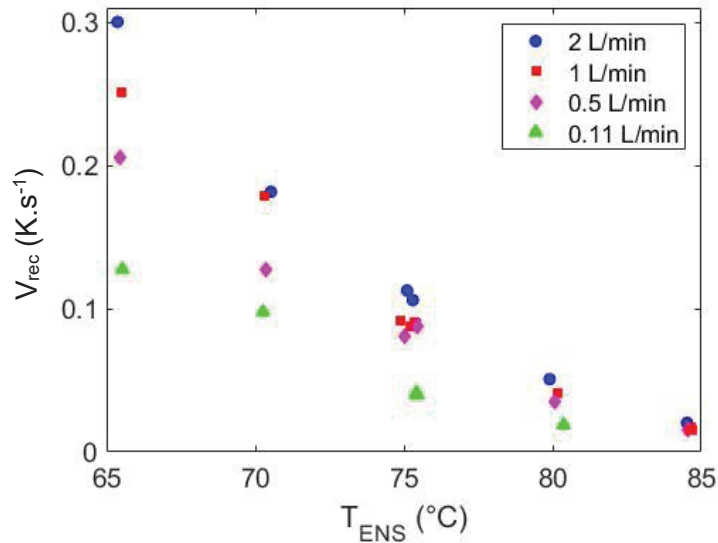


Figure 4-13 : Etude paramétrique de la vitesse de recalescence en fonction de la température d'ensemencement et du débit de bullage

Sur la Figure 4-14 sont représentés à la fois le temps et la température de recalescence en fonction de la température d'ensemencement et du débit de bullage. Pour le temps de recalescence, celui-ci est représenté en ayant soustrait le temps d'induction afin de bien différencier les deux étapes de la cristallisation. De même, la température de recalescence est représentée comme un écart de température par rapport à la température d'ensemencement afin de rendre compte du taux de transformation à la recalescence. En effet, si l'on suppose la recalescence adiabatique, cet écart de température est directement proportionnel à la quantité de chaleur latente émise par le changement de phase et absorbée par le milieu, elle-même proportionnelle au taux de transformation.

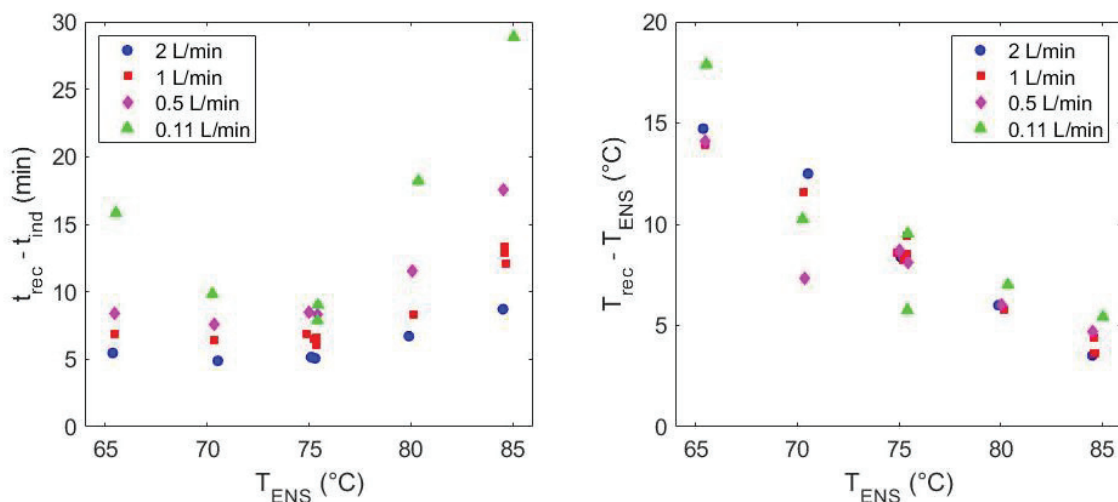


Figure 4-14 : Etude paramétrique du temps et de la température de recalescence en fonction de la température d'ensemencement et du débit de bullage

Sur la Figure 4-14, le temps de recalescence diminue lorsque la température d'ensemencement est plus faible jusqu'à atteindre une valeur minimale pour un ensemencement à 75  $^{\circ}C$ . Passé ce minimum, le temps de recalescence ré-augmente légèrement lorsque la température d'ensemencement

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

diminue, en particulier pour les essais à 0,11 L/min. On retrouve ici une tendance très similaire à celle déjà observée pour les temps d'induction Figure 4-7, qui présentaient également un minimum autour de 75°C. La nucléation secondaire est donc probablement activée entre 75 et 85°C et l'augmentation de la viscosité en dessous de 70°C entrainerait une moins bonne agitation du MCP ou un ralentissement des mécanismes de nucléation et de croissance. Cependant, contrairement aux temps d'induction, le temps de recalescence dépend aussi du débit de bullage et diminue lorsque ce dernier augmente. **Une agitation plus importante permet probablement de disperser plus rapidement la semence injectée et de favoriser la désagrégation de la semence injectée**, augmentant ainsi la surface initiale disponible à la nucléation secondaire surfacique. Il est intéressant de noter que ce temps de recalescence est plutôt reproductible puisque les quelques essais de reproductibilité à 75 et 85°C donnent des résultats très proches.

Concernant l'écart de la température de recalescence à la température d'ensemencement, ce dernier est décroissant avec la température d'ensemencement. Ainsi, **le taux de transformation au temps de recalescence est lui aussi décroissant lorsque la température d'ensemencement augmente**. Cette observation va dans le sens de la remarque ci-dessus sur l'influence de la température d'ensemencement sur la vitesse de recalescence. A même taux de croissance et taux de nucléation, la vitesse de recalescence est proportionnelle à la surface en croissance à  $t_{rec}$ , qui augmente avec le taux de transformation. Le Chapitre 5 propose une modélisation complète du taux de transformation dans le MCP au cours du temps pour mieux appréhender ces questions. Le débit de bullage, de son côté, a peu d'influence sur la température de recalescence. La cinétique de nucléation secondaire surfacique ne semble alors pas avoir d'influence sur la température de recalescence.

L'étude des vitesses de recalescence semble être prometteuse pour discuter des mécanismes de nucléation et de croissance dans le Xylitol après ensemencement. En effet, les résultats proposés sont plus reproductibles que l'étude des temps d'induction de la section 2 et permettent de mettre en avant l'influence de la puissance d'agitation sur les cinétiques de nucléation. Ces résultats appuient la proposition d'un mécanisme de **rupture de surfusion par nucléation secondaire surfacique, avec une influence de la température d'ensemencement au premier ordre, puis la puissance d'agitation**. Toutefois, ces essais devraient être reproduits davantage. Enfin, un travail de modélisation, couplant thermique et cinétique de nucléation et de croissance, serait nécessaire pour approfondir la discussion.

## 5 Etude de l'influence de la semence

### 5.1 Confection des différentes semences

Cette section reprend les protocoles expérimentaux de l'ensemble du Chapitre en modifiant le **protocole d'ensemencement** afin d'étudier l'influence de la masse de semence et de la méthode d'ensemencement sur les temps d'induction et les vitesses de recalescence. Le but est principalement de **discuter de la sensibilité des mesures** des sections précédentes au protocole d'ensemencement.

Afin d'étudier l'influence de la masse de semence, plusieurs essais ont été réalisés en utilisant **200 mg** de poudre de Xylitol au lieu de 20 mg. Théoriquement, injecter davantage de semence devrait permettre d'amorcer plus rapidement la cristallisation en augmentant la surface disponible pour la nucléation secondaire.

Par ailleurs, plusieurs cristallisations ont été réalisées en injectant des **demi-sphères** de Xylitol cristallisé, préalablement lavées pour réduire le plus possible les mécanismes de nucléation secondaire apparente. Ces demi-sphères sont préparées par dépôt de gouttelettes de Xylitol surfondu sur une plaque en métal, laissées à l'air libre et donc exposées à l'ensemencement involontaire.

Ensuite, les demi-sphères cristallisées sont triées en fonction de leur masse pour garder uniquement celles autour de **20 mg** (+/- 50% environ). Ainsi, des quantités de matière semblables aux essais avec 20 mg de poudre ont été utilisées mais avec une surface totale disponible pour la nucléation secondaire considérablement diminuée. Les cinétiques de cristallisation devraient donc être allongées.

Enfin, les mêmes demi-sphères ont été utilisées pour produire une **semence fixe**. Plutôt que de déposer la semence à la surface libre du MCP, une tige de métal avec une demi-sphère cristallisée fixée en bout de tige est plongée dans le MCP, à environ 1 cm de la surface libre. La semence, alors figée, ne peut théoriquement plus participer à la nucléation secondaire par attrition. Seule la nucléation secondaire surfacique permet normalement d'initier la création des premiers germes secondaires. Cette méthode d'ensemencement est donc censée donner les cinétiques de cristallisation les plus longues.

La Figure 4-15 représente une photo d'une demi-sphère cristallisée utilisée comme semence ainsi qu'un schéma modifié du cristalliseur avec agitation par bullage intégrant une tige pour un ensemencement fixé.

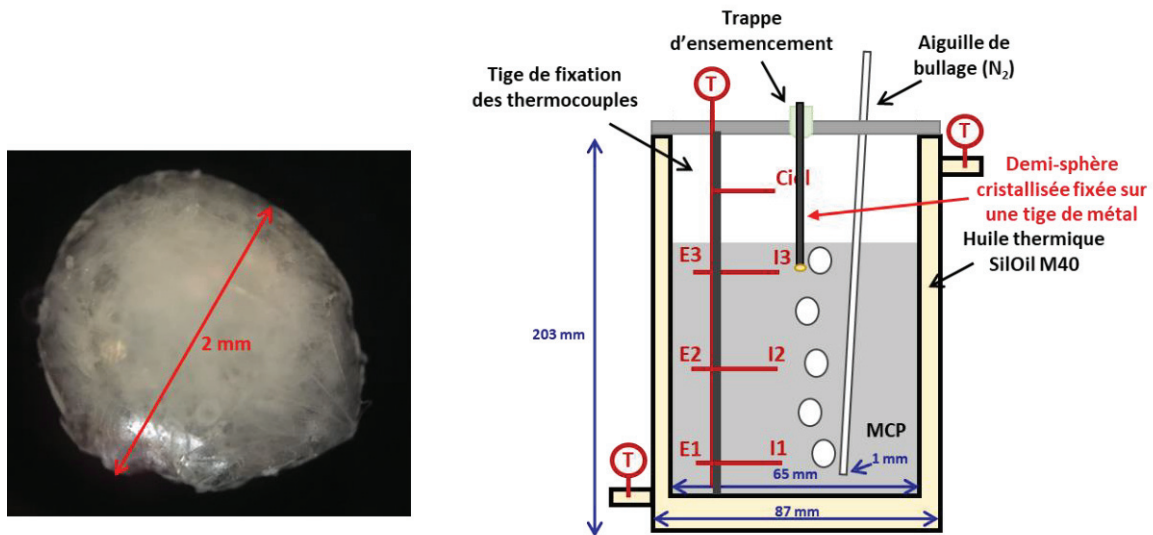


Figure 4-15 : A gauche, image microscope d'une demi-sphère cristallisée de Xylitol utilisée pour l'ensemencement d'environ 20 mg et 2 mm de diamètre. A droite, schéma modifié du cristalliseur par agitation par bullage intégrant une tige d'ensemencement « fixé »

Mis à part ce changement sur la méthode d'ensemencement, les essais réalisés reprennent les protocoles décrits section 2 pour les temps d'induction et les protocoles décrits en section 3 pour les cristallisations complètes et l'étude des vitesses de recalescence.

## 5.2 Sur le temps d'induction

Pour l'étude des temps d'induction, pour l'agitation par bullage, les nouveaux types de semences décrits ci-dessus ont été testés avec un bullage de 1 L/min et pour des températures d'ensemencement de 75 et 85°C. Ces deux températures permettent de comparer l'influence du changement de méthode d'ensemencement sur le temps d'induction aux limites de la zone activée pour la nucléation secondaire surfacique. Pour l'agitation mécanique, fixée à 150 rpm, des essais avec une température d'ensemencement de 80 et 87°C ont été réalisés pour ces mêmes raisons.

La Figure 4-16 reprend les temps d'induction obtenus Figure 4-7 pour 1 L/min et 150 rpm avec simplement 20 mg de poudre en rouge en ajoutant les quelques essais réalisés en changeant de type de semence (une dizaine pour chaque cristalliseur).

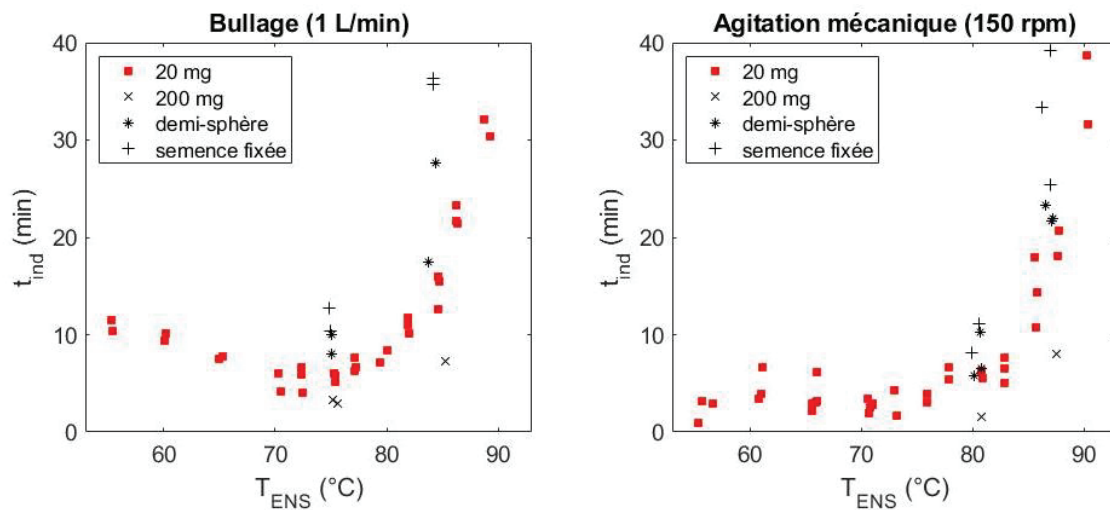


Figure 4-16 : Influence du choix de semence sur les temps d'induction pour un cristalliseur avec agitation par bullage (à gauche) et pour un cristalliseur avec agitation mécanique (à droite)

Sur la Figure 4-16, on observe que pour chaque type d'agitation le temps d'induction dépend du type de semence utilisé. Pour chaque température d'ensemencement et chaque type d'agitation, un ensemencement avec 200 mg de poudre donne des temps d'induction plus faibles que pour seulement 20 mg de poudre. A l'inverse, l'utilisation des demi-sphères de 20 mg donnent des temps d'induction généralement plus longs que pour un ensemencement en poudre. Enfin, les temps d'induction obtenus les plus longs sont ceux correspondant à l'utilisation d'une demi-sphère fixée.

On remarque que l'écart sur les temps d'induction est plus important dans la zone non-activée avec des temps d'induction autour de 8 min pour 200 mg de poudre contre plus de 35 minutes pour la semence fixée (pour l'agitation par bullage). A l'inverse, dans la zone activée pour la nucléation secondaire surfacique, les temps d'induction obtenus sont moins sensibles à la méthode d'ensemencement utilisée. De plus, quelle que soit la méthode d'ensemencement choisie, une diminution des temps d'induction entre la zone non-activée et activée est observable.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats attendus : augmenter la quantité de semence accélère la rupture de surfusion tandis que l'utilisation d'une masse équivalente mais compacte (les demi-sphères), présentant une surface totale disponible à la nucléation secondaire surfacique et à la croissance plus faible, ralentit la cristallisation. L'écart faible entre les temps d'induction obtenus pour les différentes semences pour des températures d'ensemencement inférieures à 80°C souligne l'intensité de la nucléation secondaire surfacique une fois activée. A l'inverse, la forte dispersion des temps d'induction pour des températures d'ensemencement supérieures à 85°C souligne la sensibilité des temps d'induction à la méthode d'ensemencement lorsqu'aucun mécanisme de nucléation secondaire n'est suffisamment intense.

La **forte influence de la méthode d'ensemencement sur les temps d'induction** discutée ci-dessus souligne la sensibilité de l'étude paramétrique réalisée en section 2 à la maîtrise du protocole d'ensemencement. Dans ce cas, la dispersion des résultats obtenus Figure 4-7 pour les temps d'induction peut en partie s'expliquer par une **mauvaise reproductibilité de la méthode d'ensemencement**. En particulier, le temps de mélange et de dispersion de la semence, simplement

déposée à la surface libre du MCP, est probablement peu reproductible et dépend fortement de la formation d'agglomérats difficiles à briser pendant cette phase de dispersion (voir Chapitre 5).

En cristallisation industrielle, la semence est souvent injectée à l'état humide plutôt que sèche, notamment pour éviter ces aléas. S'il semble difficile de reproduire ces méthodes pour de la cristallisation en milieu fondu, une meilleure maîtrise des procédés d'ensemencement serait nécessaire afin de produire une étude des temps d'induction plus précise, permettant par exemple de mettre en avant l'influence de l'agitation.

### 5.3 Sur la vitesse de recalescence

Plusieurs cristallisations complètes ont été réalisées dans le cristalliseur avec agitation par bullage, selon le protocole de la section 3, en faisant varier le type de semence utilisé. La Figure 4-17 représente le suivi en température pour le thermocouple I2 plongé dans le MCP pour les différents débits de bullage déjà représentés en Figure 4-10 ainsi que pour les différents types de semence utilisés (avec un bullage de 1 L/min).

Pour les temps négatifs de la Figure 4-17, on retrouve les observations précédentes sur l'influence de la méthode d'ensemencement sur les temps d'induction. Une fois la cristallisation activée, les décharges réalisées en changeant le type de semence suivent des cinétiques et des évolutions de températures similaires aux essais réalisés avec 20 mg de poudre. Si une étude détaillée de la vitesse de recalescence est nécessaire pour conclure, la Figure 4-17 souligne l'influence beaucoup plus faible de la méthode d'ensemencement sur les cinétiques de cristallisation une fois cette dernière amorcée en comparaison à son influence sur les temps d'induction.

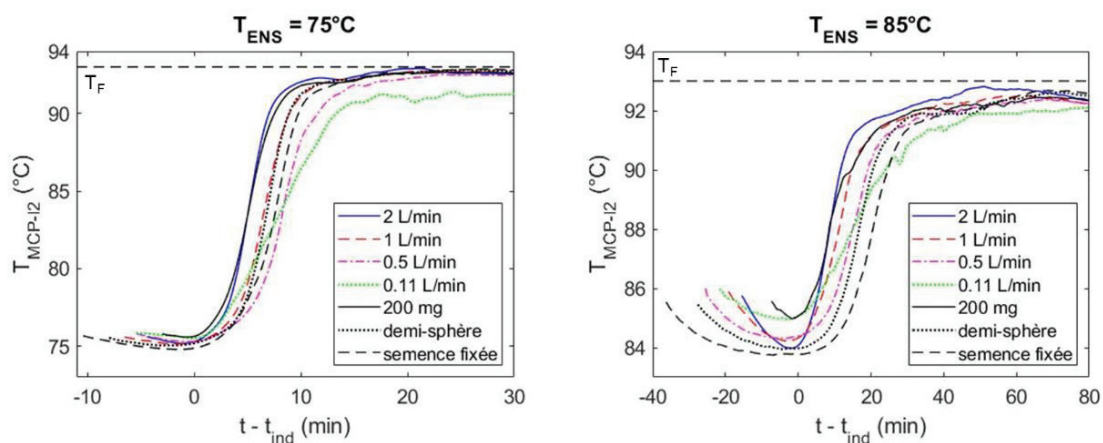


Figure 4-17 : Etude des cristallisations complètes pour différents types de semence avec un bullage à 1 L/min pour deux températures d'ensemencement, à 75°C à gauche et 85°C à droite

Les vitesses de recalescence ont été calculées en suivant la méthode décrite section 4. La Figure 4-18 représente la vitesse de recalescence pour le thermocouple I2 pour les différents débits de bullages, déjà représentée Figure 4-13, en ajoutant les valeurs obtenues pour les autres types de semence utilisés. On observe que les valeurs obtenues pour la vitesse de recalescence sont toutes très proches quelle que soit la méthode d'ensemencement utilisée. **La méthode d'ensemencement a donc peu d'influence sur les vitesses de recalescence** observées une fois la cristallisation amorcée. Dans ce cas, la création massive de germes ayant eu lieu pendant le début de la cristallisation permet de masquer complètement l'influence de la semence initialement introduite sur la vitesse de recalescence.

Cette observation peut permettre d'expliquer la bonne reproductibilité obtenue pour l'étude des vitesses de recalescence en comparaison à l'étude des temps d'induction. En effet, les mesures de  $V_{rec}$



sont peu sensibles aux problèmes de mélange, de dispersion de la semence et de la formation d'agglomérats liés à la méthode d'ensemencement. Ainsi, il est plus aisé de mettre en avant l'influence de l'agitation sur les cinétiques de nucléation secondaire lorsque l'on étudie la vitesse de recalescence.

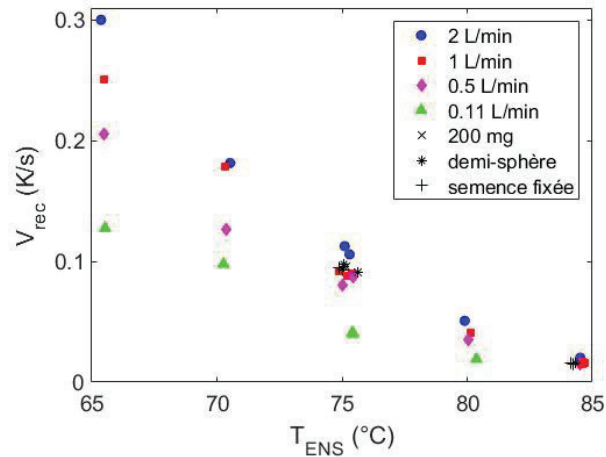


Figure 4-18 : Etude des vitesses de recalescence pour différents débits de bullage, différentes températures d'ensemencement et les différents types de semence utilisés (pour des décharges à 1 L/min)

Enfin, la Figure 4-19 représente les temps et températures de recalescence obtenus pour les différents types de semence, en comparaison aux mesures déjà réalisées pour différents débits de bullage. Pour les températures de recalescence les résultats obtenus dépendent peu de la méthode d'ensemencement. Cependant, **le temps de recalescence varie légèrement avec le choix de la semence utilisée** en suivant des tendances similaires à celles précédemment discutées pour les temps d'induction. En particulier, pour un ensemencement à 85°C, l'utilisation de 200 mg de semence au lieu de 20 mg permet de réduire le temps de recalescence et l'utilisation de demi-sphères cristallisées permet de l'augmenter. De plus, la dispersion des temps de recalescence est plus importante pour une température d'ensemencement de 85°C, en dehors de la limite de zone métastable supposée de la nucléation secondaire.

L'influence de la méthode d'ensemencement sur les temps de recalescence est probablement liée au fait que, contrairement à  $V_{rec}$  qui représente la cinétique de cristallisation à un instant donnée, le temps de recalescence dépend des cinétiques de cristallisation sur l'ensemble de l'intervalle de temps entre la fin de la période d'induction et le temps de recalescence. Cette observation montre que la formation massive de nuclei permettant de se rendre indépendant de la méthode d'ensemencement pour les mesures de  $V_{rec}$  a lieu à la fois sur la période d'induction et le début de la période de recalescence.



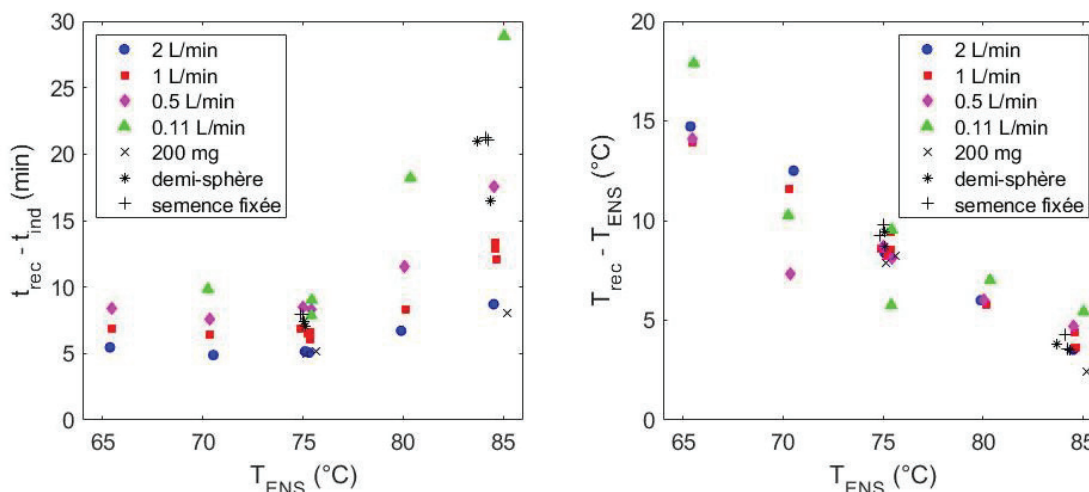


Figure 4-19 : Etude des temps et températures de recalescence pour différents débits de bullage et les différents types de semence utilisé (avec un bullage à 1 L/min)

Par ailleurs, si les germes injectés à l'ensemencement ne sont pas négligeables par rapport aux nouveaux nuclei créés par nucléation secondaire à la fin de la période d'induction, les temps d'induction mesurés à la section 2 dépendent à la fois de la croissance cristalline de la semence injectée et de la formation de germes secondaires. Il conviendra alors de ne pas négliger cette croissance de la semence dans la modélisation (voir Chapitre 5).

Ces discussions autour du temps de recalescence soulignent le fait que la nucléation et la croissance interviennent à la fois sur la période d'induction et sur la recalescence et qu'il est impossible de séquencer la cristallisation du Xylitol en deux étapes distinctes, de nucléation puis de croissance. Cette segmentation est souvent utilisée dans la littérature pour représenter la surfusion des MCP [94]. Elle est valide pour des cristallisations limitées uniquement par la nucléation, comme pour les hydrates de sel par exemple. Dans le cas du Xylitol, si parler d'« amorçage » de la cristallisation une fois la période d'induction terminée permet de simplifier le propos, il est important de souligner le fait que la période d'induction correspond uniquement à un certain avancement de la cristallisation.

## 6 Bilan

Dans un premier temps, il a été montré que l'ajout d'une étape d'ensemencement permet de maîtriser et d'accélérer la rupture de surfusion du Xylitol par agitation. Le **couplage de l'agitation par bullage et de l'ensemencement** apparaît alors comme une technique prometteuse pour rompre efficacement la surfusion du Xylitol et créer un grand nombre de germes dans le MCP surfondu agité.

L'étude expérimentale réalisée dans ce Chapitre a permis d'étudier l'influence de trois paramètres expérimentaux sur la cristallisation du Xylitol par agitation et ensemencement : la température d'ensemencement, la puissance d'agitation et le type de semence utilisés. A la fois sur le temps d'induction et la vitesse de recalescence, **la température d'ensemencement est le paramètre le plus important**. Sur la gamme de températures testées, plus le degré de surfusion est élevé et plus les mécanismes de cristallisation sont intenses. Ces observations ont permis d'identifier la **nucléation secondaire surfacique** comme le mécanisme responsable de la formation massive de nuclei secondaires dans les cristallisoirs étudiés.

**Au second ordre, le temps d'induction dépend principalement de la méthode d'ensemencement et peu de l'agitation. A l'inverse, la vitesse de recalescence dépend au second ordre de la puissance d'agitation mais pas du protocole d'ensemencement.** La recalescence intervenant plus tardivement

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation du Xylitol

dans la cristallisation, de nombreux nuclei secondaires se sont formés dans le MCP et masquent l'influence de la croissance de la semence.

Toutefois, les paramètres étudiés, la vitesse de recalescence et le temps d'induction, dépendent à la fois du taux de nucléation et de la croissance cristalline. Le Chapitre 5 proposera de poursuivre l'étude des cristallisoirs étudiés par un travail de modélisation des taux de nucléation et des cinétiques de cristallisation pour l'agitation par bullage.

## Chapitre 5 : Modélisation de la cristallisation du Xylitol

L'étude expérimentale des temps d'induction et de la vitesse de recalescence au Chapitre 4 a montré que la cinétique de cristallisation du Xylitol était intimement liée aux mécanismes de nucléation et de croissance. De plus, la nucléation secondaire surfacique a été identifiée comme le mécanisme responsable de la formation de la majorité des nuclei nécessaires à la restitution de la chaleur latente. Pour le dimensionnement de futurs systèmes de stockage, il est alors nécessaire de proposer des éléments de **modélisation des cinétiques de nucléation et de cristallisation**. En ce sens, ce Chapitre propose plusieurs approches pour modéliser le taux de nucléation secondaire surfacique ainsi que son influence sur le taux de transformation.

Les modèles classiquement utilisés pour représenter la solidification d'un MCP présentant des problèmes de surfusion et présentés au Chapitre 2 supposent généralement de pouvoir définir une unique température de nucléation. Ces modèles pourraient donc permettre de représenter des décharges dans les cristallisoirs étudiés au Chapitre 4, à condition de connaître la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique. Ainsi, dans ce Chapitre, une grande importance sera donnée à l'étude de la nucléation secondaire surfacique, notamment pour définir sa **température d'activation**.

Cependant, les modèles évoqués ci-dessus ne sont pas adaptés pour représenter les cristallisations étudiées au Chapitre 4 car ils ne permettent pas de modéliser des cristallisations démarrant à une température d'ensemencement définie. Pour étudier les temps d'induction et les cristallisations du Chapitre 4, il est alors nécessaire de proposer de **nouveaux modèles**, intégrant la nucléation secondaire surfacique. Plus généralement, les modèles proposés dans ce Chapitre pourraient permettre de réduire la part des lois empiriques dans les modèles classiquement utilisés pour la cristallisation des MCP.

Pour la nucléation secondaire surfacique, des auteurs comme Mersmann [84] ont proposé des modèles théoriques de taux de nucléation en solution mais aucune étude n'existe à notre connaissance sur des propositions de modèle pour la cinétique de cristallisation par nucléation secondaire surfacique en milieu fondu. Cependant, plusieurs auteurs travaillant sur **la cristallisation des polymères en milieu fondu** ont proposé des modèles permettant d'intégrer un taux de nucléation par cisaillement à la cinétique de cristallisation [96], [146]. Ces travaux ont servi de source d'inspiration pour la création des modèles présentés dans ce Chapitre.

Dans une première section, les équations issues de la théorie classique de la nucléation, adaptées à la nucléation primaire, seront utilisées pour étudier les temps d'induction mesurés au Chapitre 4. Puis, un modèle adapté à la nucléation secondaire surfacique en milieu fondu sera proposé en section 2.2. Enfin, ce modèle sera comparé aux résultats expérimentaux issus de l'étude des cristallisoirs du Chapitre 4.

### 1 Approche simplifiée basée sur une loi cinétique de nucléation primaire

#### 1.1 Formulation du taux de nucléation en fonction du temps d'induction

##### 1.1.1 Formule générale pour la nucléation

Normalement, la nucléation secondaire dépend de la surface cristalline en croissance disponible pour la formation de nouveaux nuclei. Il s'agit d'une réaction en chaîne : plus des nuclei sont formés, plus la surface disponible pour la formation de nouveaux germes augmente. Dans cette section, pour relier

simplement le temps d'induction au taux de nucléation secondaire, ce dernier est supposé être constant au cours de la période d'induction afin de pouvoir utiliser **les équations de la nucléation primaire**. Cela signifie que l'on ne prend pas en compte « l'effet réaction en chaîne » de la nucléation secondaire (la section 2.2 proposera de supprimer cette hypothèse et de construire un modèle adapté à la nucléation secondaire). De plus, la température et donc la surfusion sont supposées constantes sur la période d'induction (entre l'instant de l'introduction de la semence et l'instant de la détection de la remontée de température du MCP).

Si l'on suppose le taux de nucléation secondaire constant au cours de la période d'induction, que l'on néglige les particules de la semence par rapport aux nouveaux germes créés et que l'on considère ces germes sphériques, pour une température constante, l'équation (2-33) présentée au Chapitre 2 permet de calculer le taux de nucléation  $J_s$  à partir des mesures de temps d'induction (5-1) :

$$J_s = \left( \frac{\alpha_{\text{crit}}}{\frac{\pi}{3} G^3 t_{\text{ind}}^4} \right) \quad (5-1)$$

Avec  $G$  le taux de croissance cristalline,  $t_{\text{ind}}$  le temps d'induction mesuré et  $\alpha_{\text{crit}}$  le taux de transformation critique permettant la détection de la fin de la période d'induction.  $\alpha_{\text{crit}}$  est un paramètre expérimental lié à la méthode de détection utilisée.

Dans un premier temps, il apparaît nécessaire de proposer une estimation de  $\alpha_{\text{crit}}$  et un modèle pour  $G(T)$ .

### 1.1.2 Calcul de $\alpha_{\text{crit}}$

Pour la campagne expérimentale réalisée,  $\alpha_{\text{crit}}$  dépend du seuil de détection  $\Delta T_d$  choisi pour définir la fin de la période d'induction. En effet, la fin de la période d'induction a été définie au Chapitre 4 par une remontée en température du MCP de  $0,05^\circ\text{C}$  par rapport à la température minimale mesurée sur la période d'induction. Si l'on suppose le cristalliseur comme étant adiabatique sur la période d'induction et le MCP parfaitement agité, l'énergie dégagée par la cristallisation d'une portion  $\alpha_{\text{crit}}$  du MCP surfondu a permis de réchauffer l'ensemble du volume de MCP de  $0,05^\circ\text{C}$ . De plus, la capacité calorifique du solide formé est assimilée à celle du liquide (erreur faible car  $\alpha_{\text{crit}} \ll 1$ ). L'équilibre thermique du MCP donne alors :

$$\alpha_{\text{crit}} = \frac{\Delta T_d \cdot C_{p,\text{liq}}}{\Delta H_F} \approx 5 \cdot 10^{-4} \quad (5-2)$$

Avec  $\Delta T_d = 0,05^\circ\text{C}$  le seuil de détection choisi,  $C_{p,\text{liq}} = 2,7 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  la capacité calorifique massique liquide du Xylitol, supposée indépendante de la température, et  $\Delta H_F = 238 \text{ J.g}^{-1}$  son enthalpie de fusion. Selon l'équation (5-2),  $0,05\%$  du volume de Xylitol a cristallisé à la fin de la période d'induction.

Cependant, l'ensemencement des cristalliseurs étudiés au Chapitre 4 a été réalisé sans attendre la stabilisation thermique et la fin du refroidissement. Il n'est en réalité pas possible de supposer le cristalliseur adiabatique sur la période d'induction. En effet, les variations de température dues à la fin du refroidissement sont du même ordre de grandeur que le seuil de détection  $\Delta T_d$ . **Il est alors nécessaire de corriger le calcul de  $\alpha_{\text{crit}}$  développé ci-dessus.**

Pour corriger  $\alpha_{crit}$ , le refroidissement de chaque thermocouple a été prolongé par un modèle de la forme (5-3) :

$$T_{prol}(t) = p_1 + p_2 \cdot \exp(-p_3 \cdot t) \quad (5-3)$$

Avec  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$  des constantes expérimentales.

Ce modèle a été calibré pour chaque thermocouple sur l'ensemble de la rampe de refroidissement jusqu'à l'ensemencement. Ainsi, il est possible de prolonger le refroidissement qu'aurait vu le thermocouple si la cristallisation n'avait pas débuté.

Dans ce cas, la valeur de  $\Delta T_{d,corr}$  à considérer pour évaluer la fraction cristallisée à l'issue du temps d'induction par l'équation de bilan (5-2) correspond à l'écart entre le prolongement du refroidissement et la température réellement mesurée au temps d'induction. La Figure 5-1 représente le signal du thermocouple I2, placé au cœur du MCP dans le cristalliseur avec agitation par bullage, ainsi que le modèle de prolongement du refroidissement en rouge. Au temps d'induction, le seuil de détection « corrigé » est alors bien plus important.

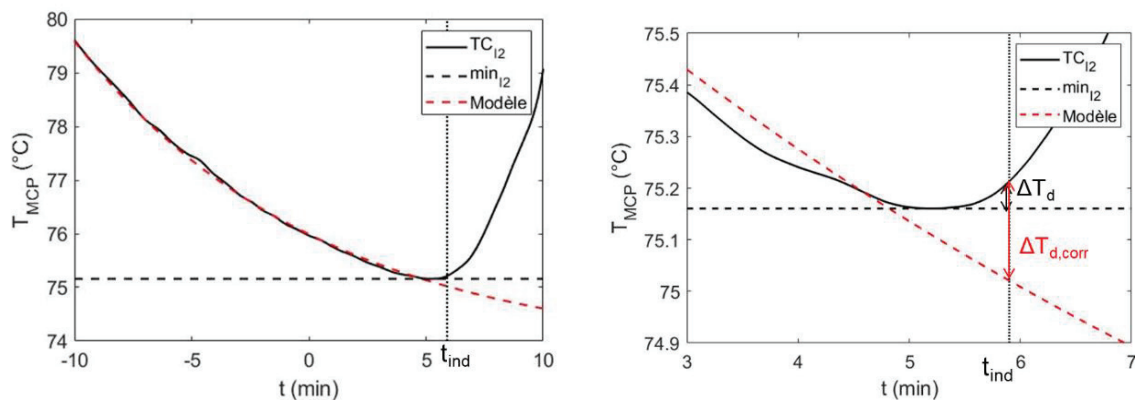


Figure 5-1 : Méthode d'évaluation du seuil de détection  $\Delta T_d$  par prolongement de la rampe de refroidissement (à gauche) et zoom sur la période d'induction (à droite). La correction est représentée en rouge par rapport à la méthode adiabatique en noir

Cette correction a été réalisée pour l'ensemble des thermocouples des deux cristalliseurs présentés au Chapitre 4. A noter que les signaux donnant des seuils  $\Delta T_d$  négatifs ont été supprimés de la suite du traitement. Les valeurs de seuil obtenues ont ensuite été réinjectées dans l'équation (5-2) pour recalculer les  $\alpha_{crit}$ . Pour le cristalliseur avec agitation par bullage, neuf  $\alpha_{crit}$  différents ont donc été calculés pour chaque essai (un taux critique par thermocouple). La valeur de  $\alpha_{crit}$  utilisée pour la suite de ce Chapitre correspond à la moyenne de ces neuf valeurs.

La Figure 5-2 représente ce taux corrigé pour chaque essai dans les deux cristalliseurs étudiés.

Les taux critiques ainsi obtenus sont plutôt dispersés. Toutefois, la plupart des valeurs obtenues sont supérieures au seuil calculé avec l'hypothèse adiabatique sans correction. Le seuil de détection est généralement plus faible pour l'agitation mécanique, avec des taux autour de 0,2%. Pour l'agitation par bullage, il semble que le seuil de détection augmente avec le débit de bullage, probablement à cause des pertes thermiques liées à la circulation d'azote.

Cette correction du « seuil de détection » sera appliquée à l'ensemble de ce Chapitre. A noter qu'il eut été possible d'appliquer cette correction dès le calcul des temps d'induction au Chapitre 4 et de fixer

un seuil de détection de 0,05°C par rapport au prolongement du refroidissement. Toutefois, une telle correction n’affecte que très peu les résultats présentés au Chapitre 4 et aurait complexifié inutilement le propos. De plus, cette correction n’a été proposée qu’a posteriori des calculs de temps d’induction.

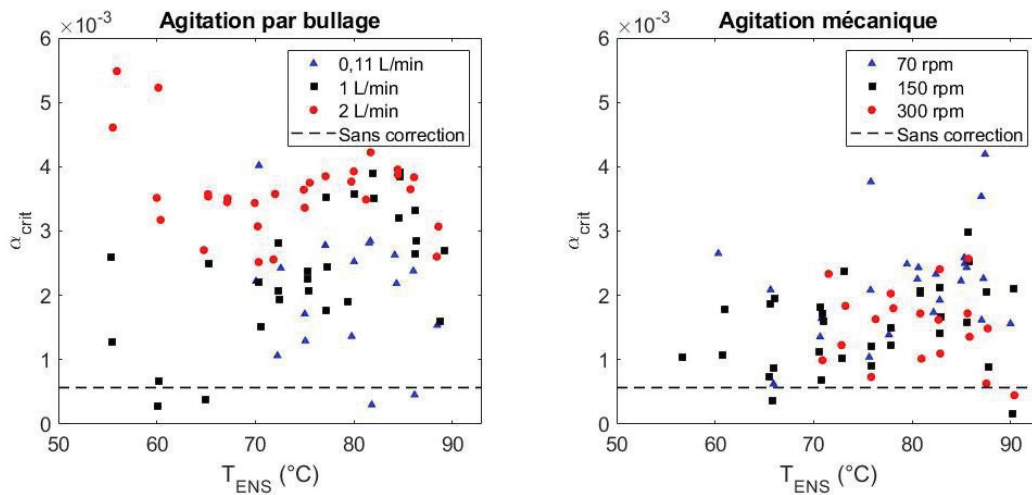


Figure 5-2 : Taux de transformation critique obtenus après correction pour chaque essai dans les 2 cristallisoirs en fonction de la température d’ensemencement et de la puissance d’agitation

Enfin, il convient de noter que l’hypothèse isotherme permettant d’aboutir à l’équation (5-1) a été conservée. Comme expliqué au Chapitre 4, les variations de températures dues à la fin du refroidissement et au seuil de détection ont été considérées comme des incertitudes de mesures sur la température d’ensemencement  $T_{ENS}$ , correspondant à la température moyenne observée pendant la période d’induction.

### 1.1.3 Taux de croissance

Le taux de croissance cristalline en milieu fondu dépend principalement de la température. Comme expliqué au Chapitre 2, l’agitation a peu d’influence sur le taux de croissance en comparaison aux mécanismes de nucléation. Comme proposé par Tanner et al. [147], **l’influence de l’agitation sur le taux de croissance a été négligée** pour la suite de ce Chapitre. Il est alors possible d’utiliser le modèle de taux de croissance du Xylitol en milieu stagnant proposé par Zhang et al. [52].

Cependant, leur modèle a été calibré à partir de leurs propres mesures de viscosité et d’enthalpie de fusion. Il a donc été nécessaire de recalibrer le modèle de taux de croissance sur les valeurs expérimentales de Zhang et al. [52] en utilisant la caractérisation du Xylitol présentée au Chapitre 3. Pour rappel, le modèle proposé par Zhang et al. [52] est de la forme (5-4) :

$$G(T) = \frac{2k_B T}{\pi \eta(T)} C_1 \exp\left(\frac{C_2}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T}{N_A k_B T T_F}\right)\right] \quad (5-4)$$

Avec  $C_1$  et  $C_2$  des constantes à ajuster expérimentalement,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $\eta$  la viscosité du Xylitol,  $\Delta T$  le degré de surfusion et  $\Delta H_m$  l’enthalpie de fusion molaire du Xylitol. Ce modèle est détaillé au Chapitre 2.

La Figure 5-3 représente les valeurs expérimentales de taux de croissance de Zhang et al. [52] ainsi que le modèle recalibré à partir du modèle de viscosité, équation (3-1), et de l’enthalpie de fusion du Xylitol mesurée au Chapitre 3 (238 J.g<sup>-1</sup>, soit 36,2 kJ.mol<sup>-1</sup>).

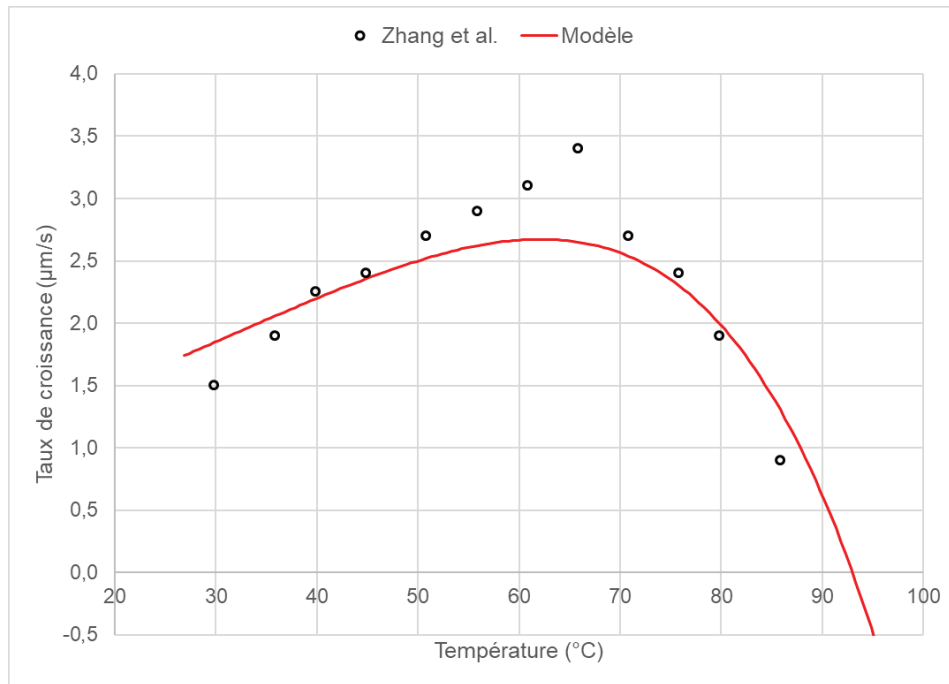


Figure 5-3 : Modèle du taux de croissance recalibré sur les valeurs expérimentales de Zhang et al. [52].  $R^2 = 0.9866$

Les coefficients obtenus sont  $C_1 = 8,7 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2}$  et  $C_2 = 8,4 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$  ( $C_2$  est bien en  $\text{K}^{-1}$ , la Figure 5-3 est représentée en  $^{\circ}\text{C}$  afin de faciliter la lecture).

## 1.2 Calcul des taux de nucléation expérimentaux

### 1.2.1 Calcul et incertitudes

Une fois que l'on connaît le taux de croissance  $G$  et le taux critique de détection  $\alpha_{\text{crit}}$ , il est possible de calculer le taux de nucléation secondaire pour chaque essai à partir de l'équation (5-1). La température utilisée dans le calcul de  $G$ , supposée constante sur la période d'induction, est la température d'ensemencement  $T_{\text{ENS}}$ .

Au Chapitre 4, il avait été proposé de prendre en compte l'inhomogénéité du MCP comme une source d'incertitudes sur les temps d'induction en prenant l'écart type sur les neuf temps d'induction mesurés avec l'agitation par bullage. Cette méthode a également été utilisée pour déterminer une incertitude sur le taux de transformation critique. A partir de ces incertitudes, l'équation (5-1) permet de calculer **l'incertitude obtenue sur  $J_s$**  (5-5) :

$$\varepsilon_j = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot J_s \cdot \varepsilon_{\text{ind}}}{t_{\text{ind}}}\right)^2 + \left(\frac{J_s \cdot \varepsilon_{\alpha}}{\alpha_{\text{crit}}}\right)^2} \quad (5-5)$$

Avec  $\varepsilon_j$  l'erreur sur le taux de nucléation,  $\varepsilon_{\text{ind}}$  l'erreur sur les temps d'induction (correspondant à l'écart type  $\sigma_{\text{ind}}$  des différents temps d'induction présenté au Chapitre 4) et  $\varepsilon_{\alpha}$  l'erreur sur le taux de transformation critique. Pour avoir un intervalle de confiance à 95%, une erreur correspondant au double de  $\varepsilon_j$  a été appliquée.



A noter qu'il aurait normalement aussi fallu considérer les sources d'incertitudes sur  $G$  dans le calcul de  $\varepsilon_j$ . Cependant, l'erreur portée par  $\varepsilon_{ind}$  est largement dominante et suffit à mettre en évidence les incertitudes relativement élevées de la mesure.

Pour l'agitation par bullage, la plupart des essais à 0,11 L/min ont une incertitude finale  $\varepsilon_j$  supérieure à 100% de  $J_s$ . Cette incertitude élevée est probablement due à la moins bonne homogénéisation du MCP pour ce débit de bullage. Il a donc été décidé d'exclure ces essais de cette section.

Pour représenter la température d'ensemencement  $T_{ENS}$ , les incertitudes  $\varepsilon_T$  présentées au Chapitre 4 ont été utilisées.

### 1.2.2 Résultats

Le taux de nucléation secondaire  $J_s$  obtenu est représenté Figure 5-4 en fonction de la température d'ensemencement et de la puissance d'agitation pour chaque cristalliseur.

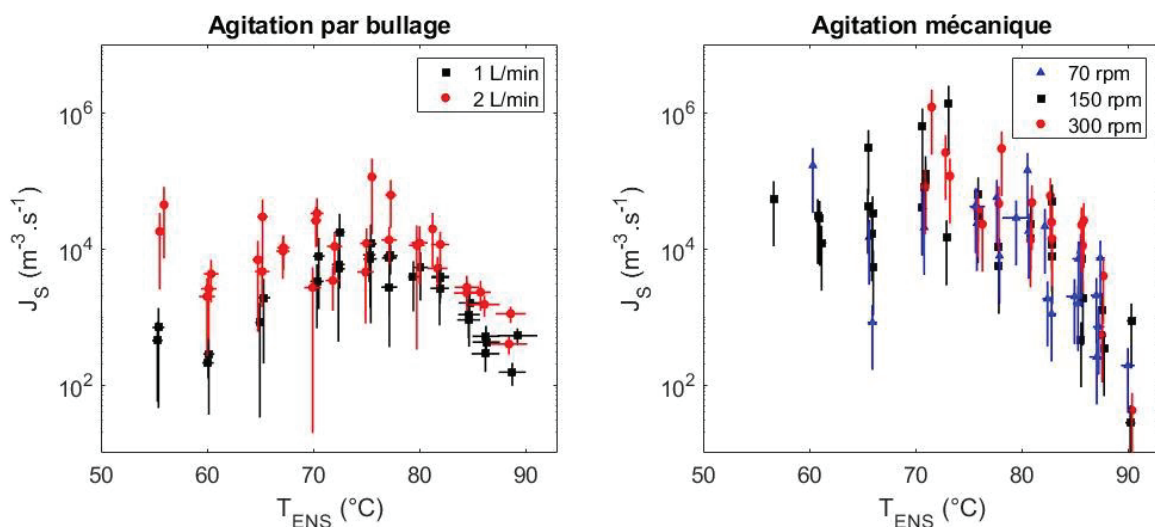


Figure 5-4 : Etude paramétrique du taux de nucléation secondaire pour les deux méthodes d'agitation

Les ordres de grandeurs obtenus, entre  $10^3$  et  $10^5 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  environ, montrent que l'on a bien une nucléation relativement intense dans les cristalliseurs étudiés. Pour l'agitation par bullage, un taux de nucléation de  $10^4 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  signifie qu'il se forme environ 240 nuclei par minute dans le cristalliseur.

Sur la Figure 5-4, pour les deux types d'agitation, le taux de nucléation est d'abord croissant avec le degré de surfusion, passe par un maximum autour de  $75^\circ\text{C}$  puis décroît. **Le taux de nucléation secondaire dépend donc fortement de la température**, avec une activation du mécanisme entre  $90$  et  $80^\circ\text{C}$  environ. On retrouve une estimation pour la température d'activation similaire à celle proposée suite à l'étude des temps d'induction au Chapitre 4. A l'inverse, comme pour le temps d'induction, la puissance d'agitation a peu d'influence sur le taux de nucléation.

Enfin, les taux de nucléation obtenus sont plus importants pour l'agitation mécanique que pour l'agitation par bullage. Ce résultat est cohérent avec les puissances d'agitation calculées au Chapitre 4. Cependant, pour un même cristalliseur, le taux de nucléation secondaire est relativement indépendant de la puissance d'agitation. Il est alors probable que cette différence sur les taux de nucléation secondaire soit due à un temps de mélange et de dispersion de la semence introduite plus courts pour l'agitation mécanique et éventuellement à une meilleure désagrégation de la semence par les pales de l'hélice, indépendamment des puissances d'agitation.

### 1.2.3 Discussion

La Figure 5-4 confirme que la nucléation secondaire est un mécanisme activé, dépendant principalement de la température d'ensemencement. La nucléation secondaire surfacique semble donc bien être le principal mécanisme responsable de la formation des nuclei, comme proposé au Chapitre 4.

Comme pour la nucléation primaire ou le taux de croissance cristalline, il est possible que la diminution du taux de nucléation secondaire surfacique pour les températures les plus faibles soit due à **l'influence de la viscosité**. Pour des viscosités élevées, la faible diffusion moléculaire empêche les molécules de se réorganiser pour former de nouveaux nuclei [74].

Cependant, les ordres de grandeurs obtenus pour la nucléation secondaire paraissent faibles en comparaison du nombre de particules introduites lors de l'ensemencement. En effet, l'étude granulométrique de la semence réalisée au Chapitre 3 permet de montrer que 20 mg de semence correspond à l'injection de plus de  $10^5$  particules fines, ce qui est bien supérieur aux 240 nuclei formés par minute dans le cristalliseur avec agitation par bullage selon la Figure 5-4. Il est donc impossible de négliger le nombre de nuclei injectés lors de l'ensemencement par rapport aux nombres de nuclei secondaires formés sur la période d'induction et il apparaît nécessaire de développer un modèle capable de prendre en compte **l'influence de la croissance de la semence injectée** pour étudier les temps d'induction.

## 1.3 Modélisation à partir des équations de la nucléation primaire

### 1.3.1 Taux de nucléation primaire en milieu fondu visqueux

Dans cette section, **un modèle de taux de nucléation primaire homogène** est utilisé pour représenter le taux de nucléation secondaire présenté Figure 5-4. Comme expliqué précédemment, aucun modèle simple pour le taux de nucléation secondaire surfacique en milieu fondu n'a été trouvé dans la littérature. A noter que le taux de nucléation secondaire a déjà été supposé constant sur la période d'induction pour écrire l'équation (5-1). Dans ce cas, les équations de la nucléation secondaire proposée par Mersmann [84] sont similaires aux équations de la nucléation primaire.

Pour la nucléation primaire en milieu fondu visqueux, si l'on combine les équations (2-6) et (2-7), présentées au Chapitre 2, Mullin [39] propose un modèle de la forme :

$$J_p(T) = \frac{A}{\eta(T)} \exp\left(\frac{-B}{T(T_F - T)^2}\right) \quad (5-6)$$

Avec  $J_p$  le taux de nucléation primaire, A et B des constantes expérimentales.

Enfin, le modèle de viscosité (3-1) présenté au Chapitre 3 a été utilisé pour modéliser  $\eta(T)$ .

### 1.3.2 Calibrage du modèle

Pour calibrer les constantes expérimentales A et B, l'équation (5-6) est réécrite sous forme d'une fonction linéaire pour le taux de nucléation secondaire  $J_s$  mesuré (5-7) :

$$Y(X) = X \cdot \ln(A) - B \text{ avec } \begin{cases} Y(X) = X \cdot \ln(\eta \cdot J_S) \\ X = T(T_F - T)^2 \end{cases} \quad (5-7)$$

La Figure 5-5 représente les valeurs de Y calculées à partir des taux de nucléation de la Figure 5-4 pour chaque cristalliseur et puissance d'agitation. Sur la Figure 5-5, sont également représentés les modèles calibrés. A noter que les modèles pour l'agitation par bullage ont été calibrés pour l'ensemble des points tels que  $T_{ENS} > 65^\circ\text{C}$  afin de ne pas prendre en compte les basses températures d'ensemencement pour lesquelles il a été montré qu'il y avait probablement un changement de régime de bullage (voir Chapitre 4).

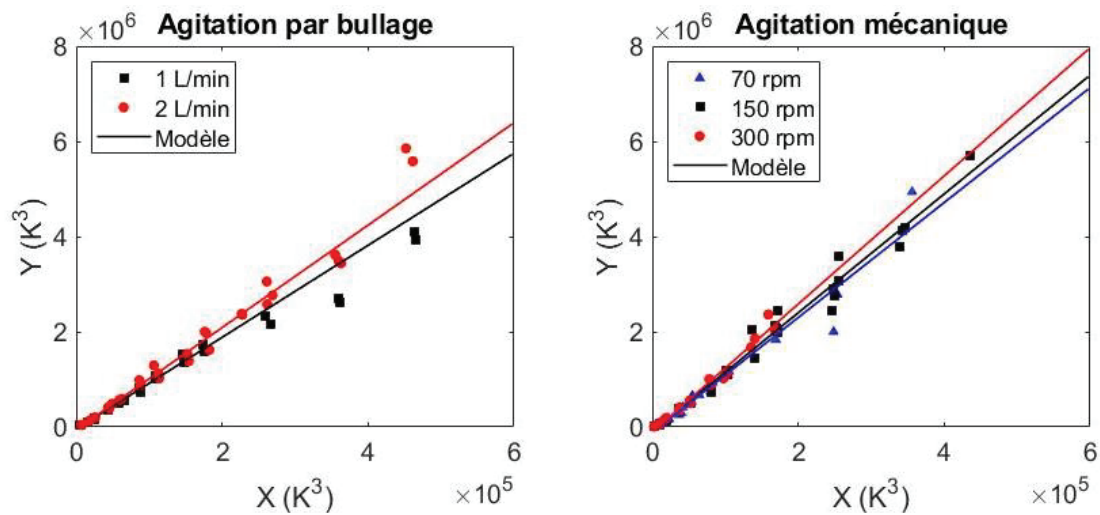


Figure 5-5 : Modélisation du taux de nucléation secondaire surfacique – calibrage des paramètres expérimentaux

Les valeurs obtenues pour les coefficients A et B ainsi que les coefficients de détermination  $R^2$  sont présentées Tableau 5-1.

La tendance linéaire obtenue pour les valeurs expérimentales de Y Figure 5-5 ainsi que les bons coefficients de détermination donnés Tableau 5-1 montrent que le modèle de nucléation en fonction de la surfusion proposé est cohérent.

Sur le Tableau 5-1, les coefficients B obtenus sont semblables pour les deux types d'agitation, avec des valeurs autour de  $5.10^4 \text{ K}^3$ . Cependant, pour chaque cristalliseur, B semble être légèrement croissant avec la puissance d'agitation. Pour les coefficients A obtenus, pour chaque cristalliseur, A est croissant avec la puissance d'agitation.

Tableau 5-1 : Paramètres expérimentaux calibrés pour chaque cristalliseur et chaque puissance d'agitation

	Intensité d'agitation	A ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-3}$ )	B ( $\text{K}^3$ )	$R^2$
Agitation par bullage	1 L/min	$1,57 \cdot 10^4$	$4,93 \cdot 10^4$	0,9917
	2 L/min	$4,71 \cdot 10^4$	$6,45 \cdot 10^4$	0,9801
Agitation mécanique	70 rpm	$1,76 \cdot 10^5$	$1,17 \cdot 10^4$	0,9518
	150 rpm	$2,63 \cdot 10^5$	$9,74 \cdot 10^4$	0,9810
	300 rpm	$6,99 \cdot 10^5$	$1,09 \cdot 10^5$	0,9775

Ces observations sont cohérentes avec les propositions de Mersmann [148] sur la nucléation secondaire surfacique. **Le coefficient A, représentant l'intensité du mécanisme, dépend davantage de l'agitation que le coefficient B, lié à la largeur de bande métastable.** Enfin, il semble qu'augmenter la puissance d'agitation permette bien de favoriser la nucléation, comme montré par l'étude de la vitesse de recalescence au Chapitre 3.

### 1.3.3 Comparaison aux valeurs expérimentales

A partir des coefficients A et B obtenus précédemment, il est possible de reconstruire un modèle pour  $J_s$  avec l'équation (5-8). La Figure 5-6 compare le modèle ainsi obtenu aux valeurs expérimentales du taux de nucléation secondaire  $J_s$  (déjà présentées Figure 5-4).

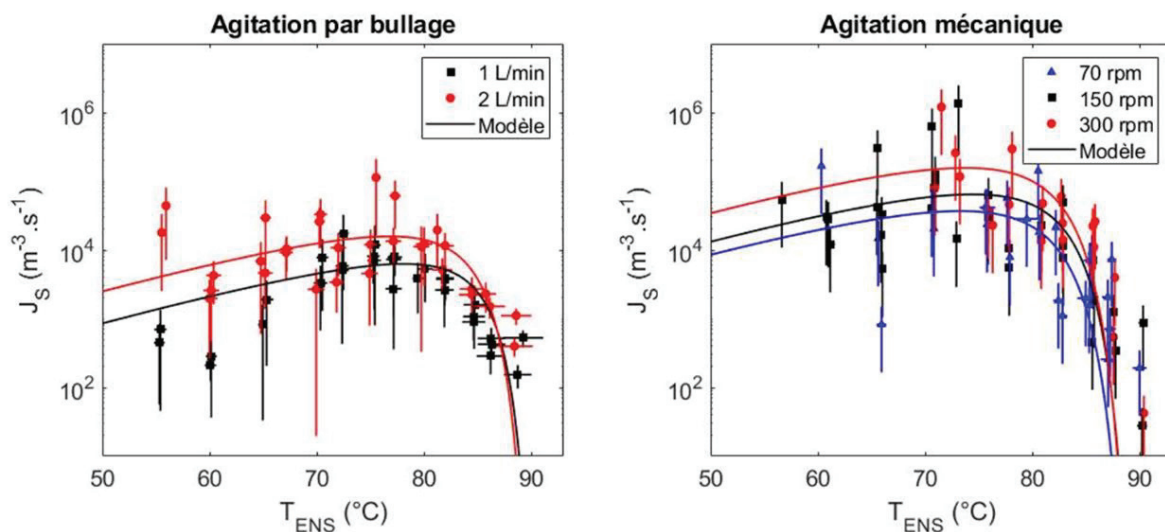


Figure 5-6 : Modélisation du taux de nucléation secondaire surfacique – comparaison aux valeurs expérimentales

Sur la Figure 5-6, le modèle obtenu permet de représenter correctement l'allure des résultats obtenus en utilisant l'équation (5-1). Le taux de nucléation secondaire surfacique modélisé est d'abord croissant lorsque la température du MCP diminue, avec une activation du mécanisme plus rapide que pour les points expérimentaux, entre 83 et 87°C. Le modèle passe ensuite par un maximum entre 75 et 80°C avant de décroître avec le degré de surfusion, à cause de l'influence de la viscosité qui augmente lorsque la température diminue.

Les **températures d'activation** obtenues sont très proches pour les deux cristallisoirs et les différentes puissances d'agitation, autour de **85°C**. Si cette valeur semble cohérente avec les observations précédentes, il est alors probable que cette approche surestime la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique. En effet, seule la nucléation secondaire surfacique est prise en compte par le modèle et il est possible qu'en dehors de la zone activée pour ce mécanisme, les autres mécanismes de nucléation secondaire, notamment par **désagrégation** de la semence injectée, ne soient pas négligeables.

Par ailleurs, le modèle proposé est ici basé sur des équations de nucléation primaire. De plus, ce modèle ne permet pas de prendre en compte l'influence de la méthode d'ensemencement et devrait être recalibré pour chaque protocole d'ensemencement étudié. Si ce modèle donne des résultats cohérents et a permis d'introduire de nombreuses briques de modélisation utiles pour la suite, il reste néanmoins nécessaire de proposer un modèle adapté à la nucléation secondaire.

## 2 Proposition de modèle pour la nucléation secondaire

### 2.1 Modèle pour le taux de nucléation secondaire surfacique

Dans cette section, le **taux de nucléation secondaire surfacique** a été modélisé en adaptant les équations de Mersmann [84] à un milieu fondu de manière analogue à ce que propose Mullin [39] pour le taux de nucléation primaire.

Pour le terme pré-exponentiel, l'influence de la viscosité est supposé être identique à l'équation de nucléation primaire (5-6). De plus, l'effet de la « réaction en chaîne » de la nucléation secondaire surfacique a été modélisé en remplaçant le facteur pré-exponentiel  $A = K.S$  afin de faire apparaître  $S$  la surface cristalline en croissance disponible pour la nucléation secondaire, comme le propose Mersmann [84] avec l'équation (2-14) (voir Chapitre 2).

Pour le terme exponentiel, Mersmann [84] propose d'utiliser les équations de la croissance par germination bidimensionnelle. Dans ce cas, si l'on reprend les hypothèses et les équations détaillées par Mullin [39], on peut montrer que  $\Delta G^* \propto \Delta T^{-1}$  (voir Annexe A). On peut alors écrire :

$$J_s(T) = \frac{k_s \cdot S}{\eta(T)} \exp\left(\frac{-B_s}{T(T_F - T)}\right) \quad (5-8)$$

Avec  $k_s$  et  $B_s$  des constantes expérimentales et  $S$  la surface cristalline en croissance disponible pour la nucléation. Selon Mersmann [148],  $k_s$  est un coefficient cinétique représentant **l'intensité** du mécanisme et  $B_s$  est lié à **la limite de zone metastable**. De plus,  $k_s$  est supposé dépendre de l'agitation.

### 2.2 Adaptation des équations de Schneider

Cette section propose d'adapter les **équations de Schneider** à la nucléation secondaire surfacique. Cette approche s'inspire largement des travaux de Tanner et al. [96], [147] qui utilisent ces équations pour étudier la cristallisation des polymères soumis à un cisaillement. A noter que ces équations ont l'avantage d'être facilement adaptables à des simulations par éléments finis.

Par rapport aux équations de Schneider originelles, **l'ensemencement se traduit par des conditions initiales non nulles** puisque l'on injecte une portion de matière cristallisée. Cependant les autres hypothèses restent valides. Les nuclei sont supposés être sphériques, la variation volumique lors du changement de phase est négligée et la nucléation est supposée être uniforme dans le volume de MCP. De plus, les nouveaux nuclei formés par nucléation secondaire ont un rayon initial nul.

Si l'on considère des conditions initiales non nulles et uniquement de la nucléation secondaire surfacique  $J_s$ , la première fonction auxiliaire des équations de Schneider, correspondant à la fraction du volume cristallisé étendu, se réécrit (5-9) :

$$\varphi_0(t) = V_{SEM} + V_J = \frac{\sum_p n_{0,p} \frac{4}{3} \pi (G \cdot t + r_p)^3}{V_{tot}} + \frac{4\pi}{3} \int_0^t J_s(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 dt' \quad (5-9)$$

Avec  $V_{SEM}$  la fraction cristallisée étendue correspondant uniquement à la croissance de la semence injectée,  $V_J$  la fraction cristallisée étendue correspondant à la croissance des germes formés par

nucléation secondaire surfacique et  $V_{tot}$  le volume total de MCP considéré.  $n_{0,p}$  correspond au nombre de germes de la population  $p$  injectés lors de l'ensemencement et  $r_p$  représente leur rayon initial. Il est alors possible de considérer plusieurs populations de taille de particules.

A noter que la loi de Kolmogoroff, équation (2-20), reste valide avec ces hypothèses et que l'on a (5-10) :

$$\alpha = 1 - e^{-\varphi_0} \quad (5-10)$$

Avec  $\alpha$  la fraction réelle de volume cristallisé au cours du temps.

De plus, à  $t = 0$ , on a  $\varphi_0(0) = V_{SEM}(0)$  puisque les conditions initiales sont non nulles.

Pour construire les autres fonctions auxiliaires, l'équation (5-9) est dérivée étape par étape. On trouve alors les fonctions suivantes :

$$\varphi_1(t) = S_{SEM} + S_J = \frac{\sum_p n_{0,p} 4\pi (G \cdot t + r_p)^2}{V_{tot}} + 4\pi \int_0^t J_S(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^2 dt' \quad (5-11)$$

$$\varphi_2(t) = 8\pi R_{SEM} + 8\pi R_J = \frac{\sum_p n_{0,p} 8\pi (G \cdot t + r_p)}{V_{tot}} + 8\pi \int_0^t J_S(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right] dt' \quad (5-12)$$

$$\varphi_3(t) = 8\pi N_{SEM} + 8\pi N_J = \frac{\sum_p 8\pi n_{0,p}}{V_{tot}} + 8\pi \int_0^t J_S(t') dt' \quad (5-13)$$

On retrouve bien l'équation (2-23) :  $\dot{\varphi}_{i-1}(t) = G(t) \cdot \varphi_i(t)$  pour  $i = 1, 2, 3$ .

Enfin, si l'on utilise la formulation du taux de nucléation secondaire surfacique en milieu fondu proposée équation (5-8), on peut écrire :

$$\dot{\varphi}_3 = 8\pi j_S = 8\pi \frac{k_S \cdot S}{\eta(T)} \exp\left(\frac{-B_S}{T(T_F - T)}\right) \quad (5-14)$$

Avec  $S$  la surface réelle cristallisée. Au Chapitre 2, il a été montré que  $S(t) = \varphi_1(t)(1 - \alpha(t))$ . On peut donc réécrire l'équation (5-14) sous la forme (5-15) :

$$\dot{\varphi}_3 = 8\pi \cdot V_{tot} \cdot j_S(T) \cdot e^{-\varphi_0} \cdot \varphi_1 = F(t, T, \varphi_0, \varphi_1) \quad (5-15)$$

En posant  $j_S(T) = \frac{k_S}{\eta(T)} \exp\left(\frac{-B_S}{T(T_F - T)}\right)$  le taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface des cristaux disponibles pour la nucléation secondaire.  $\dot{\varphi}_3(t)$  s'écrit alors comme une fonction de la température, du temps et des fonctions auxiliaires précédentes.

Pour résoudre le système d'équations obtenu, il reste à proposer une modélisation de la température. Pour l'instant, aucune hypothèse n'a été faite sur les transferts thermiques du MCP avec l'extérieur. Les équations ci-dessus sont donc relativement générales. En section 2.3, le système sera résolu à la main en supposant une température constante. L'hypothèse isotherme est notamment adaptée pour l'étude des temps d'induction. Pour l'étude de la vitesse de recalescence, en section 3, la recalescence sera supposée adiabatique et les solutions du système différentiel seront approchées numériquement.

### 2.3 Application à la modélisation de la période d'induction

Pour l'application aux **temps d'induction** mesurés au Chapitre 4, il est possible de supposer que la température du MCP est constante au cours de la période d'induction. On a alors une **cristallisation isotherme** correspondant à un des cas limites proposés par Thonon et al. [94] dans leurs travaux.

Le modèle ainsi obtenu n'est alors valide que pour la période d'induction. Dans ce cas, on a également  $\alpha \ll 1$ , ce qui permet d'écrire l'équation (5-16) :

$$\dot{\varphi}_3 = 8\pi \cdot V_{\text{tot}} \cdot j_S \cdot \varphi_1 = F(t, \varphi_1) \quad (5-16)$$

Et, si l'on intègre l'équation (5-16) :

$$\varphi_3 - \frac{\sum_p 8\pi n_{0,p}}{V_{\text{tot}}} = 8\pi \cdot V_{\text{tot}} \cdot j_S \cdot \frac{\varphi_0 - V_{\text{SEM}}(0)}{G} \quad (5-17)$$

Qui, si on utilise l'équation (2-23) (voir Chapitre 2), peut se réécrire sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre et de degré 3 pour  $\varphi_0$  (5-18) :

$$\ddot{\varphi}_0 - k^3 \left( \varphi_0 - V_{\text{SEM}}(0) + \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_S \cdot V_{\text{tot}}^2} \right) = 0 \quad (5-18)$$

Avec  $k(T) = \sqrt[3]{8\pi \cdot V_{\text{tot}} \cdot j_S(T) \cdot G(T)^2}$  une constante de temps en  $s^{-1}$  dépendante de la température.

L'Annexe B détaille la résolution de cette équation différentielle, qui a pour solution (5-19) :

$$\varphi_0(t) = V_{\text{SEM}}(0) - \frac{n_0 \cdot G}{j_S \cdot V_{\text{tot}}^2} + V_1 \cdot e^{kt} + V_2 \cdot e^{-\frac{k \cdot t}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k \cdot t\right) + V_3 \cdot e^{-\frac{k \cdot t}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k \cdot t\right) \quad (5-19)$$

Avec  $V_1, V_2$  et  $V_3$  des constantes dépendant des conditions initiales :

$$V_1 = \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_S \cdot V_{\text{tot}}^2} + \frac{G \cdot S_{\text{SEM}}(0)}{k} + \frac{8\pi \cdot G^2 \cdot R_{\text{SEM}}(0)}{k^2} \quad (5-20)$$



$$V_2 = \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_s \cdot V_{tot}^2} - V_1 \quad (5-21)$$

$$V_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{G \cdot S_{SEM}(0)}{k} - \frac{8\pi \cdot G^2 \cdot R_{SEM}(0)}{k^2} \right) \quad (5-22)$$

Dans l'équation (5-19), c'est le terme exponentiel  $V_1 \cdot e^{k \cdot t}$  qui porte la réaction en chaîne et la formation massive de nuclei par nucléation secondaire surfacique. Cette fonction  $\varphi_0$  peut maintenant être utilisée pour étudier les cinétiques de cristallisation lors de la période d'induction.

## 2.4 Etude de la sensibilité du modèle et application aux temps d'induction

### 2.4.1 Influence du taux de nucléation

Dans un premier temps, le modèle de cinétique de cristallisation proposé par l'équation (5-19) est étudié en considérant une température constante de 75°C pour un volume de MCP  $V_{tot} = 400$  mL, correspondant au cristallisateur avec agitation par bullage. De plus, les populations de taille de particules identifiées au Chapitre 3 lors de l'étude granulométrique ont été utilisées pour calculer les conditions initiales. Ainsi, **les 20 mg de semence injectés sont composés de quelques grosses particules de rayon 75 µm et de nombreuses particules fines de rayon 0,48 µm**. Les conditions initiales sont alors calculées à partir des équations (3-2) et (3-3) (voir Chapitre 3), relatives à la distribution de ces 2 populations de particules.

La Figure 5-7 présente le taux de transformation  $\alpha$  calculé à partir des équations (5-10) et (5-19) pour les conditions initiales détaillées ci-dessus et différentes valeurs du taux de nucléation surfacique par unité de surface  $j_s$  (en  $m^{-5} \cdot s^{-1}$ ), choisies autour des valeurs calibrées finalement obtenues. Le taux de transformation  $\alpha_{SEM}$ , porté uniquement par la croissance de la semence, est également représenté.

Sur la Figure 5-7, le taux de transformation  $\alpha$  démarre à une valeur très proche de 0 car les 20 mg de semence sont négligeables en comparaison du volume totale de MCP de 400 mL. Au bout de quelques minutes seulement, la cristallisation isotherme est terminée et  $\alpha = 1$ . On remarque que **la croissance de la semence n'est pas négligeable et contribue de façon importante à la cinétique de cristallisation**. Si l'on ajoute de la nucléation secondaire surfacique, la cinétique de cristallisation augmente progressivement avec le taux de nucléation secondaire surfacique. Lorsque la nucléation secondaire est suffisamment importante, on observe un temps de latence, puis le taux de transformation augmente brutalement. Ces cinétiques sont cohérentes avec les observations des cristallisations complètes réalisées au Chapitre 4, comportant un temps d'induction suivi d'une recalescence très rapide. Si les résultats du modèle paraissent logiques, le modèle proposé n'est théoriquement valide que pour des  $\alpha \ll 1$ .

Pour le zoom sur la période d'induction, la valeur de  $\alpha_{crit}$  corrigée (voir section 1.1.2) est également tracée pour un essai avec une agitation à 1 L/min et un ensemencement à 75°C. Ce taux de transformation critique correspond alors à un temps d'induction de **seulement 0,8 minute** environ, ce qui est bien plus faible que les valeurs expérimentales obtenues au Chapitre 4. De plus, pendant la période d'induction, la nucléation secondaire surfacique est complètement négligeable devant la croissance de la semence injectée.

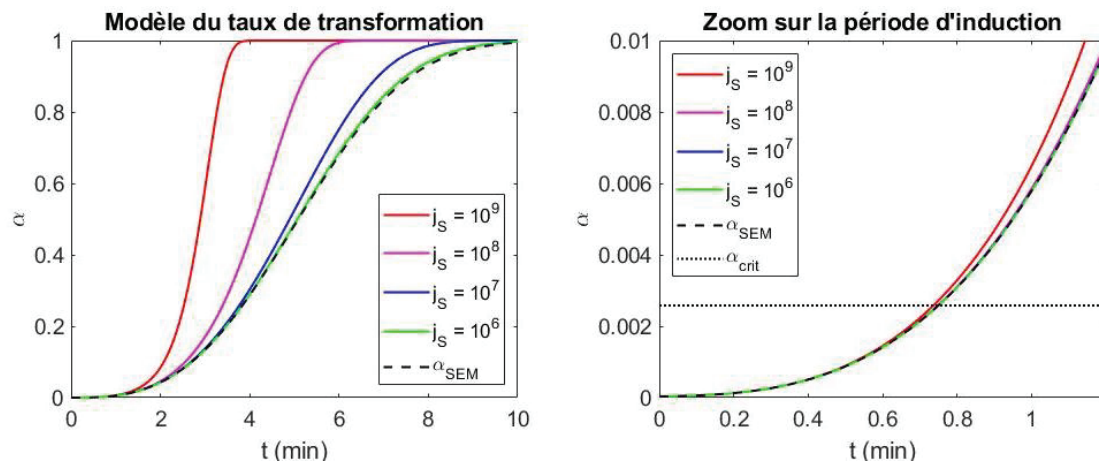


Figure 5-7 : Etude de sensibilité du modèle de taux de transformation en fonction de différentes valeurs du taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface  $j_s$  en  $m^{-5}.s^{-1}$ . Semence composée des « grosses » et des « fines » particules. A droite, zoom sur la période d'induction

Selon les résultats de la Figure 5-7, **les temps d'induction sont essentiellement le résultat de la croissance de la semence injectée** et il est nécessaire d'attendre davantage pour observer la nucléation secondaire surfacique. Lors de l'étude des recalcrescences dans le cristalliseur avec agitation par bullage au Chapitre 4, il a été montré expérimentalement qu'à la fin de la période d'induction, la semence n'était probablement pas négligeable par rapport aux nouveaux nuclei créés par nucléation secondaire. Dans ce cas, la démarche proposée en section 1 est incomplète et il est effectivement nécessaire de prendre en compte la croissance de la semence injectée pour étudier les temps d'induction.

Cependant, il est également probable que les mesures de granulométrie réalisées sur une poudre sèche ne permettent pas de correctement représenter les conditions initiales du modèle. En effet, la poudre déposée à la surface libre du MCP peut avoir tendance à s'agglomérer. De plus, l'état initial du modèle correspond à une semence déjà parfaitement dispersée dans le volume de MCP. En réalité, il est probable que les temps d'induction mesurés intègrent un temps de mélange, nécessaire à la dispersion des particules de la semence. Il est alors probable que l'on connaisse mal les conditions initiales du modèle, qui ont pourtant une influence importante sur les temps d'induction.

#### 2.4.2 Influence de la croissance de la semence sur le temps d'induction

Afin de mettre en avant la forte dépendance du modèle aux conditions initiales, notamment pour l'étude des temps d'induction, le modèle proposé a été étudié pour trois populations de particules de semence différentes, toujours pour un ensemencement de 20 mg. Le modèle « avec fines » reprend le modèle présenté précédemment et s'appuie sur l'étude granulométrique du Chapitre 3. La distribution granulométrique de la semence comprend donc les grosses (rayon moyen de 75  $\mu m$ ) et les fines (rayon de 0,48  $\mu m$ ) particules. Le modèle « sans fine » considère que les 20 mg de semence sont composés uniquement de grosses particules, de rayon 75  $\mu m$ . Enfin, un modèle a été proposé en considérant une unique population de particules, dont le rayon a été calibré à partir des temps d'induction expérimentaux.

Dans un premier temps, seule l'influence de la croissance de la semence sur les temps d'induction est étudiée. Il n'y a pas de nucléation secondaire. La Figure 5-8 représente alors les temps d'induction réellement mesurés dans le cristalliseur avec agitation par bullage (à 1 L/min) et les temps d'induction obtenus avec le modèle ci-dessus en ne considérant que la croissance de la semence. En pratique, les temps d'induction modélisés ont été calculés pour chaque essai en fonction de la valeur de  $\alpha_{crit}$  corrigée, puis un polynôme de degré 3 a été utilisé pour représenter les valeurs obtenues.

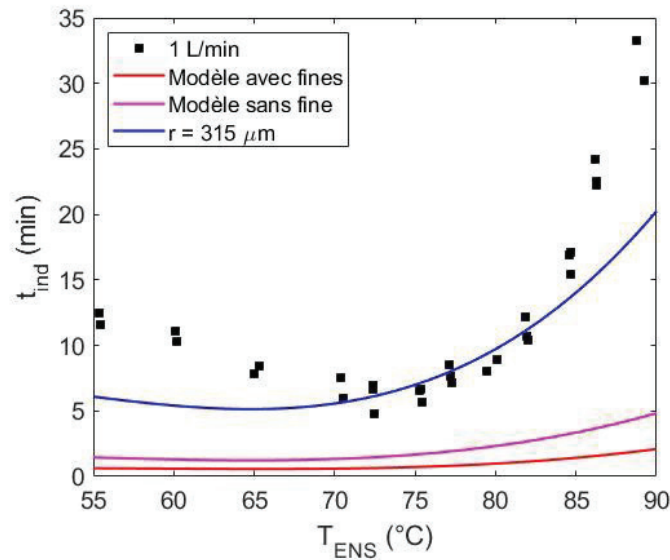


Figure 5-8 : Temps d'induction réels et modélisés uniquement par croissance de la semence injectée dans le cristalliseur avec agitation par bullage

Sur la Figure 5-8, pour les tailles de particules issues de l'étude granulométrique, on observe que les temps d'induction modélisés uniquement à partir de la croissance de la semence sont très faibles devant les temps d'induction réellement mesurés, quelle que soit la température d'ensemencement. Ce résultat confirme l'observation déjà faite à partir de la Figure 5-7 : **le modèle proposé est trop rapide et les mesures granulométriques ne permettent pas de correctement représenter les conditions initiales.**

Le modèle en bleu a été obtenu en calibrant le rayon des particules à partir des mesures de temps d'induction (en minimisant l'écart type relatif pour chaque point expérimental). Le rayon finalement obtenu, de **315  $\mu m$** , correspond à l'injection de seulement 102 particules. Le modèle, obtenu uniquement en considérant la croissance de la semence, permet de représenter plutôt correctement les temps d'induction mesurés. Cependant, il ne permet pas de modéliser l'augmentation du temps d'induction en dessous de 65°C (voir Chapitre 4).

Même si de **nombreux agglomérats** ont pu se former tout de suite après l'ensemencement (voir Chapitre 4), le rayon obtenu de 315  $\mu m$  semble plutôt élevé. En réalité, il est possible qu'une partie du temps d'induction mesuré serve à la dispersion de la semence injectée dans le volume de MCP. Dans ce cas, le rayon ici obtenu est probablement une surestimation de la taille des agglomérats réellement formés.

Par ailleurs, ce rayon a été calibré en considérant uniquement la croissance de la semence. Il est également possible que les agglomérats formés soient encore plus gros et que la nucléation secondaire participe à la cinétique de cristallisation sur le temps d'induction. En effet, le temps d'induction modélisé à partir d'un unique rayon de 315  $\mu m$  ne permet pas de correctement représenter le temps d'induction expérimental pour les températures d'ensemencement les plus élevées. Dans ce cas, il aurait été possible de calibrer ce rayon en utilisant uniquement les températures d'ensemencement les plus élevées, correspondant à la zone non-activée pour la nucléation secondaire surfacique, et d'ajouter un terme de nucléation secondaire surfacique passée la température d'activation.

Dans tous les cas, **les temps d'induction sont fortement impactés par la croissance de la semence et dépendent des conditions initiales et du protocole d'ensemencement.** Ces conclusions rejoignent les observations expérimentales du Chapitre 4 en faisant varier la méthode d'ensemencement. Le manque

de compréhension sur la méthode d'ensemencement mise en œuvre, notamment par rapport aux temps caractéristiques nécessaires à la bonne **dispersion** et **désagrégation** de la semence et aux phénomènes d'**agglomération** de la poudre injectée, rend alors impossible une modélisation satisfaisante des temps d'induction. Ce problème, que l'on retrouvera également en section 3.3 lors de l'étude des temps caractéristiques de la recalescence, sera discuté plus en détail en section 3.4.

### 2.4.3 Influence de la taille des particules de la semence sur les cinétiques de cristallisation isotherme

Pour les 3 types de semence présentés précédemment, la Figure 5-9 représente l'évolution du taux de cristallisation avec (noté  $\alpha$ ) ou sans nucléation secondaire surfacique (noté  $\alpha_{SEM}$ ) pour une température d'ensemencement de 75°C. Le taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface est arbitrairement fixé à  $10^8 \text{ m}^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$ . La courbe rouge, obtenue en considérant les particules fines, correspond alors à la courbe mauve de la Figure 5-7.  $\alpha^{g,f}$  correspond au taux de transformation en considérant à la fois les particules grosses et fines.  $\alpha^g$  correspond au taux de transformation en considérant uniquement les grosses particules. Enfin,  $\alpha^{315}$  correspond au taux de transformation en considérant une population de particules de rayon 315  $\mu\text{m}$ , rayon calibré à partir des temps d'induction.

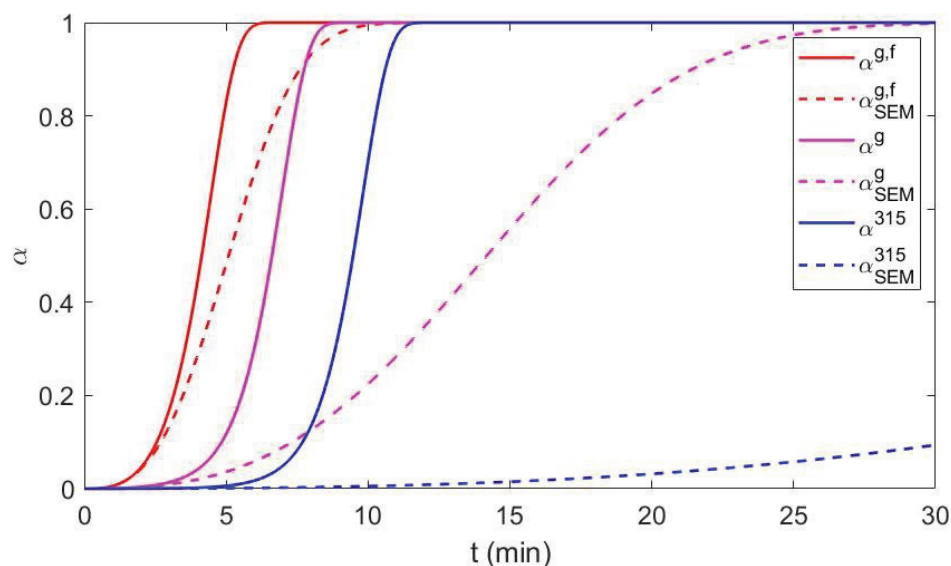


Figure 5-9 : Evolution du taux de cristallisation pour une transformation isotherme avec ou sans nucléation secondaire surfacique pour différentes conditions initiales. Expositant g,f : semence formée des « grosses » et des « fines » particules ; expositant g : semence formée uniquement de « grosses » particules ; expositant 315 : semence formée de particules de  $r = 315 \mu\text{m}$  ; pas d'indice : avec nucléation secondaire ; indice SEM : sans nucléation secondaire  
Température d'ensemencement : 75°C. Taux de nucléation secondaire :  $j_s = 10^8 \text{ m}^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$

Sur la Figure 5-9, on observe que pour les modèles sans nucléation secondaire (indice SEM), la cinétique de cristallisation est très dépendante du nombre de particules injectées. Ainsi, le rayon précédemment calibré à partir des temps d'induction aboutit à une cristallisation très lente, puisque seules les 102 particules injectées peuvent croître. A l'inverse, pour le modèle avec fines, le nombre très élevé de particules initialement injectées permet rapidement de cristalliser l'ensemble du volume de MCP.

**Pour les modèles intégrant de la nucléation secondaire surfacique, les conditions initiales influent uniquement sur le temps de latence plus ou moins long avant la phase de recalescence.** Une fois que le nombre de nuclei créés par nucléation secondaire est suffisamment grand par rapport au nombre de germes injectés, la cristallisation est rapide et ne dépend plus des conditions initiales.

Puisque les conditions initiales liées à la méthode d'ensemencement sont mal connues, il peut être intéressant d'étudier la vitesse de recalescence, qui, à l'inverse, est peu sensible aux conditions initiales.

### 3 Application à la modélisation des vitesses de recalescence

Dans cette section, les équations différentielles proposées en section 2.2 sont adaptées à l'étude des **vitesses de recalescence**. En particulier, la cristallisation sera supposée **adiabatique**. Ce cas correspond au 2<sup>ème</sup> cas limite identifié par Thonon et al. [94]. Dans une première partie, l'hypothèse d'une recalescence adiabatique pour les résultats expérimentaux obtenus avec l'agitation par bullage au Chapitre 4 sera défendue. Ensuite, la méthode de résolution du système d'équations différentielles obtenu avec cette hypothèse sera présentée. Puis, le modèle sera étudié en détail et comparé aux vitesses de recalescence mesurées au Chapitre 4 pour différents débits de bullage. Enfin, une correction du modèle sera proposée afin de modéliser correctement le temps de latence entre l'ensemencement et la recalescence.

#### 3.1 Hypothèse adiabatique

Pour modéliser la recalescence d'un MCP présentant des problèmes de surfusion mais ayant une vitesse de cristallisation élevée, plusieurs auteurs font **l'hypothèse d'une recalescence adiabatique** [91]–[93]. Uzan et al. [93] justifie cette hypothèse par le fait que cette étape de la cristallisation est très rapide par rapport aux vitesses de refroidissement. L'intégralité de l'énergie dégagée par le changement de phase est alors absorbée par le volume de MCP sous forme de chaleur sensible. Cette hypothèse est donc relativement commune dans la littérature. Toutefois, les auteurs travaillent en général avec des MCP ayant des taux de croissance élevés. Cette section propose de donner quelques ordres de grandeurs sur les pertes thermiques lors de la recalescence pour les cristallisations par bullage (à 1 L/min) étudiées au Chapitre 4 afin de justifier cette hypothèse.

Au Chapitre 4, la vitesse de recalescence est définie comme le maximum de la dérivée de la température du MCP. Le temps de recalescence  $t_{rec}$  correspond alors seulement à une partie de la recalescence. Pour les cristallisations avec un ensemencement à 75°C et un bullage de 1 L/min, cet intervalle de temps correspond aux 12 premières minutes de la cristallisation. Le MCP s'est réchauffé d'environ 9°C pendant cet intervalle de temps. Si l'on considère le Xylitol comme uniquement liquide, ces 9°C correspondent à une énergie totale absorbée par les 400 mL de MCP de **13 kJ**.

En comparaison, les pertes thermiques par échange avec l'azote déjà estimées au Chapitre 4 donne une perte totale sur 12 minutes de **0,8 kJ**, soit 6% de l'énergie absorbée par le MCP. Cependant, cette valeur est très probablement surestimée.

Il reste à estimer l'énergie absorbée par l'huile thermique pendant la recalescence. La Figure 5-10 représente l'écart de température sur l'huile silicone entre la sortie et l'entrée de la double-parois du cristallisateur étudié pour différents débits de bullage et une température d'ensemencement de 75°C. Le débit d'huile élevé (84 kg.h<sup>-1</sup>) induit un faible écart de température entre l'entrée et la sortie du bécher. Pendant la période d'induction, l'huile sort plus chaude de 0,5°C. Une fois la période d'induction terminée, la température de l'huile en sortie augmente lors de la cristallisation puisque la chaleur latente dégagée est en partie évacuée par le fluide caloporteur. Elle atteint ensuite un maximum à la fin de la période de recalescence avant de recommencer à décroître progressivement jusqu'à la fin de la cristallisation.

Si l'on considère une capacité calorifique de l'huile de 2000 J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>, l'écart de 0,5°C observé pendant la période d'induction se traduit par une énergie absorbée par l'huile de 1,4 kJ.min<sup>-1</sup>. Côté MCP, cet ordre de grandeur correspondrait à un refroidissement de -1°C.min<sup>-1</sup> pendant la période d'induction.

Bien que la période d'induction ne soit pas parfaitement isotherme, cet ordre de grandeur est très éloigné des refroidissements réels observés sur la Figure 5-1 (autour de  $-0,18^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). De plus, on remarque que l'huile est systématiquement plus chaude en sortie par rapport à l'entrée, même une fois la cristallisation terminée. A posteriori de l'étude, il a été identifié que le thermocouple en entrée du cristalliseur sous-estime systématiquement la température réelle d'entrée de  $0,5^{\circ}\text{C}$  environ.

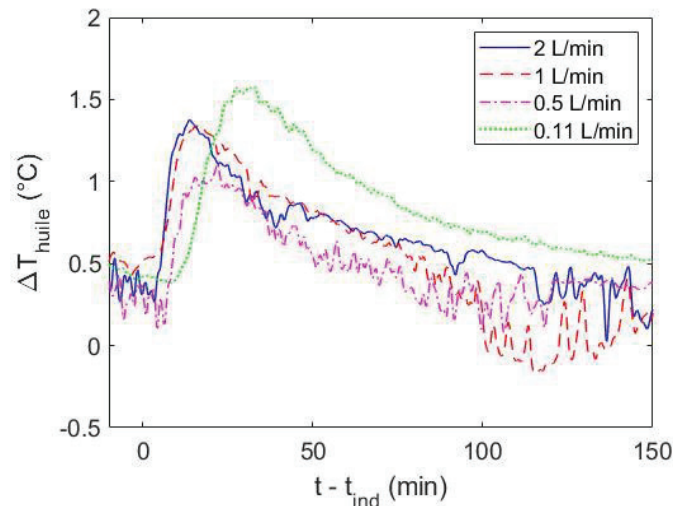


Figure 5-10 : Ecart de température sur l'huile silicone entre la sortie et l'entrée pour des décharges avec ensemencement à  $75^{\circ}\text{C}$  et pour différents débits de bullage

Pour proposer un ordre de grandeur sur la chaleur absorbée par l'huile pendant la période de recalescence, il a donc été décidé de corriger la température de l'huile en entrée de  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Dans ce cas, on trouve une énergie totale absorbée par l'huile pendant la recalescence de **1,1 kJ**, soit 8,5% de l'énergie absorbée par le MCP sur la même période de temps. Cet ordre de grandeur, s'il n'est pas négligeable, reste relativement faible et paraît suffisant pour valider l'hypothèse adiabatique.

Une fois la recalescence terminée, le cristalliseur ne peut évidemment plus être supposé adiabatique. Mais l'intensité de la recalescence est telle que la plupart de l'énergie dégagée par la cristallisation pendant la première partie de la recalescence est directement absorbée par le MCP. Les ordres de grandeurs obtenus précédemment montrent que l'énergie évacuée par l'huile et la circulation de gaz correspond environ à **14%** de l'énergie absorbée par le MCP pendant cette même période (soit environ 12% de l'énergie totale dégagée par la cristallisation). Il est alors envisageable de supposer la cristallisation adiabatique entre l'ensemencement et le temps de recalescence.

Pour la modélisation, cette hypothèse va se traduire par une remontée en température plus rapide par rapport à l'expérimental. En effet, pour les résultats expérimentaux, une partie de la chaleur dégagée par la cristallisation est évacuée à cause des pertes thermiques. Ainsi, le taux de transformation à  $t_{\text{rec}}$  sera également sous-estimé par le modèle en comparaison aux taux de transformations expérimentaux (d'environ 12%). On retrouve des ordres de grandeurs légèrement supérieurs à ceux proposés par Uzan et al. [93], probablement à cause de la faible vitesse de croissance cristalline du Xylitol.

### 3.2 Résolution et étude de sensibilité

#### 3.2.1 Méthode de résolution

Dans cette section, puisque l'on souhaite étudier la recalescence, il n'est plus possible de supposer la température constante et  $\alpha \ll 1$ . Toutefois la cristallisation peut être supposée adiabatique d'après la



section précédente. Afin de fermer le système d'équations présenté en section 2.2, il est alors possible de proposer une équation pour T basée sur un bilan thermique du volume de MCP entre t et t + dt :

$$\dot{\alpha} \cdot \Delta H_F \cdot dt = (\alpha \cdot C_{p,sol} + (1 - \alpha) \cdot C_{p,liq})(T(t + dt) - T(t)) \quad (5-23)$$

$\dot{\alpha} \cdot \Delta H_F \cdot dt$  correspond à l'énergie dégagée par la cristallisation à un instant t par unité de volume et cette énergie est intégralement absorbée par le volume de MCP, qui passe d'une température T(t) à T(t + dt). On peut ensuite réécrire l'équation (5-23) en utilisant l'équation (2-29) et l'équation (5-10) pour exprimer  $\dot{T}$  uniquement en fonction de la température et des fonctions auxiliaires  $\varphi_i$  :

$$\dot{T} = \frac{\Delta H_F \cdot G(T) \cdot \varphi_1 \cdot e^{-\varphi_0}}{(1 - e^{-\varphi_0}) \cdot C_{p,sol} + e^{-\varphi_0} \cdot C_{p,liq}} \quad (5-24)$$

Cette dernière équation permet de fermer un système d'équations différentielles basé sur les fonctions T,  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ . Les solutions de ce système sont approchées numériquement avec Matlab en utilisant la fonction ode45. Pour la résolution, le logiciel demande notamment de réécrire le système sous la forme d'un unique vecteur  $y = (T \ \varphi_0 \ \varphi_1 \ \varphi_2 \ \varphi_3)$  tel que (5-25) :

$$\dot{y} = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} T \\ \varphi_0 \\ \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta H_F \cdot G(T) \cdot \varphi_1 \cdot e^{-\varphi_0}}{(1 - e^{-\varphi_0}) \cdot C_{p,sol} + e^{-\varphi_0} \cdot C_{p,liq}} \\ G(T) \cdot \varphi_1 \\ G(T) \cdot \varphi_2 \\ G(T) \cdot \varphi_3 \\ 8\pi \cdot V_{tot} \cdot j_S(T) \cdot \varphi_1 \cdot e^{-\varphi_0} \end{pmatrix} \quad (5-25)$$

Il est intéressant de noter qu'il serait relativement aisé de supprimer l'hypothèse adiabatique si nécessaire puisqu'il suffit de remplacer la première équation par une ou plusieurs équations représentant les échanges thermiques avec le MCP.

### 3.2.2 Sensibilité du modèle à la nucléation secondaire surfacique

Le système d'équations a d'abord été résolu pour une température initiale de 75°C et en considérant les conditions initiales données par l'étude granulométrique, **intégrant les fines particules**. Différentes valeurs des paramètres  $k_s$  et  $B_s$  relatifs à la nucléation secondaire surfacique (voir équation (5-8)) ont été testées pour étudier la sensibilité du modèle à la nucléation secondaire. La Figure 5-11 représente l'évolution du nombre de nuclei étendu, du taux de cristallisation et de la température du MCP.

Sur la Figure 5-11, lorsque la nucléation secondaire est nulle ou non activée (respectivement  $k_s$  nul ou  $B_s$  très grand), le nombre de nuclei n'augmente pas au cours de la cristallisation. Ce cas limite correspond à une cristallisation portée uniquement par la croissance de la semence injectée. Lorsque  $B_s$  diminue, de nouveaux nuclei se forment tant que la température du MCP reste inférieure à la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique. Pour  $B_s = 0 \text{ K}^3$ , la nucléation secondaire surfacique est toujours activée et de nouveaux nuclei se forment même après que T ait atteint la température de fusion. Enfin, lorsque la nucléation est activée, le nombre de nuclei formés augmente avec  $k_s$ .



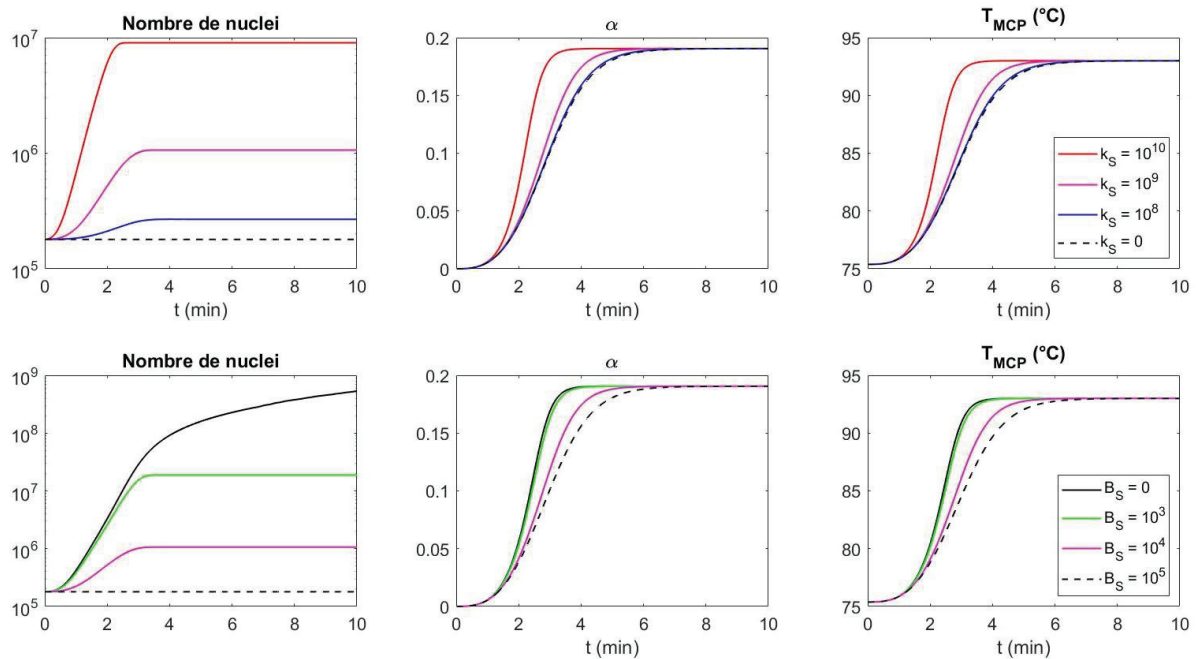


Figure 5-11 : Etude de sensibilité du modèle de cristallisation adiabatique en fonction des paramètres de nucléation secondaire surfacique. Pour les courbes du haut,  $B_s$  est fixé à  $10^4 \text{ K}^3$ . Pour les courbes du bas,  $k_s$  est fixé à  $10^9 \text{ Pa.m}^{-5}$

Pour l'évolution du taux de transformation  $\alpha$ , on retrouve des courbes similaires à celles obtenues Figure 5-7 et Figure 5-9 pour des cristallisations isothermes. Toutefois, dans le cas de la cristallisation adiabatique, la cristallisation s'arrête lorsqu'environ 19% du MCP a cristallisé. Le Xylitol est alors à sa température de fusion et n'est plus capable d'évacuer la chaleur libérée par la cristallisation, qui s'arrête. **Puisque cette étude a été faite pour des tailles de particules très fines, la croissance de la semence participe fortement à l'avancement de la cristallisation.** Toutefois, on observe que la cristallisation est plus rapide lorsque  $k_s$  augmente et lorsque  $B_s$  diminue.

Enfin, pour la température du MCP, la cristallisation démarre à  $75^\circ\text{C}$  et termine à  $93^\circ\text{C}$ , la température de fusion du MCP. La température suit des tendances très similaires à celles du taux de transformation. La croissance de la semence injectée est le mécanisme responsable de la plupart de la restitution de la chaleur latente. Cependant, la température augmente plus rapidement lorsque  $k_s$  augmente et  $B_s$  diminue. La recalescence est un phénomène très intense, précédé d'un temps de latence. Ces tendances sont cohérentes avec les observations du Chapitre 4. Toutefois, la recalescence, terminée en seulement 5 minutes environ, paraît rapide par rapport aux résultats expérimentaux.

Les tendances obtenues sont cohérentes. Pour des tailles de particules injectées très petites, la croissance de la semence injectée joue un rôle important sur la recalescence. Il semble une fois de plus qu'il ne soit **pas possible d'utiliser les mesures granulométriques de la poudre en voie sèche pour correctement représenter les conditions initiales du modèle.** Mais, comme observé Figure 5-9 pour des cristallisations isothermes, il est possible que ces conditions initiales aient peu d'influence sur les vitesses de recalescence.

### 3.2.3 Influence des conditions initiales et méthode de calibrage

Les conditions initiales ont une forte influence sur les cinétiques de cristallisation. Cette section propose d'étudier **la vitesse de recalescence**, telle que définie au Chapitre 4, d'analyser sa dépendance aux conditions initiales et d'étudier **la sensibilité du modèle aux tailles des particules injectées.**

Pour différentes tailles de particules injectées, les paramètres  $k_s$  et  $B_s$  liés au taux de nucléation secondaire ont été calibrés à partir des mesures de vitesses de recalescence pour 1 L/min réalisées au Chapitre 4. Pour rappel, la vitesse de recalescence correspond à la valeur maximale de la dérivée de la température pendant la phase de recalescence. Les modèles ainsi obtenus sont représentés sur la Figure 5-12. Pour chaque taille de particules injectées, le modèle avec les paramètres de nucléation secondaires calibrés est représenté en trait plein, tandis que le modèle en pointillés correspond à une cristallisation portée uniquement par la croissance de la semence injectée. L'indice « f » correspond aux populations intégrant les particules fines déjà utilisées pour construire la Figure 5-11. L'indice « g » correspond à une population uniquement composée des grosses particules identifiées lors de l'étude granulométrique. L'indice « 315 » correspond à la taille de particule obtenue à la section 2.4.2 par calibration sur les temps d'induction et en considérant uniquement la croissance de la semence injectée. Enfin, l'indice « opti » correspond à une taille de semence laissée libre, calibrée à partir des vitesses de recalescence en même temps que les paramètres de nucléation  $k_s$  et  $B_s$ .

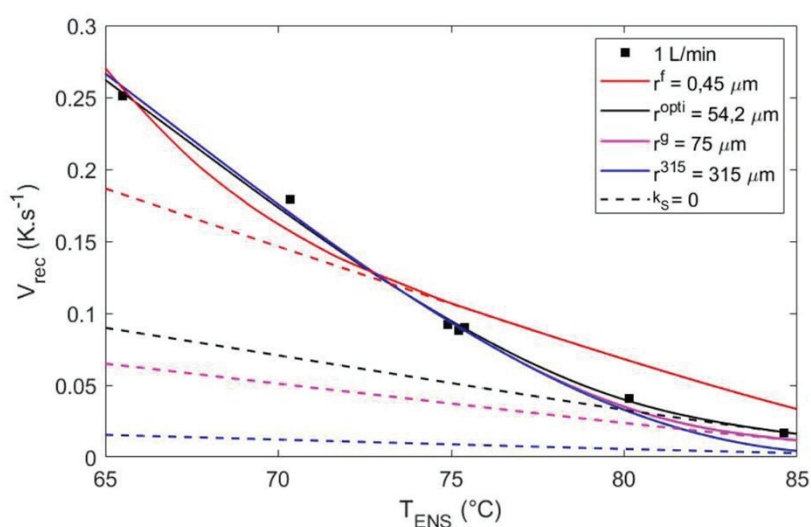


Figure 5-12 : Modélisation de la vitesse de recalescence pour différentes tailles de particules injectées lors de l'ensemencement et comparaison aux résultats expérimentaux

Sur la Figure 5-12, on observe que, pour chaque taille de particules, la vitesse de recalescence modélisée uniquement à partir de la croissance de la semence injectée correspond à une limite pour le modèle intégrant la nucléation **pour les températures d'ensemencement élevées**. Dans ce cas, **c'est la croissance de la poudre injectée qui permet la recalescence** et la nucléation secondaire surfacique est inactivée ou insuffisante. Le modèle n'est alors pas capable de correctement représenter les vitesses de recalescence mesurées qui sont dépendantes des conditions initiales utilisées. C'est notamment cette zone non-activée pour la nucléation secondaire surfacique qui a permis de calibrer  $r^{opti}$ . Avec cette taille de particules, le modèle représente correctement les vitesses de recalescence entre 80 et 85°C. Il est probable que des agglomérats de semence se forment, aboutissant à des tailles de particules plus élevées que la taille des particules fines mesurée par granulométrie. Le rayon calibré sur les vitesses de recalescence  $r^{opti}$  de **54 μm** semble être une taille moyenne plausible pour ces agglomérats.

A l'inverse, le modèle obtenu à partir de la seule croissance de la semence ne permet pas de représenter correctement les vitesses de recalescence mesurées pour des températures d'ensemencement entre 65 et 75°C. Dans ce cas, la nucléation secondaire surfacique est activée et permet une remontée rapide de la température. Quelles que soient les conditions initiales utilisées, le modèle est capable de correctement représenter la vitesse de recalescence mesurée (sauf pour la

population intégrant les particules fines). Dans cette zone, le modèle est très peu dépendant des conditions initiales utilisées.

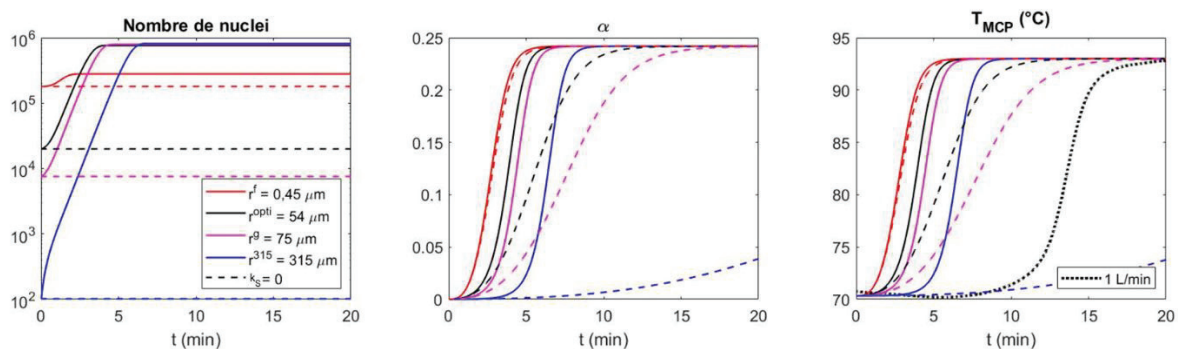
Le Tableau 5-2 donne les valeurs des paramètres  $k_s$  et  $B_s$  de la nucléation secondaire surfacique obtenus après calibration du modèle sur les vitesses de recalescence mesurées pour les différentes populations de particules injectées considérées.

**Tableau 5-2 : Paramètres de la nucléation secondaire surfacique obtenus après calibration du modèle sur les vitesses de recalescence mesurées dans le cristalliseur avec agitation par bullage à 1 L/min**

Population de particules étudiée	r moyen ( $\mu\text{m}$ )	$B_s$ ( $\text{K}^3$ )	$k_s$ ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-5}$ )
Fines + grosses	0,45 (fines) et 75	$9,0\cdot 10^4$	$1,7\cdot 10^{13}$
Taille calibrée sur $V_{\text{rec}}$	54	$3,2\cdot 10^4$	$3,0\cdot 10^{10}$
Grosses seules	75	$3,3\cdot 10^4$	$3,5\cdot 10^{10}$
Taille calibrée sur $t_{\text{ind}}$	315	$3,2\cdot 10^4$	$3,0\cdot 10^{10}$

Sauf pour la population de particules intégrant les fines, les valeurs des paramètres  $k_s$  et  $B_s$  obtenus dépendent très peu des conditions initiales. Cette observation permet de confirmer que **l'étude des vitesses de recalescence permet d'étudier le taux de nucléation secondaire surfacique indépendamment des conditions initiales**. Ainsi, la section 3.3 propose d'étudier le taux de nucléation secondaire et la modélisation de la vitesse de recalescence pour les différents débits de bullage utilisés au Chapitre 4.

Si le modèle permet de correctement représenter la vitesse de recalescence après calibration, la Figure 5-12 ne donne aucune information sur les autres aspects de la cinétique de cristallisation, notamment sur le temps d'induction. La Figure 5-13 et la Figure 5-14 représentent l'ensemble de la cristallisation adiabatique modélisée au cours du temps pour les différentes tailles de particules étudiées. La Figure 5-13 correspond à une température d'ensemencement inférieure à la température d'activation estimée en section 1.3 de la nucléation secondaire surfacique, de  $85^\circ\text{C}$ , tandis que la Figure 5-14 correspond à une cristallisation à la limite de la zone non activée. La température du MCP mesurée lors des essais expérimentaux réalisés au Chapitre 4 pour un bullage à 1 L/min est également représentée en pointillés pour comparaison.



**Figure 5-13 : Etude des modèles de cristallisation adiabatique obtenus pour différentes tailles de particules injectées lors de l'ensemencement pour la zone activée de la nucléation secondaire surfacique. Température d'ensemencement :  $70^\circ\text{C}$**

Sur la Figure 5-13, le nombre de nuclei étendu augmente fortement au cours de la cristallisation. La nucléation secondaire surfacique est bien activée. Toutefois, pour la population de particules intégrant les particules fines, cette augmentation est relativement peu importante en comparaison du nombre de particules initialement injectées. A l'inverse, pour les trois autres populations, le nombre final de

particules créés dépend peu des conditions initiales utilisées. Pour le taux de transformation et la température du MCP, la recalescence ne dépend pas des conditions initiales lorsque la nucléation secondaire est activée. Cependant, la taille des particules injectées a une influence importante sur les temps d'induction. Plus les particules injectées sont grosses, plus le nombre de particules injectées diminue (à masse de semence constante) et plus ce temps de latence avant la remontée en température augmente.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier la méthode d'ensemencement au Chapitre 4. Si la cinétique de cristallisation est d'abord dépendante de la température d'ensemencement, le temps d'induction dépend fortement de la méthode d'ensemencement et peu de l'intensité d'agitation et la vitesse de recalescence dépend de l'agitation mais peu de la méthode d'ensemencement. Le modèle de cristallisation adiabatique proposé a donc un comportement similaire aux observations expérimentales.

Cependant, comme observé en section 2.4 pour les cristallisations isothermes, **le modèle proposé est trop rapide et sous-estime fortement le temps d'induction, quelle que soit la taille de particules étudiée.** Cet aspect sera discuté plus en détail en section 3.4 et une correction du modèle sera proposée.

Sur la Figure 5-14, puisque la nucléation secondaire surfacique n'est pas ou peu activée, les modèles basés uniquement sur la croissance de la semence injectée et ceux intégrant un taux de nucléation secondaire sont confondus. Presque aucun nucleus supplémentaire ne se forme lors de la cristallisation. Dans ce cas, la recalescence dépend fortement des conditions initiales. Plus le nombre de particules injectées lors de l'ensemencement est élevé, plus la recalescence est intense. Comme pour la Figure 5-13, le modèle calibré sur les vitesses de recalescence, en noir, est trop rapide et sous-estime la période d'induction.

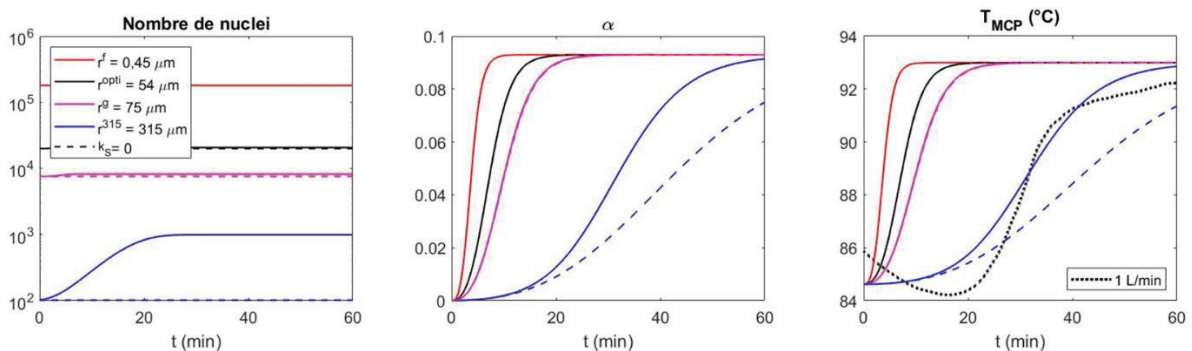


Figure 5-14 : Etude des modèles de cristallisation adiabatique obtenus pour différentes tailles de particules injectées lors de l'ensemencement pour la zone non-activée de la nucléation secondaire surfacique. Température d'ensemencement : 85°C

### 3.3 Etude des différents débits de bullage

#### 3.3.1 Application du modèle aux vitesses de recalescence mesurées

Il a été montré en section 3.2.3 qu'il est possible de calibrer la taille de la semence injectée sur les valeurs expérimentales de vitesses de recalescence obtenues au Chapitre 4 afin de modéliser la vitesse de recalescence et le taux de nucléation secondaire surfacique. Dans ce cas, la calibration des conditions initiales permet de modéliser les vitesses de recalescence dans la zone non-activée pour la nucléation secondaire surfacique et, dans la zone activée, le taux de nucléation secondaire surfacique et la vitesse de recalescence obtenus ne dépendent pas des conditions initiales utilisées. Il est alors

possible de proposer **une étude détaillée des vitesses de recalescence et des taux de nucléation**, même sans connaître de façon précise le nombre de particules injectées lors de l'ensemencement.

En ce sens, cette section propose d'appliquer la méthode utilisée en section 3.2.3 aux autres débits de bullage étudiés au Chapitre 4. Pour chaque débit de bullage, les valeurs expérimentales des vitesses de recalescence ont été utilisées pour calibrer à la fois les paramètres de nucléation  $k_s$  et  $B_s$  et le rayon  $r$  de la semence injectée. Les modèles ainsi obtenus et les valeurs expérimentales sont représentés Figure 5-15.

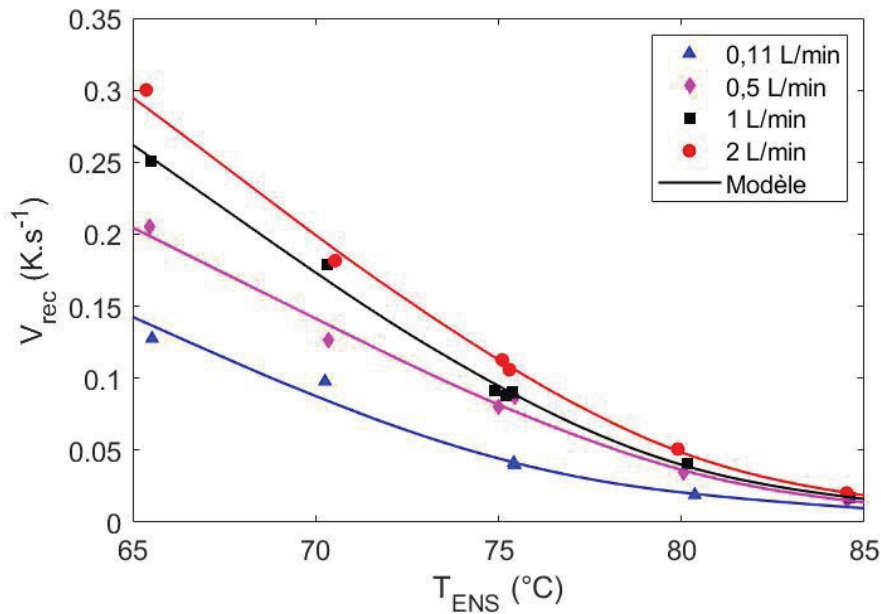


Figure 5-15 : Modélisation des vitesses de recalescence pour les différents débits de bullage étudiés

Sur la Figure 5-15, le modèle proposé permet de représenter correctement la vitesse de recalescence. Pour l'ensemble des débits de bullage, on observe une inflexion autour de 80°C, probablement à cause de l'activation de la nucléation secondaire surfacique, comme pour la Figure 5-12. Les différents paramètres obtenus après calibration du modèle sont donnés Tableau 5-3.

Le Tableau 5-3 montre que le rayon de la semence initialement injecté après calibration est croissant lorsque le débit de bullage diminue. Ce rayon calibré correspond à la taille moyenne des agglomérats formés après dispersion de la semence injectée afin de correctement représenter les vitesses de recalescence pour des températures d'ensemencement élevées. **Un débit de bullage plus important permet probablement la formation d'agglomérats plus petits en favorisant les mécanismes de désagrégation de la semence injectée.** Pour compléter le modèle proposé, il est alors important de prendre en compte ces phénomènes de dispersion et de désagrégation de la semence injectée.

Tableau 5-3 : Paramètres obtenus après calibration du modèle sur les vitesses de recalescence mesurées dans le cristalliseur pour les différents débits de bullage étudiés

Débit de bullage	r moyen (µm)	$B_s$ (K <sup>3</sup> )	$k_s$ (Pa.m <sup>-5</sup> )
0,11 L/min	90	$4,4 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^{10}$
0,5 L/min	64	$2,6 \cdot 10^4$	$6,9 \cdot 10^9$
1 L/min	54	$3,2 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^{10}$
2 L/min	47	$2,9 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{10}$

Concernant les paramètres de la nucléation secondaire surfacique, les valeurs obtenues pour  $B_s$  semblent relativement indépendantes du débit de bullage utilisé et varient légèrement autour de  $3,3 \cdot 10^4 \text{ K}^3$ . Il eut été possible de fixer une unique valeur de  $B_s$  pour l'ensemble des débits de bullage étudiés. Pour les valeurs de  $k_s$ , la nucléation secondaire surfacique semble plus intense pour les deux débits les plus élevés que pour les deux débits les plus faibles. Toutefois, les variations de  $B_s$  peuvent également affecter le taux de nucléation secondaire surfacique.

### 3.3.2 Etude du taux de nucléation secondaire surfacique

A partir des valeurs de  $k_s$  et  $B_s$  obtenues dans le Tableau 5-3, cette section propose de reconstruire le **taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface cristalline en croissance**  $j_s$ . Pour rappel, la formule de ce taux est donnée par l'équation (5-8). La Figure 5-16 représente ce taux  $j_s$  pour les quatre débits de bullage étudiés.

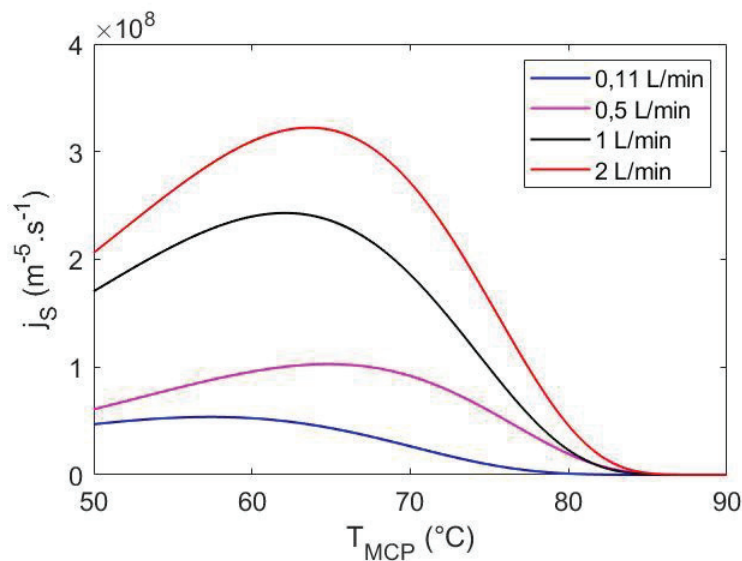


Figure 5-16 : Modélisation du taux de nucléation secondaire surfacique par unité de surface en croissance pour différents débits de bullage

Sur la Figure 5-16, les quatre taux  $j_s$  modélisés suivent des tendances similaires. Le taux de nucléation secondaire surfacique est d'abord très faible pour des températures élevées. La nucléation n'est pas activée. Puis, le taux de nucléation augmente fortement entre 85 et 65°C pour atteindre une valeur maximale qui dépend du débit de bullage. Enfin, à partir de 65°C, le taux de nucléation décroît lorsque la température diminue à cause de l'influence de la viscosité. Plus le débit de bullage augmente, plus la nucléation secondaire surfacique est intense. Cependant, la température reste le paramètre le plus important car elle permet d'activer ou non la nucléation.

Les résultats de la Figure 5-16 sont plutôt cohérents avec l'estimation de la température d'activation (85°C) proposée en section 1.3. Toutefois, l'activation semble être assez progressive et il a été montré que cette valeur de 85°C était probablement surestimée. En pratique, pour définir une température d'activation de la nucléation secondaire surfacique, les travaux de la littérature proposent généralement d'étudier le degré de surfusion maximal possible en fonction de la vitesse de refroidissement [39], [149].

Dans cette section, pour estimer de nouveau la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique à partir des résultats d'un modèle adapté à ce mécanisme, il a été choisi de considérer que le mécanisme est activé lorsque le taux de nucléation est supérieur à 1% de sa valeur maximale. Il s'agit d'une estimation, relativement dépendante des conditions expérimentales et de la méthode utilisée.



Pour l'ensemble des débits de bullage étudiés, on obtient une **température d'activation de la nucléation secondaire surfacique autour de 83°C**. Puisque l'estimation proposée en section 1.3 a été réalisée à partir d'un modèle de nucléation primaire, c'est cette valeur de 83°C qui sera retenue pour la suite de ce travail de thèse.

Pour amorcer le plus rapidement possible la cristallisation du Xylitol lors d'une décharge dans un système réel, il paraît nécessaire de refroidir le MCPensemencé le plus rapidement possible en dessous de la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique, estimée à 83°C, afin de créer un grand nombre de germes dans le MCP agité. Cette stratégie sera discutée plus en détail au Chapitre 6.

### 3.4 Un modèle trop rapide

Si le modèle proposé précédemment permet de correctement représenter les vitesses de recalescence et d'étudier le taux de nucléation secondaire surfacique, les Figure 5-13 et Figure 5-14 ont montré qu'il ne permettait pas de rendre compte du temps de latence entre l'ensemencement et la recalescence. Ainsi, le modèle proposé sous-estime systématiquement ce temps de latence. Le modèle basé sur des cristallisations isothermes présenté en section 2 ne permettait pas non plus de correctement représenter le temps d'induction, systématiquement sous-évalué par la modélisation.

Cette section propose de discuter des raisons permettant d'expliquer la cinétique trop rapide des modèles proposés et de **corriger le modèle** basé sur les vitesses de recalescence afin de correctement représenter les cinétiques de cristallisation adiabatique.

#### 3.4.1 Discussion sur les raisons de cet écart

Plusieurs raisons peuvent permettre d'expliquer pourquoi le modèle calibré sur les vitesses de recalescence ne permet pas de correctement représenter le temps de latence entre l'ensemencement et la recalescence :

- Le modèle suppose que, à l'état initial, la semence est parfaitement dispersée dans le volume de MCP agité. En réalité, le temps d'induction expérimental comporte un **temps de mélange**, nécessaire à la dispersion de la semence, qui n'est pas pris en compte par le modèle.
- De plus, la taille moyenne des agglomérats de semence à l'état initial a été calibrée à partir de la vitesse de recalescence dans la zone non-activée pour la nucléation secondaire surfacique. Le modèle proposé n'est pas adapté pour représenter correctement ces mécanismes d'agrégation et de désagrégation des particules, qui peuvent intervenir tout le long de la cristallisation, même après que la semence ait été dispersée dans le volume agité. En particulier, la semence ayant simplement été déposée à la surface libre du MCP lors des essais expérimentaux, **des agglomérats de grosse taille** ont pu se former à l'état initial et **un temps de désagrégation** voir de brisure des agglomérats, en plus du temps de mélange, est probablement nécessaire. Ce phénomène de désagrégation dépend probablement du débit de bullage, puisque la taille moyenne des agglomérats calibrée en section 3.3.1 décroît lorsque le débit de bullage augmente. Enfin, Delgado et al. [63] ont étudié en détail ce mécanisme pour la rupture de surfusion du Xylitol pour des températures d'ensemencement supérieures à la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique et ont montré que ce mécanisme pouvait jouer un rôle extrêmement important.
- Il est également possible qu'un temps de croissance nécessaire à la nucléation secondaire surfacique ne soit pas pris en compte par le modèle. En effet, Tai et al. [145] ont montré qu'il existait une taille minimale pour que les cristaux puissent participer à la nucléation secondaire. Toutefois, les particules de semence sont très grosses devant les tailles minimales mises en



avant par les auteurs. De plus, cette explication n'est valable que pour la zone activée pour la nucléation secondaire surfacique et ne concerne pas le démarrage de la croissance.

- L'hypothèse adiabatique peut également influencer la rapidité du modèle. En effet, puisqu'une partie de l'énergie dégagée par la cristallisation est en réalité évacuée par les pertes thermiques, il est nécessaire d'atteindre un taux de transformation plus important pour la recalescence. Néanmoins, cette explication permet principalement d'expliquer l'écart entre le modèle et les essais expérimentaux pour la fin de la recalescence. Il a été testé de modifier les équations (5-23) et (5-24) afin de prendre en compte les pertes thermiques évaluées en section 3.1, mais cette correction ne permet que peu de corriger le temps de latence entre l'ensemencement et la recalescence.
- Il est également possible que le modèle de taux de croissance proposé section 1.1.3 surestime le taux de croissance réel du Xylitol. En particulier, il a été supposé que le taux de croissance ne dépendait pas de l'agitation et le modèle a été calibré en utilisant des mesures de la littérature réalisées pour un milieu stagnant. Néanmoins, les mesures proposées par la littérature sont cohérentes [43], [52], [78] et le taux de croissance est supposé être plutôt croissant avec l'agitation d'après la littérature présentée au Chapitre 2. Cette hypothèse a donc été mise de côté.

Il semble que la différence entre le modèle et les résultats expérimentaux soient principalement due à la non prise en compte par le modèle d'un temps de mélange et de désagrégation de la semence injectée (et éventuellement d'un temps de croissance pour la zone activée). Afin de discuter plus en détail cette hypothèse, la Figure 5-17 représente l'écart de temps obtenu pour le temps d'induction et le temps de recalescence entre le modèle et les valeurs expérimentales. Ici,  $\Delta t_{\text{ind}}$  et  $\Delta t_{\text{rec}}$  représentent la différence entre les temps caractéristiques mesurés et ceux donnés par le modèle. Pour la Figure 5-17 de droite, il a été choisi de représenter  $\Delta t_{\text{rec}} - \Delta t_{\text{ind}}$  afin de différencier la période d'induction de la période de recalescence, comme au Chapitre 4.

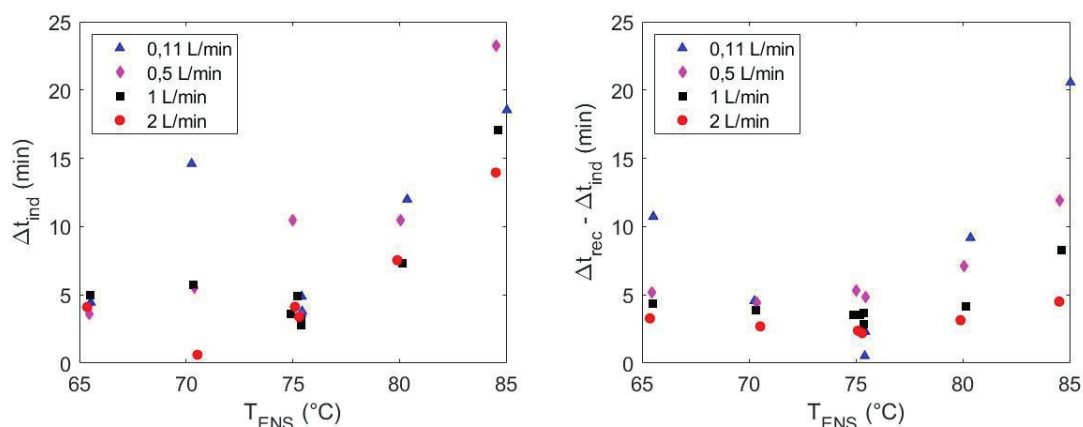


Figure 5-17 : Ecart de temps entre le modèle de cristallisation adiabatique et les résultats expérimentaux pour le temps d'induction (à gauche) et le temps de recalescence (à droite)

Sur la Figure 5-17, on observe que le modèle sous-estime systématiquement le temps d'induction et la durée de la recalescence, puisque tous les  $\Delta t$  étudiés sont positifs. Les problèmes de dispersion et de désagrégation de la semence injectée interviennent donc à la fois sur la période d'induction et sur le début de la période de recalescence. La cristallisation et la restitution de la chaleur latente démarrent donc alors que la semence injectée n'est pas encore parfaitement dispersée et désagrégée. Au Chapitre 4, il avait été observé expérimentalement que l'influence de la semence n'était pas négligeable par rapport à la nucléation secondaire surfacique au début de la période de recalescence.

Il apparaît en réalité compliqué de séquencer la cristallisation en un temps mélange et de désagrégation suivi de la croissance et de la nucléation secondaire surfacique. Pour un modèle complet, il serait en particulier nécessaire de proposer **une modélisation de la cinétique de cette désagrégation**. Néanmoins, face au manque d'information sur les conditions initiales et la dispersion de la semence injectée, une approche séquencée sera utilisée pour corriger le modèle en section 3.4.2.

Pour le temps d'induction, on remarque plusieurs points très dispersés, à  $T_{ENS} = 70^{\circ}\text{C}$  par exemple. Cette dispersion est probablement due aux problèmes de reproductibilité du protocole d'ensemencement discutés au Chapitre 4. Pour de futurs travaux sur l'étude du temps de mélange de la semence injectée, il serait nécessaire de proposer un **protocole d'ensemencement mieux maîtrisé et plus reproductible**. C'est notamment ce qui a été proposé au Chapitre 6 à l'échelle du démonstrateur.

### 3.4.2 Proposition de correction

Afin de corriger le modèle de cristallisation adiabatique présenté dans ce Chapitre, il est proposé de maintenir la calibration de la taille de la semence injectée sur la vitesse de recalescence, comme en section 3.3, mais de rajouter **un terme de retard  $\Delta t$**  au modèle **afin de prendre en compte la dispersion et la désagrégation de la semence** injectée. La croissance et la nucléation secondaire surfacique ne démarrent alors qu'au bout de ce temps  $\Delta t$ .

Pour représenter ce retard  $\Delta t$ , une **loi empirique** est proposée à partir de l'étude des écarts  $\Delta t_{rec}$  entre le temps de recalescence du modèle et des résultats expérimentaux. La Figure 5-18 représente ces valeurs de  $\Delta t_{rec}$  et le modèle empirique proposé après calibration. Il est important de noter que, par rapport à la Figure 5-17, les essais expérimentaux avec des temps d'induction trop éloignés du reste des essais ont été supprimés de l'étude afin de ne pas prendre en compte ces résultats dus à des problèmes de reproductibilité sur la méthode d'ensemencement.

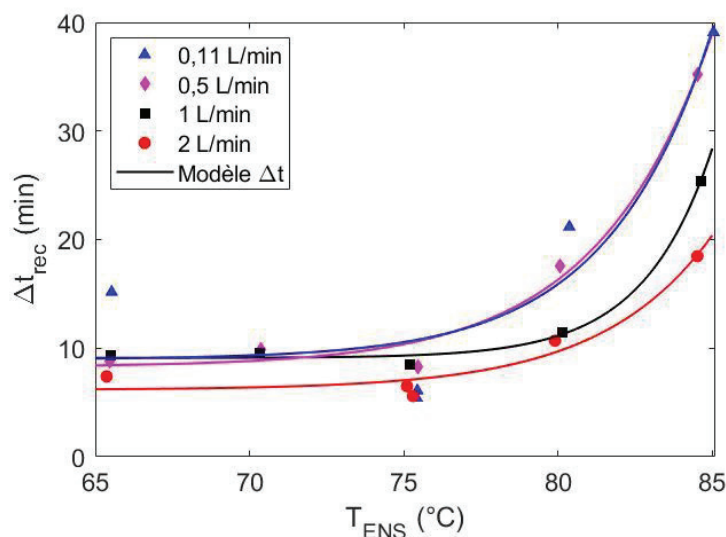


Figure 5-18 : Correction  $\Delta t_{rec}$  à apporter au modèle pour correctement représenter la cinétique de cristallisation adiabatique et proposition de loi empirique

Sur la Figure 5-18, les valeurs de  $\Delta t_{rec}$  décroissent lorsque la température d'ensemencement diminue. Puis, elles sont constantes dans la zone où la nucléation secondaire est activée. Dans la zone non-activée,  $\Delta t_{rec}$  dépend du débit de bullage. Plus le débit de bullage augmente, plus le temps nécessaire au mélange et à la désagrégation des germes diminue. Pour la zone activée,  $\Delta t_{rec}$  ne dépend plus de l'agitation. La désagrégation de la semence injectée est probablement moins limitante car la

nucléation secondaire surfacique permet rapidement de créer un grand nombre de germes en comparaison à la quantité de semence injectée. Dans cette zone,  $\Delta t_{rec}$  peut également correspondre à un temps de croissance nécessaire à la nucléation secondaire surfacique, indépendamment du débit de bullage. Cependant, ces hypothèses devraient être comparées à une étude détaillée des mécanismes de désagrégation et de dispersion de la semence pour confirmation.

Pour modéliser la correction  $\Delta t$  à apporter au modèle, une loi empirique de la forme suivante a été adoptée pour chaque débit de bullage (5-26) :

$$\Delta t(\Delta T) = a + b \cdot \exp(-c \cdot \Delta T) \quad (5-26)$$

Avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  des constantes à calibrer et  $\Delta T$  le degré de surfusion du MCP.

Ainsi le coefficient  $a$  permet de représenter le retard pour la zone activée. La dépendance de  $\Delta t$  avec la température dans la zone non-activée est représentée par une loi exponentielle dépendante du degré de surfusion. Les modèles obtenus après calibration sur la Figure 5-18 permettent de représenter correctement  $\Delta t_{rec}$ .

Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  obtenus après calibration de la loi empirique (5-26) sont donnés Tableau 5-4.

**Tableau 5-4 : Paramètres obtenus après calibration du modèle de retard  $\Delta t$  sur les écarts  $\Delta t_{rec}$  observés entre le modèle de cristallisation adiabatique et les résultats expérimentaux**

Débit de bullage	a (min)	b (min)	c (K <sup>-1</sup> )
0,11 L/min	9	321	0,30
0,5 L/min	8,3	263	0,27
1 L/min	9,1	697	0,45
2 L/min	6,2	132	0,28

Ce terme de retard a ensuite été ajouté au modèle de cristallisation adiabatique pour comparaison aux résultats expérimentaux.

### 3.4.3 Etude du modèle corrigé

Le modèle de cristallisation adiabatique, avec calibration des conditions initiales et des paramètres de nucléation surfacique pour chaque débit de bullage à partir des vitesses de recalescence en section 3.3.1, est maintenant corrigé à partir de la loi empirique (5-26) pour représenter le retard dû au mélange et à la désagrégation de la semence.

Pour des cristallisations avec un débit de bullage de 1 L/min, la Figure 5-19 compare le modèle corrigé ainsi obtenu aux résultats expérimentaux pour différentes températures d'ensemencement. Le modèle non corrigé est également représenté.

Sur la Figure 5-19, le modèle corrigé permet de représenter plutôt correctement le temps de latence et la recalescence. Cependant, la recalescence paraît plus intense pour le modèle que pour les résultats expérimentaux. Ce résultat est probablement dû à l'hypothèse adiabatique, en particulier pour la fin de la recalescence. Afin de correctement représenter la fin de la recalescence et la suite de la cristallisation, il serait nécessaire de remplacer les équations (5-23) et (5-24) pour prendre en compte le refroidissement du MCP.

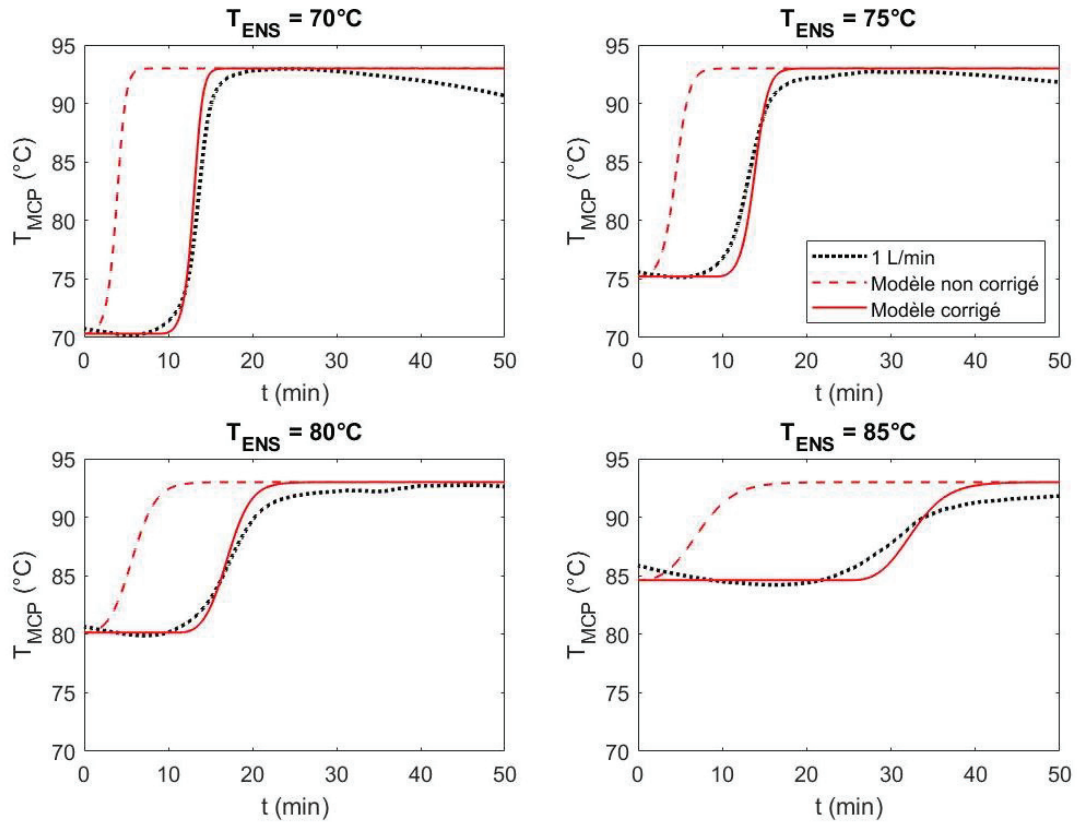


Figure 5-19 : Modélisation de l'évolution de la température du MCP entre l'ensemencement et la fin de la recalescence pour un débit de bullage de 1 L/min et comparaison aux résultats expérimentaux pour différentes températures d'ensemencement

La Figure 5-20 représente le modèle de cristallisation adiabatique corrigé et les résultats expérimentaux pour les différents débits de bullage étudiés pour deux températures d'ensemencement différentes. Comme pour la Figure 5-19, le modèle décrit relativement bien la cristallisation. Toutefois, la recalescence est légèrement trop rapide.

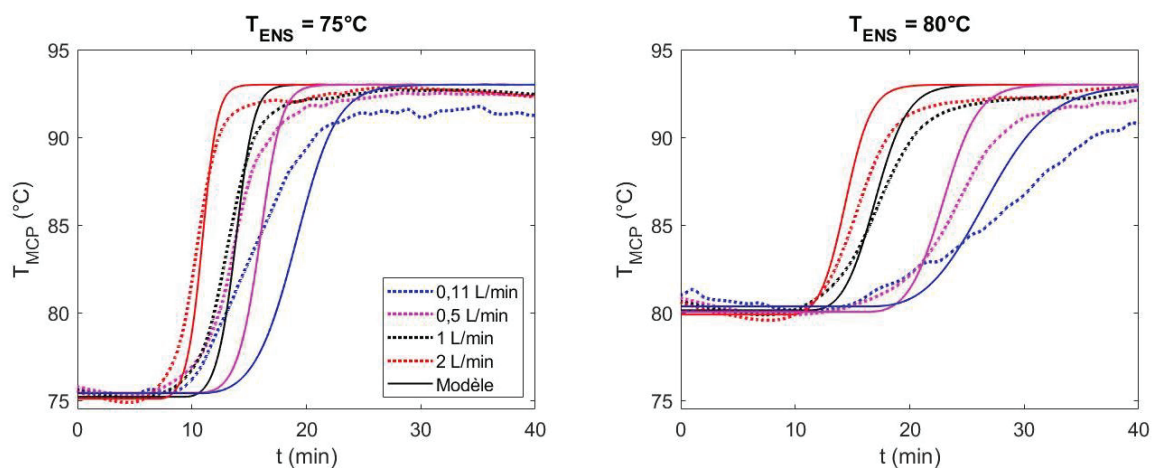


Figure 5-20 : Comparaison du modèle de cristallisation adiabatique corrigé avec les résultats expérimentaux pour différentes températures d'ensemencement et les différents débits de bullage étudiés

Sur la Figure 5-20, on observe également que pour  $T_{ENS} = 75^{\circ}\text{C}$ , pour les débits de bullage de 0,11 et 0,5 L/min, le modèle corrigé surestime le temps de latence entre l'ensemencement et la recalescence.

L'efficacité de la correction apportée au modèle est très dépendante de la dispersion des valeurs de  $\Delta t_{rec}$  par rapport à la modélisation  $\Delta t$  sur la Figure 5-18. Pour une température d'ensemencement de 75°C et pour un débit de bullage de 0,11 ou 0,5 L/min, on observe que les corrections  $\Delta t_{rec}$  à apporter au modèle sont plus faibles par rapport à la loi empirique proposée pour  $\Delta t$ . Cette dispersion des  $\Delta t_{rec}$  est probablement due aux problèmes de reproductibilité de la méthode d'ensemencement utilisée pour les essais expérimentaux. **Il serait alors intéressant de comparer le modèle proposé à d'autres essais expérimentaux réalisés avec une meilleure maîtrise du procédé d'ensemencement et de dispersion de la semence.**

## 4 Bilan

Dans ce Chapitre, des **modèles de cinétiques de cristallisation** adaptés à la **nucléation secondaire surfacique en milieu fondu** ont été proposés avec **des résultats très encourageants**. Il s'agit à notre connaissance d'une première, particulièrement vis-à-vis de la littérature sur la cristallisation des MCP. Les modèles corrigés de cristallisation adiabatique proposés permettent de représenter l'évolution de la température du MCP et du taux de transformation du MCP entre l'ensemencement et la fin de la recalescence.

Ces modèles ont été calibrés sur l'étude de la vitesse de recalescence, un paramètre qui permet de se rendre relativement indépendant des conditions initiales et du procédé d'ensemencement, difficile à maîtriser et à modéliser.

Grâce à l'étude des vitesses de recalescence, ces modèles ont permis d'étudier en détail la nucléation secondaire surfacique du Xylitol en milieu fondu. La température d'activation de la nucléation secondaire surfacique a ainsi été évaluée à **83°C**. De plus, les discussions autour de l'étude des vitesses de recalescence et des cinétiques de cristallisation ont permis de mettre en avant l'importance éventuelle d'autres mécanismes, comme **la désagrégation et la croissance de la semence injectée**, pouvant jouer un rôle majeur lorsque la nucléation secondaire surfacique n'est pas activée.

Pour aller plus loin dans la compréhension et la modélisation des mécanismes de nucléation et de croissance, il pourrait être intéressant de proposer **des modèles pour les temps de mélange et la désagrégation de la semence**, représentés uniquement par une loi empirique dans ce travail de thèse. Pour ce faire, il serait préférable de reproduire les résultats expérimentaux étudiés avec une meilleure maîtrise du procédé d'ensemencement.

Enfin, pour représenter une cristallisation complète, il serait intéressant de supprimer l'hypothèse adiabatique et d'adapter le modèle présenté dans ce Chapitre à **une modélisation plus complète de la thermique** du cristalliseur, notamment en discrétisant le système d'équations différentielles proposé pour un passage à une **simulation 2D** par exemple.

## Chapitre 6 : Etude expérimentale du démonstrateur MASTIN

Dans ce Chapitre, un **démonstrateur de stockage MCP type tubes et calandre de 42 kWh**, utilisant du Xylitol comme MCP et un dispositif d'amorçage de la cristallisation par bullage et ensemencement, a été étudié expérimentalement. Les conclusions à plus petites échelles des Chapitres précédents ont notamment permis de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation ayant lieu dans le démonstrateur.

### 1 Présentation du démonstrateur MASTIN

#### 1.1 Un stockage type tubes et calandre

Cette première section présente en détail le prototype MASTIN, son pilotage et l'instrumentation utilisée pour suivre les cycles de charge et de décharge du module. Il s'agit d'un stockage avec un échangeur thermique de type tubes et calandre avec un faisceau de **19 tubes**. Les tubes acier sont équipés d'**aillettes radiales hélicoïdales en aluminium** pour augmenter les échanges thermiques et compenser la faible conductivité du MCP. Un schéma général du module de stockage, une photo du dispositif ainsi qu'une photo du faisceau de tubes à ailettes sont représentés Figure 6-1. A noter que ce module de stockage a également été présenté dans un article de Olcese et al. [150], avant modification et ajout d'un système de rupture de surfusion pour le Xylitol. Ce système n'a donc pas été dimensionné pour une application avec du Xylitol et n'est donc pas optimisé.

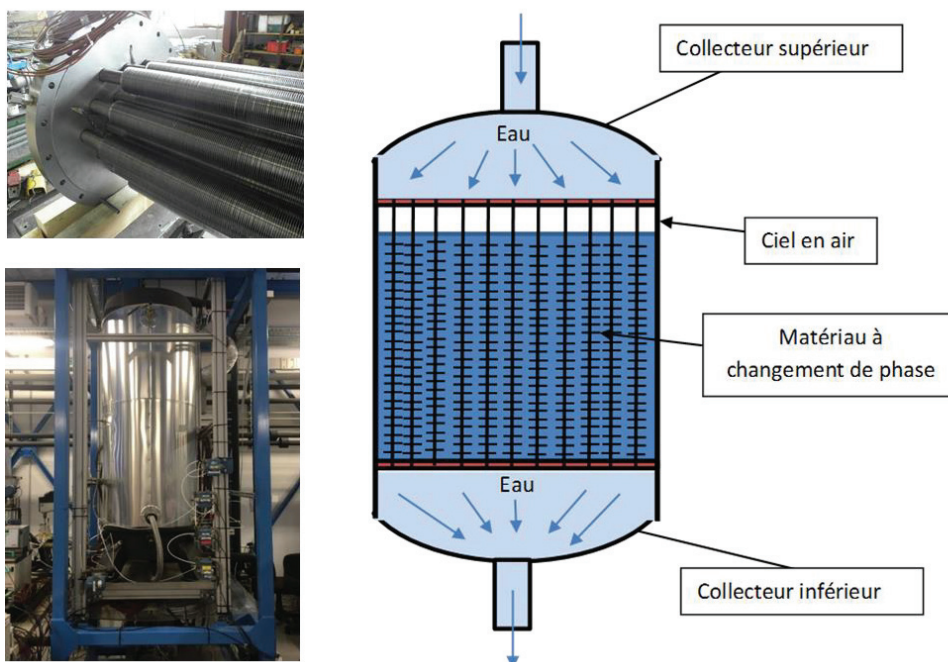


Figure 6-1 : Photos et schéma du module de stockage MASTIN. En haut à gauche, photo du faisceau de tubes à ailettes. En bas à gauche, photo du démonstrateur calorifugé. A droite, schéma général représentant une charge du module

Les tubes sont fixés par deux plaques tubulaires, le MCP entoure ce faisceau et le tout est fermé par deux boîtes à eau et une calandre. Comme on peut le voir Figure 6-1, l'extérieur de la calandre est calorifugé. Lors d'une charge, étape représentée sur la Figure 6-1, le fluide caloporteur circule dans le faisceau de tubes du haut vers le bas du module et fait fondre le MCP. Lors d'une décharge, l'eau froide



entre par le bas du stockage et se réchauffe en traversant l'échangeur. Cette technologie de module de stockage est également présentée au Chapitre 1.

### 1.1.1 Calandre et échangeur

Les plans détaillés de la calandre sont donnés en Annexe C. Les principales dimensions de la calandre et de l'échangeur sont résumées sur la Figure 6-2, avec un schéma en coupe verticale et une vue du dessus.

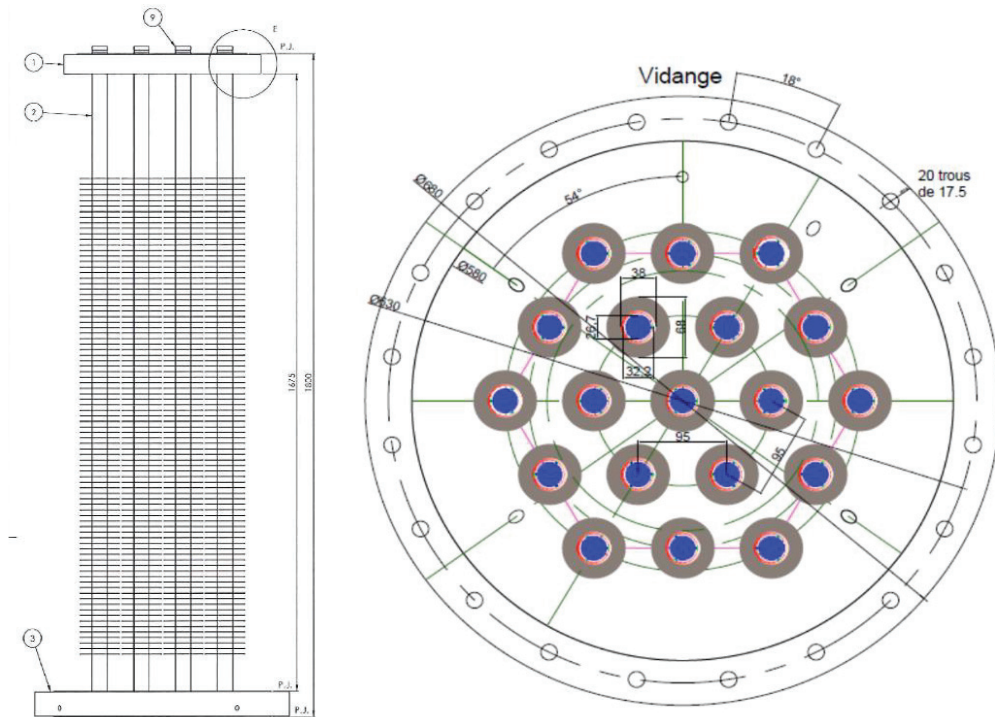


Figure 6-2 : Coupe longitudinale (gauche) et transversale (droite) de la calandre et de l'échangeur du module MASTIN

La calandre a une hauteur totale de 1,8 m dont 1,68 m de tubes pour une hauteur ailettée de 1,3 m. Le diamètre intérieur de la calandre est de 0,58 m. Les 19 tubes en acier ont un diamètre interne de 32,2 mm, un diamètre externe de 38 mm et un diamètre externe total incluant les ailettes radiales hélicoïdales de 68 mm. Le pas entre les différents tubes est de 95 mm, ce qui aboutit à un espace minimum entre les ailettes de 27 mm. Les tubes sont donc relativement espacés, avec une zone de MCP libre entre les ailettes relativement importante, pouvant aboutir à une limitation de la puissance échangée [151]. Toutefois, l'agitation par bullage devrait permettre d'améliorer les transferts radiaux côté MCP en phase liquide par convection forcée et de faire fondre le MCP contenu entre les tubes [152]. Les tubes sont organisés en 3 couronnes. Ceux de la couronne périphérique pourront avoir des comportements singuliers à cause de la plus grande quantité de MCP à faire fondre dans leur voisinage et de l'absence de symétrie radiale. **Les 7 tubes des deux premières couronnes devraient être davantage représentatifs des tubes utilisés pour un stockage réel à taille industrielle** (typiquement de plusieurs centaines de tubes).

Des inserts hydrauliques ont également été ajoutés au faisceau de tubes. Ces derniers sont visibles sur la Figure 6-3 et sont également représentés en bleu sur la coupe du faisceau de la Figure 6-2. Ils ont un diamètre de 26,7 mm et ont été réalisés avec du tube en INOX creux fermé aux deux extrémités et 3 plots de centrage à chaque extrémité et soudés aux plaques collectrices supérieure et inférieure. Ces inserts permettent d'avoir un écoulement en convection forcée laminaire dans les tubes et d'améliorer les échanges thermiques en augmentant la vitesse du fluide.



## Chapitre 6 : Etude expérimentale du démonstrateur MASTIN

Le calorifugeage du module a été réalisé avec de la laine de roche et une finition en INOX d'une épaisseur de 100 mm, aboutissant à un diamètre extérieur de la calandre de 680 mm.



Figure 6-3 : Photos des inserts hydrauliques après mises en place

Le volume total de MCP dans la calandre en phase liquide avec un niveau affleurant aux ailettes les plus hautes du faisceau est de 291 litres, soit une masse de Xylitol de **394 kg**. Le module de stockage a été rempli à froid avec de la poudre de Xylitol du même fournisseur que pour les précédents Chapitres (Danisco).

### 1.1.2 Boucle hydraulique

Le module de stockage MASTIN est connecté à une boucle hydraulique chargée d'assurer l'alimentation en eau chaude à **110°C** durant les charges et en eau froide à **50°C** durant les décharges. Cette boucle est représentée sur la Figure 6-4.

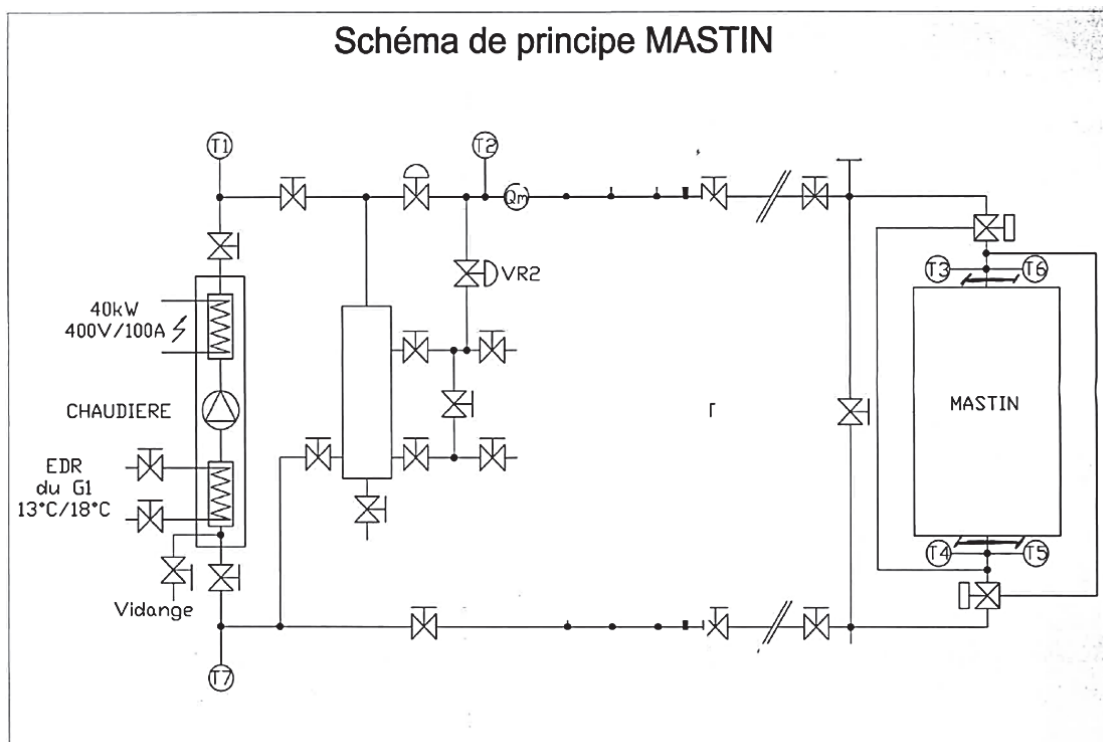


Figure 6-4 : Schéma de connexion et installation de la boucle hydraulique sur le démonstrateur MASTIN

La chaudière (TATEC) de la boucle hydraulique, d'une puissance de 40 kW, comporte une section de chauffe électrique avec deux thermoplongeurs multi-épingle de 20 kW chacun, une pompe centrifuge

multicellulaire (WILO, V604-1/16/E/S) pouvant fournir un débit volumétrique allant jusqu'à  $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , un vase d'expansion de 4 L et un échangeur thermique à plaques brasées de 50 kW (BARRIQUAND – 31 plaques) alimenté par le réseau d'eau froide du bâtiment.

Dans la suite du Chapitre, la boucle hydraulique ne sera pas étudiée en détail. La boucle fournit un débit d'eau constant en entrée du module MASTIN, mesuré par un **débitmètre massique à effet Coriolis** (Micro Motion F025/1700) étalonné pour une utilisation de 0 à  $1500 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  avec un écart moyen observé à l'étalonnage inférieur à 0,1%. Les températures de l'eau en entrée et sortie du module de stockage sont mesurées par **deux sondes platines** (étalonnées avec une erreur totale incluant la chaîne de mesure de  $0,5^\circ\text{C}$ ).

### 1.1.3 Traçage électrique de la calandre

Lors des charges, le MCP cristallisé proche de la surface intérieure de la calandre peut avoir du mal à fondre, notamment à cause de l'espacement entre les tubes et la calandre, des pertes thermiques et de la mauvaise conductivité thermique du Xylitol. Afin de s'assurer que l'ensemble du volume de MCP ait bien complètement fondu avant de lancer une décharge, la calandre a été équipée d'un **cordon chauffant** permettant d'imposer une température de  $110^\circ\text{C}$  sur sa paroi extérieure. Ce cordon, de la marque DIMECA, a une puissance de 3,5 kW et est régulé par des régulateurs monoboucles (WEST – modèle 6100). Des thermocouples ont également été installés sur la paroi extérieure et intérieure de la calandre à 6 hauteurs différentes afin de suivre les changements de phase dans cette zone du module.

La Figure 6-5 représente une photo de ces cordons chauffants après installation sur la calandre.



Figure 6-5 : Photographie des cordons chauffants mis en place sur la paroi extérieure de la calandre

## 1.2 Capacité de stockage de 42 kWh

La capacité de stockage du démonstrateur présenté précédemment a été évaluée par un bilan thermique réalisé sur l'ensemble des matériaux composant le module de stockage et pour un intervalle de température **de  $50$  à  $110^\circ\text{C}$** , les températures de charge et de décharge utilisées dans ce Chapitre (voir description du protocole expérimental ci-après).

Pour le MCP tout d'abord, il convient de considérer à la fois la chaleur latente et la chaleur sensible pouvant être stockées (6-1) :

$$U_{\text{MCP}} = m_{\text{MCP}} \left( \Delta H_{\text{F}} + C_{\text{p,liq}}(T_{\text{charge}} - T_{\text{F}}) + C_{\text{p,sol}}(T_{\text{F}} - T_{\text{décharge}}) \right) \quad (6-1)$$

## Chapitre 6 : Etude expérimentale du démonstrateur MASTIN

Avec  $m_{MCP} = 394$  kg la masse de MCP dans la cuve,  $\Delta H_F = 238$  J.g<sup>-1</sup> l'enthalpie de fusion du Xylitol,  $C_{p,liq} = 2,7$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $C_{p,sol} = 1,4$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> respectivement les capacités calorifiques massiques liquide et solide du Xylitol (supposées indépendantes de la température) et  $T_F = 93^\circ\text{C}$  la température de fusion (voir Chapitre 3).

On obtient alors une capacité de stockage  $U_{MCP} = 37,5$  kWh.

Pour l'eau contenue dans l'échangeur, à la fois dans les tubes et les collecteurs haut et bas, l'énergie stockée est donnée par (3-4) :

$$U_{\text{eau}} = V_{\text{eau}} \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot C_{p,\text{eau}} (T_{\text{charge}} - T_{\text{décharge}}) \quad (6-2)$$

Avec  $V_{\text{eau}} = 24,1$  L le volume d'eau et  $C_{p,\text{eau}} = 4185$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> la capacité calorifique massique liquide de l'eau. On obtient alors  $U_{\text{eau}} = 1,7$  kWh.

Pour les composants métalliques de la cuve, seule l'énergie stockée dans les ailettes (aluminium), les brides et les tubes (acier) a été prise en compte :

$$U_{\text{ailettes}} = m_{\text{ailettes}} \cdot C_{p,\text{alu}} \cdot (T_{\text{charge}} - T_{\text{décharge}}) \quad (6-3)$$

$$U_{\text{brides}} = m_{\text{brides}} \cdot C_{p,\text{acier}} \cdot (T_{\text{charge}} - T_{\text{décharge}}) \quad (6-4)$$

$$U_{\text{tubes}} = m_{\text{tubes}} \cdot C_{p,\text{acier}} \cdot (T_{\text{charge}} - T_{\text{décharge}}) \quad (6-5)$$

Avec  $m_{\text{ailettes}} = 26,1$  kg la masse des ailettes et  $C_{p,\text{alu}} = 897$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> la capacité calorifique massique de l'aluminium. Soit une énergie stockée  $U_{\text{ailettes}} = 0,4$  kWh.

Avec  $m_{\text{tubes}} = 81,8$  kg la masse des tubes,  $m_{\text{brides}} = 283$  kg et  $C_{p,\text{acier}} = 400$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> la capacité calorifique massique de l'acier. Soit une énergie stockée  $U_{\text{tubes}} = 0,5$  kWh et  $U_{\text{brides}} = 1,9$  kWh.

Ainsi, l'énergie totale pouvant être stockée dans le module est donnée par (6-6) :

$$U_{\text{tot}} = U_{MCP} + U_{\text{eau}} + U_{\text{ailettes}} + U_{\text{tubes}} + U_{\text{brides}} \quad (6-6)$$

Soit une énergie totale de **42 kWh** pour une variation de température de 60°C. Si l'on considère le volume intérieur de la calandre (0,48 m<sup>3</sup>), calculé à partir du diamètre intérieur et de la hauteur donnés section 1.1.1, le module MASTIN a une densité de stockage totale incluant le MCP et les composants du stockage de **87,5 kWh.m<sup>-3</sup>** (ce qui correspond à 63% de la capacité de stockage du MCP seul).

### 1.3 Dispositif de bullage et d'ensemencement

Afin d'amorcer la cristallisation du Xylitol lors des décharges, le module MASTIN a été équipé d'un **dispositif de bullage et d'ensemencement**. L'ensemencement permet d'introduire la forme cristalline du MCP dans la cuve lors des décharges. Le bullage permet de créer un grand nombre de germes à partir des germes parents injectés et de les disperser dans le volume de MCP surfondu agité. Une

campagne expérimentale préliminaire aura pour but de valider l'intérêt de ce dispositif de rupture de surfusion.

### 1.3.1 Réseaux de bullage

Afin de rompre la surfusion du Xylitol en décharge, **quatre réseaux** ont été placés **en fond de cuve**. Ils sont connectés au réseau **d'azote** comprimé du bâtiment qui fournit une pression de 10 bars d'azote à travers un détendeur. Ces réseaux de bullage sont composés de tubes en INOX terminés par un ou plusieurs capillaires permettant d'injecter le gaz en fond de cuve. La Figure 6-6 représente ces 4 réseaux indépendants. Le réseau 4 se termine en un point unique situé près du tube central. Les 3 autres réseaux sont chacun composés de 3 capillaires répartis dans la cuve de stockage et permettent d'assurer un bullage diffus. L'installation de ces 4 réseaux indépendants a pour but de comparer les performances du bullage en fonction du nombre de points d'injection. L'injection en fond de cuve permet d'agiter l'ensemble de la hauteur du stockage de manière peu intrusive grâce à la remontée des bulles par différence de densité. Le gaz injecté est ensuite évacué par un évent en haut de la calandre, permettant de maintenir le ciel de gaz du stockage à pression atmosphérique.

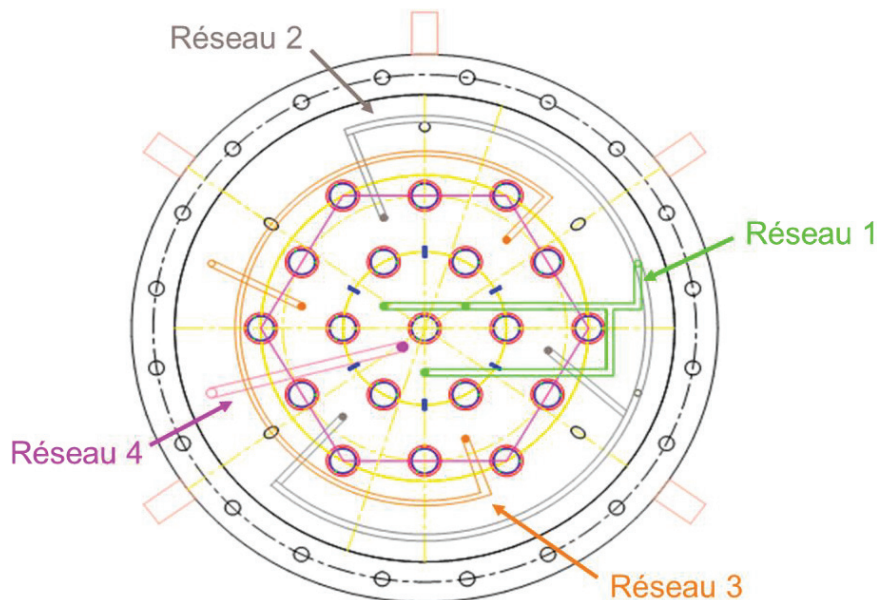


Figure 6-6 : Schéma des 4 réseaux de bullage

Les capillaires d'injection utilisés en sortie des réseaux sont de géométrie similaire, avec une aiguille de bullage orientée vers le bas pour éviter les risques de bouchage [153]. La Figure 6-7 représente une photo et un schéma de ces capillaires. Pour les réseaux 1 à 3, les aiguilles de bullage ont un diamètre d'injection de 0,5 mm. L'aiguille du réseau 4 a un diamètre en sortie plus important, de 1,6 mm, permettant des débits de bullage plus élevés. Pour l'ensemble des réseaux, l'injection se fait à 102 mm du fond de la cuve, soit 20 mm en dessous des premières ailettes de l'échangeur.

Sur la campagne expérimentale réalisée, les aiguilles ne se sont jamais bouchées tant qu'un débit d'azote, même très faible, circulait dans le réseau de bullage. A l'inverse, lorsqu'un réseau n'était pas utilisé pour le bullage lors d'une cristallisation, il était alors nécessaire d'attendre la fin de la charge suivante pour pouvoir refaire passer un débit de bullage dans ce réseau. Il est donc possible de maintenir un débit d'azote constant même après la cristallisation du MCP, comme dans le Chapitre 4, grâce à la formation d'un passage préférentiel dans le MCP lors de la cristallisation. Par ailleurs, ces résultats montrent que les réseaux non alimentés en gaz pendant une décharge ne se bouchent pas au point de ne pas pouvoir être réutilisés pour une décharge ultérieure.

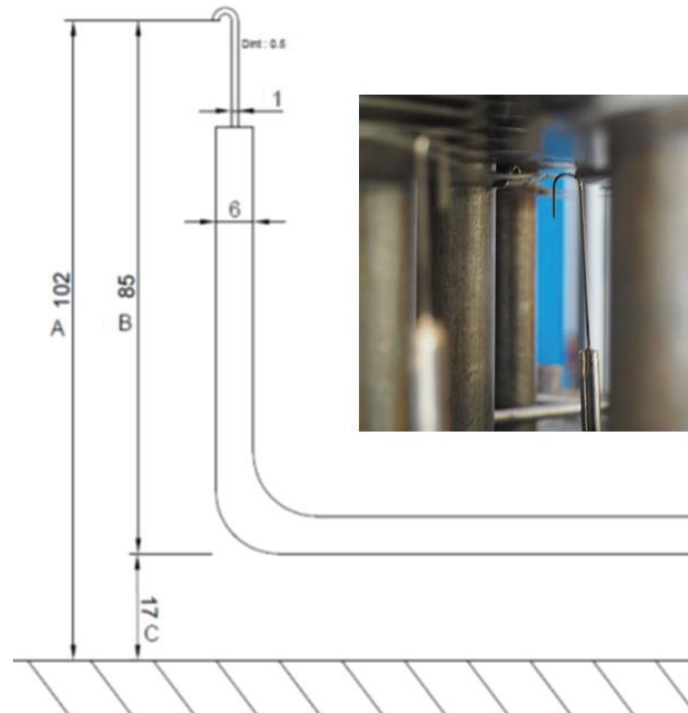


Figure 6-7 : Schéma et photo d'une aiguille de bullage MASTIN

### 1.3.2 Vieillessement du MCP et sonde à oxygène

Les aiguilles de bullage sont alimentées par le réseau d'azote du bâtiment, assurant jusqu'à 10 bars de pression. Comme pour le cristalliseur du Chapitre 4, il a été décidé de buller en utilisant de l'azote technique sec et de rendre inerte le ciel de gaz du stockage afin de ralentir la dégradation du Xylitol lors des montées en température. Une **sonde** de mesure du **taux d'oxygène** a ainsi été installée par mesure de sécurité dans le ciel de gaz du module MASTIN. En pratique, les décharges ont toutes été réalisées pour des taux d'oxygène inférieurs à 1000 ppm.

L'analyseur oxygène à cellule zirconie utilisé (MICHELL XZR400-AM) est représenté Figure 6-8. Lors des campagnes réalisées, aucune dérive dans les énergies restituées ou dans les comportements de cristallisation n'a été observée. Le Xylitol est donc probablement resté stable après plus de 1500 heures à 110°C en atmosphère inerte, indiquant une bonne stabilité thermique du MCP (5 mois de campagne expérimentale avec un cycle par jour).



Figure 6-8 : Boîtier d'analyse de la sonde



### 1.3.3 Débitmètres et capteurs de pression

Le débit d'azote circulant dans les réseaux de bullage est mesuré et piloté par **4 débitmètres** (BROOKS SLA5850S), un pour chaque réseau. Les ordres de grandeurs des débits utilisés sont inspirés des résultats obtenus sur le cristalliseur du Chapitre 4. Les débitmètres des réseaux 1 à 3 sont étalonnés pour une pleine échelle à **1 NL/min**. Le débitmètre du réseau 4 est étalonné pour une pleine échelle à **10 NL/min**. Concernant les réseaux de bullage 1 à 3, il est supposé que le débit d'azote imposé en amont du stockage se répartit équitablement entre les 3 aiguilles de bullage de chaque réseau.

De plus, afin de surveiller l'éventuel bouchage des aiguilles de bullage, la surpression en amont du réseau de bullage est mesurée pour chaque réseau par des transmetteurs de pression différentielle (Rosemount 3051CD3).

### 1.3.4 Dispositif d'ensemencement

Pour l'**ensemencement**, le même échantillon de Xylitol cristallin que pour le reste de l'étude, caractérisé au Chapitre 3, a été utilisé. Contrairement au cristalliseur du Chapitre 4, il est impossible de simplement déposer la semence à la surface libre du MCP surfondu. De plus, l'eau froide circulant du bas vers le haut de la cuve de stockage lors de décharges, une stratégie d'ensemencement optimale consisterait à injecter la poudre dans la zone la plus froide, soit en fond de cuve. Il a alors été décidé d'utiliser l'un des réseaux de bullage pour ensemercer la cuve de stockage (en l'occurrence le 4, placé au centre du module).

En pratique, lors d'une décharge, un petit **circuit parallèle**, placé sur le **réseau de bullage 4** à l'extérieur de la cuve, est chargé avec **20 mg** de poudre de Xylitol. Pour ensemercer la cuve, il suffit alors de faire passer l'écoulement d'azote par ce circuit parallèle pour transporter et injecter la poudre dans la cuve de stockage. Ce dispositif d'ensemencement est représenté par un schéma et une photo sur la Figure 6-9.

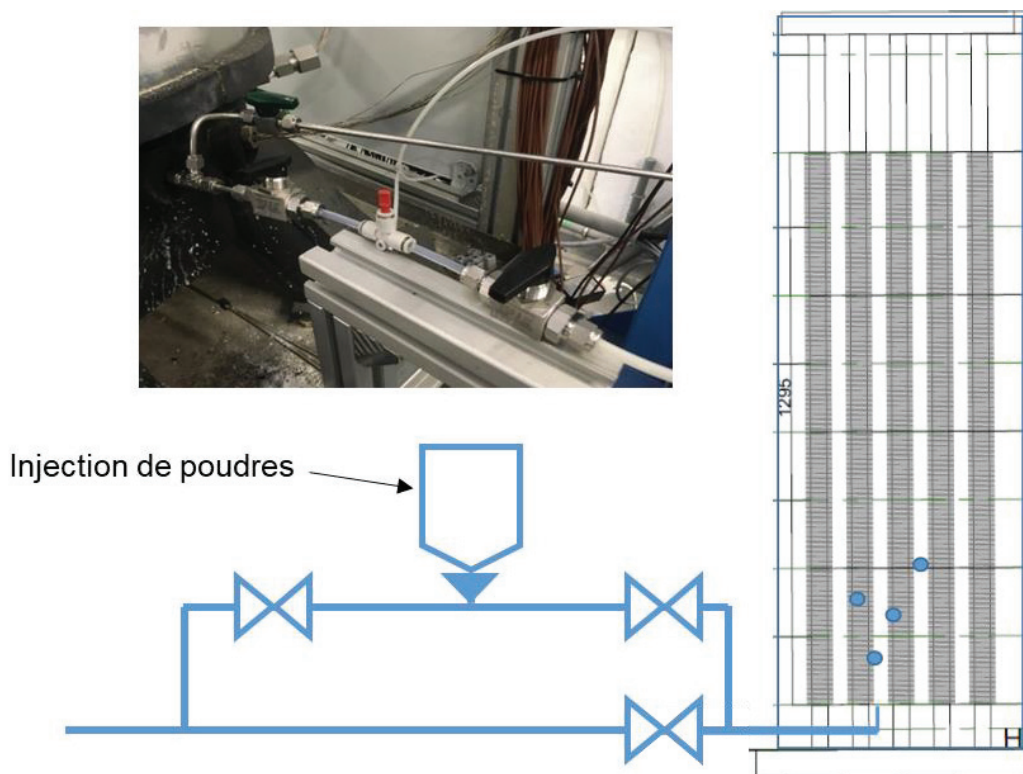


Figure 6-9 : Schéma et photo du dispositif d'ensemencement par réservoir et circuit parallèle

## Chapitre 6 : Etude expérimentale du démonstrateur MASTIN

Pour un débit de 5 L/min, et si l'on prend une estimation du rayon intérieur de 1 mm pour les tubes du réseau de bullage, la vitesse d'écoulement du gaz obtenue est alors de  $27 \text{ m.s}^{-1}$ , ce qui est très élevé par rapport aux vitesses de saltation minimales observées dans la littérature sur le transport pneumatiques de poudre [154]. En pratique, la poudre de Xylitol est très vite emportée par l'écoulement de gaz après ouverture des vannes. De plus, les tailles des particules transportées, de 1 à 150  $\mu\text{m}$  environ (voir Chapitre 3), sont très petites devant le diamètre minimal du réseau de bullage en sortie de l'aiguille (1,6 mm). Aucune chute de débit n'a été observée au cours de la campagne de tests. Toutefois, ce procédé d'injection de poudre par voie pneumatique mériterait d'être étudié en détail pour une meilleure compréhension du dispositif et des risques de bouchage.

Dans ce Chapitre, la plus grosse quantité de matière utilisée pour l'ensemencement, 200 mg de poudre de Xylitol, est négligeable en comparaison de la masse de Xylitol dans la cuve de stockage. Les variations de la masse de Xylitol suite à ces petits ajouts de matière ( $+ 5.10^{-5}\%$  à chaque injection) ont donc été négligées. Pour augmenter la masse de Xylitol dans la cuve d'un kilogramme, il faudrait réaliser 5000 décharges avec ensemencement.

Dans le cas d'une application industrielle, il conviendrait d'automatiser ce procédé d'ensemencement. Un stock de quelques centaines de grammes de Xylitol étant largement suffisant pour plusieurs années d'utilisation, un système industriel n'aurait alors pas besoin d'être réapprovisionné en semence.

Le Tableau 6-1 résume l'ensemble des paramètres et informations clés des différents réseaux de bullages installés dans la cuve de stockage.

Tableau 6-1 : Tableau récapitulatif des paramètres des réseaux de bullage

	Réseaux 1/2/3	Réseau 4
Nombre d'aiguilles d'injection	3	1
Type de bullage	Diffus	Central
Diamètre interne des aiguilles (mm)	0,5	1,6
Débit maximal d'azote par aiguille (L/min)	0,33	10
Système d'ensemencement	NON	OUI

### 1.4 Thermocouples

Pour suivre l'évolution en température du module de stockage lors des cycles de charge et de décharge, ce dernier a été équipé de **plus d'une centaine de thermocouples**. En plus des 2 sondes platines mesurant la température de l'eau en entrée et en sortie du module, 27 thermocouples ont été installés dans les tubes de l'échangeur côté eau. Côté MCP, 92 thermocouples plongés dans le matériau permettent de suivre les changements de phase et 18 thermocouples installés autour de la calandre et en fond de cuve permettent de s'assurer de la fusion complète du matériau dans la cuve entre la charge et la décharge. La liste complète des différents thermocouples et de leur position dans le stockage est donnée en Annexe D. Dans cette section, seuls les éléments de nomenclature seront détaillés.

#### 1.4.1 Nomenclature des hauteurs

Les thermocouples du module MASTIN ont été installés à différentes hauteurs, représentées sur la Figure 6-10. H0 correspond au fond de la cuve. Les ailettes démarrent en H2 et s'arrêtent en H10. Les valeurs exactes des différentes hauteurs sont reportées dans le Tableau 6-2.



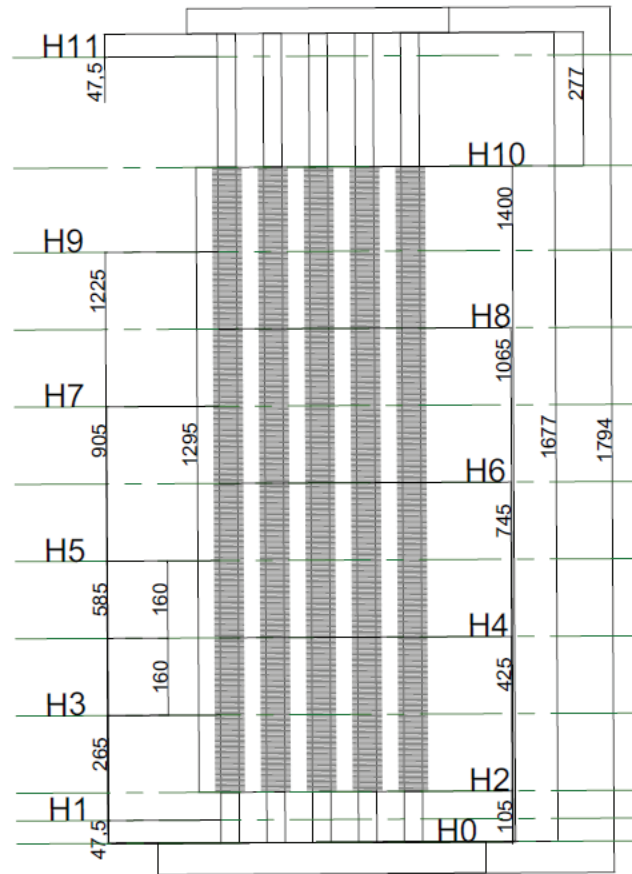


Figure 6-10 : Nomenclature des hauteurs dans le module MASTIN

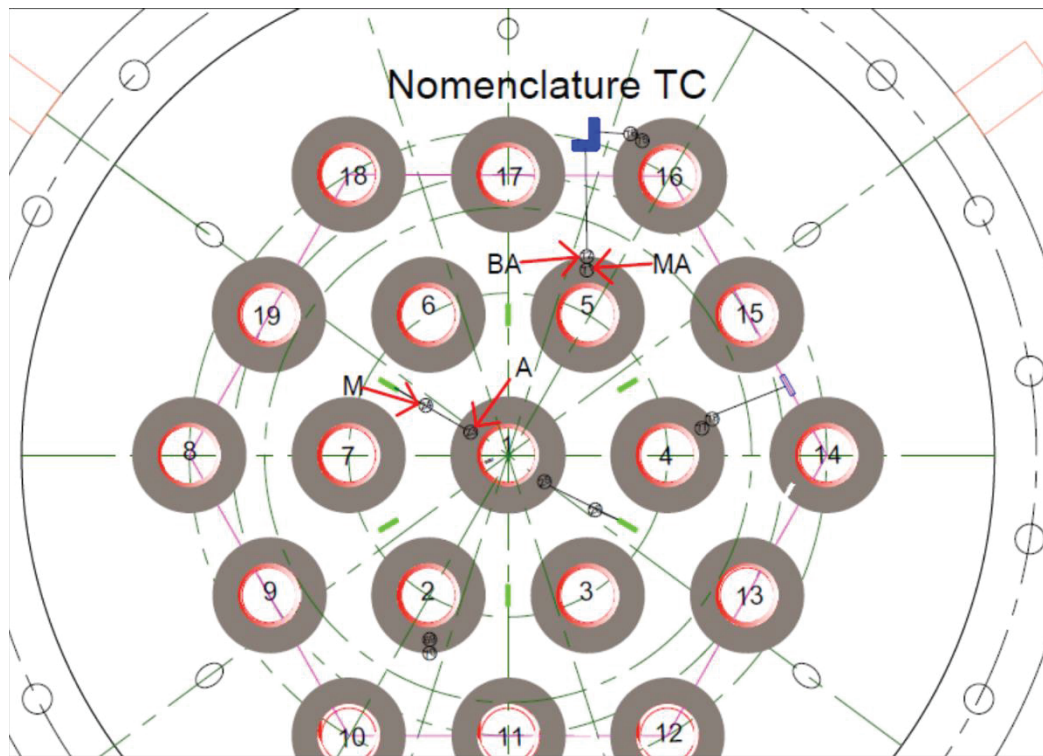
Tableau 6-2 : Repérage des hauteurs dans le module MASTIN

	Distance par rapport au fond de la cuve (H0) en mm	Distance par rapport au début de la zone ailetée (H2) en mm
H0	0	-105
H1	47,5	-57,5
H2	105	0
H3	265	160
H4	425	320
H5	585	480
H6	745	740
H7	905	800
H8	1065	960
H9	1225	1120
H10	1400	1295
H11	1579,5	1474,5

#### 1.4.2 Nomenclature des tubes et des thermocouples

Les tubes de l'échangeur du module MASTIN ont été numérotés de 1 à 19, comme représenté sur la Figure 6-11. Le tube central est numéroté 1, ceux de la première couronne sont numérotés de 2 à 7

et ceux de la couronne extérieure de 8 à 19. Le comportement autour du tube central 1 a été particulièrement étudié dans la suite de ce Chapitre.



**Figure 6-11 : Nomenclature des tubes et des thermocouples.**  
**A : thermocouples « Ailettes » ; M : thermocouples « MCP »**  
**BA/MA : thermocouples « Bord ailettes » et « Milieu ailettes »**

Sur la Figure 6-11 sont aussi représentées les nomenclatures des différents thermocouples en fonction de leur position par rapport au tube le plus proche. Les thermocouples notés A, placés uniquement sur le tube 1, mesurent la température du MCP au centre de la partie ailettée. Les thermocouples notés M sont fixés entre les tubes, au cœur du MCP. Enfin les thermocouples MA et BA ont été ajoutés pour suivre les gradients thermiques autour d'autres tubes que le tube central. Seuls les tubes 2, 4, 5, 10 et 16 en ont été équipés.

Des thermocouples, notés E, ont également été installés côté eau pour suivre la température du fluide caloporteur sur différentes hauteurs pour les tubes 1, 2, 5, 10 et 16. L'Annexe D référence également les thermocouples positionnés sur la paroi intérieure et extérieure de la calandre, notés Vi et Ve, permettant de s'assurer de la fusion complète du MCP suite à une charge. L'ensemble des thermocouples utilisés sont des types T diamètre 1 mm.

### 1.4.3 Détail des thermocouples par hauteur

Toutefois, toutes les hauteurs n'ont pas pu être instrumentées de manière identique. Pour les hauteurs H2 et H10 (voir Figure 6-12), seuls les thermocouples type MA et BA ont été installés. Les hauteurs H3, H5, H7 et H9 (voir Figure 6-13), à l'inverse, sont instrumentées uniquement autour du tube central. Les hauteurs H4 et H8 (voir Figure 6-14) sont les mieux instrumentées avec 12 thermocouples de type « M » répartis sur 6 quartiers angulaires et pour deux rayons différents, 2 thermocouples de type « A » sur les ailettes du tube 1 et 10 thermocouples répartis sur les tubes 2, 4, 5, 10 et 16. Enfin, les thermocouples installés sur la hauteur H6 sont représentés sur la Figure 6-15.

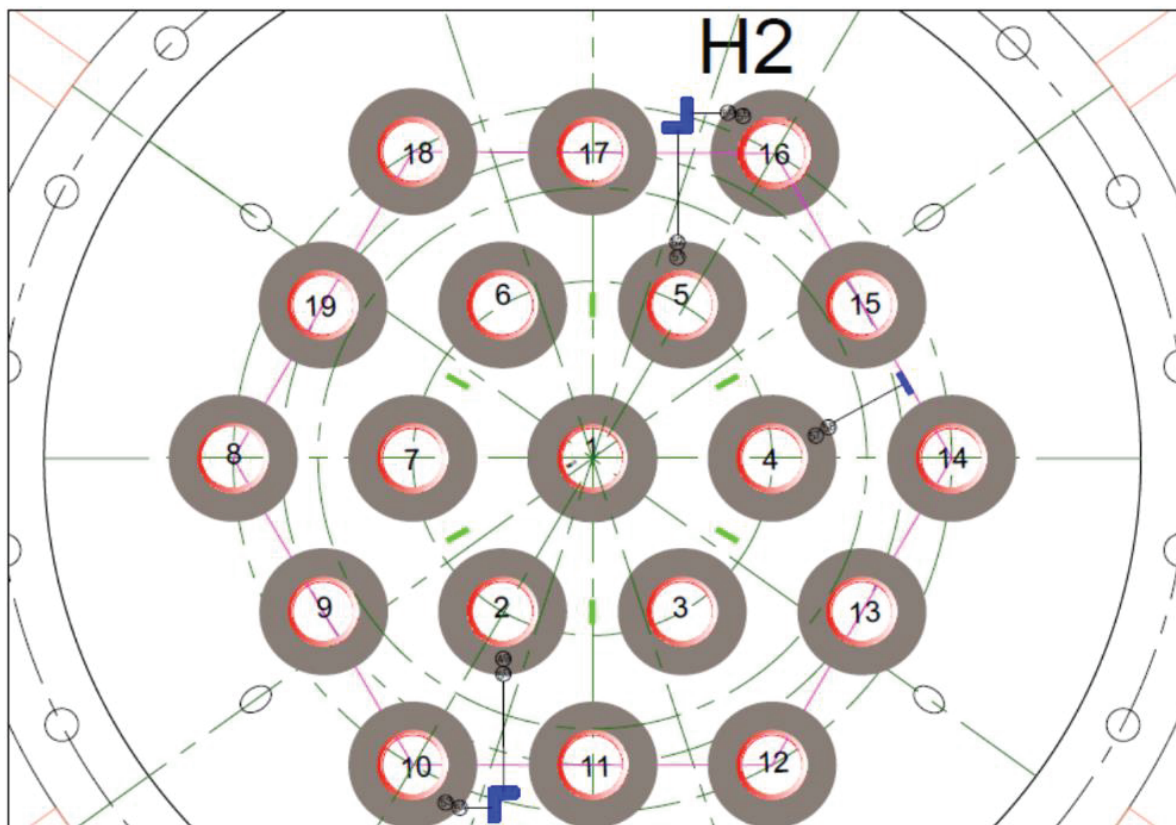


Figure 6-12 : Détail des thermocouples installés pour les hauteurs H2 et H10

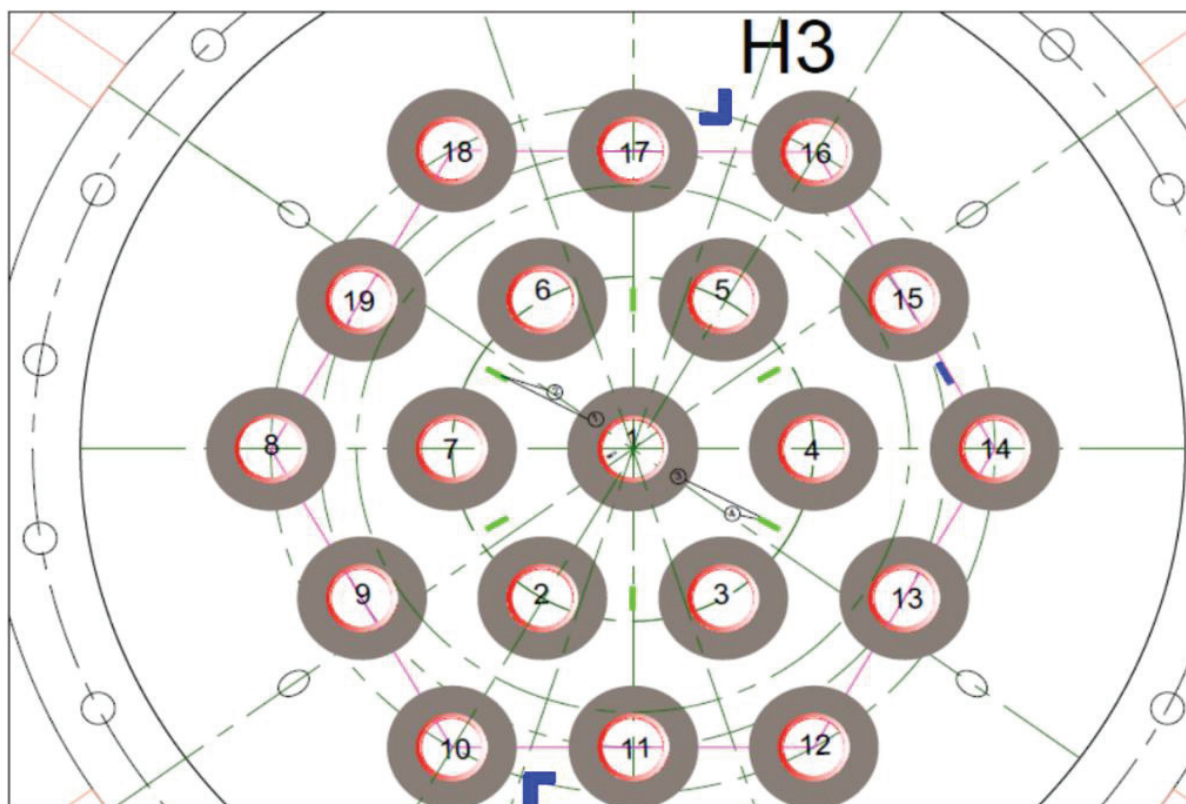


Figure 6-13 : Détail des thermocouples installés pour les hauteurs H3, H5, H7 et H9



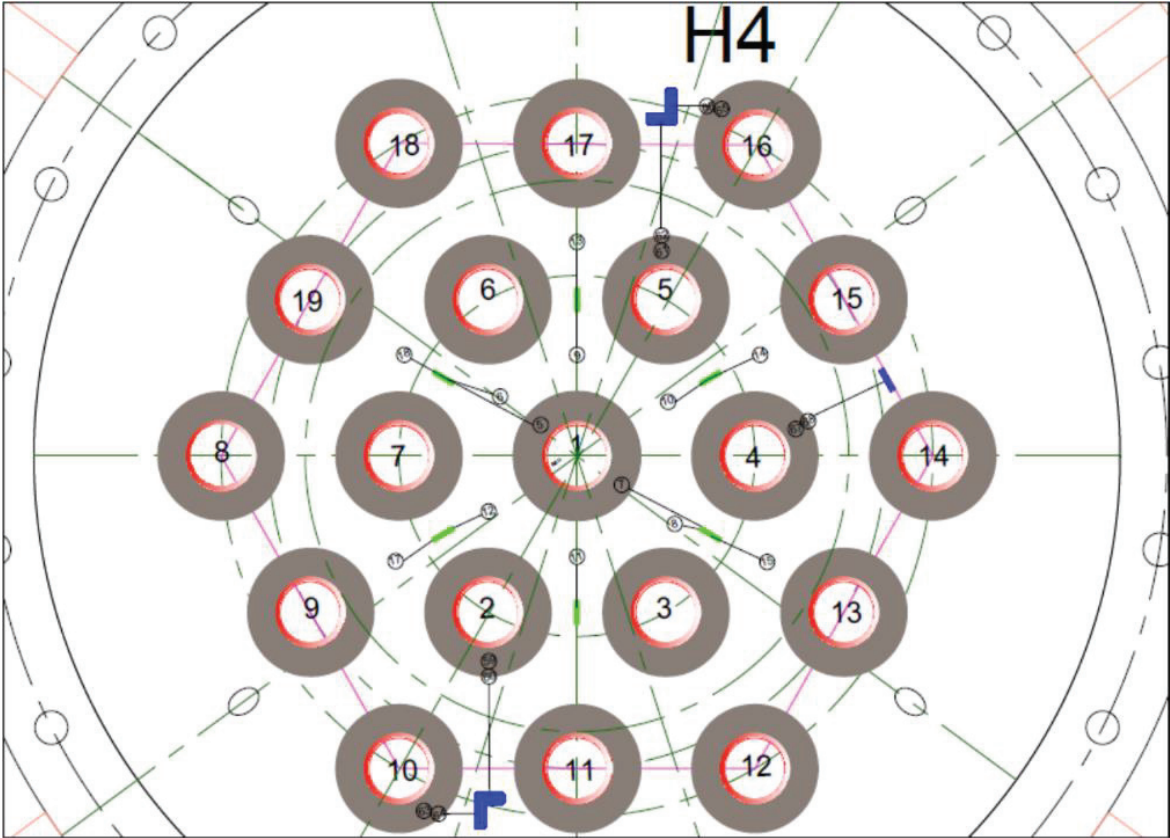


Figure 6-14 : Détail des thermocouples installés pour les hauteurs H4 et H8

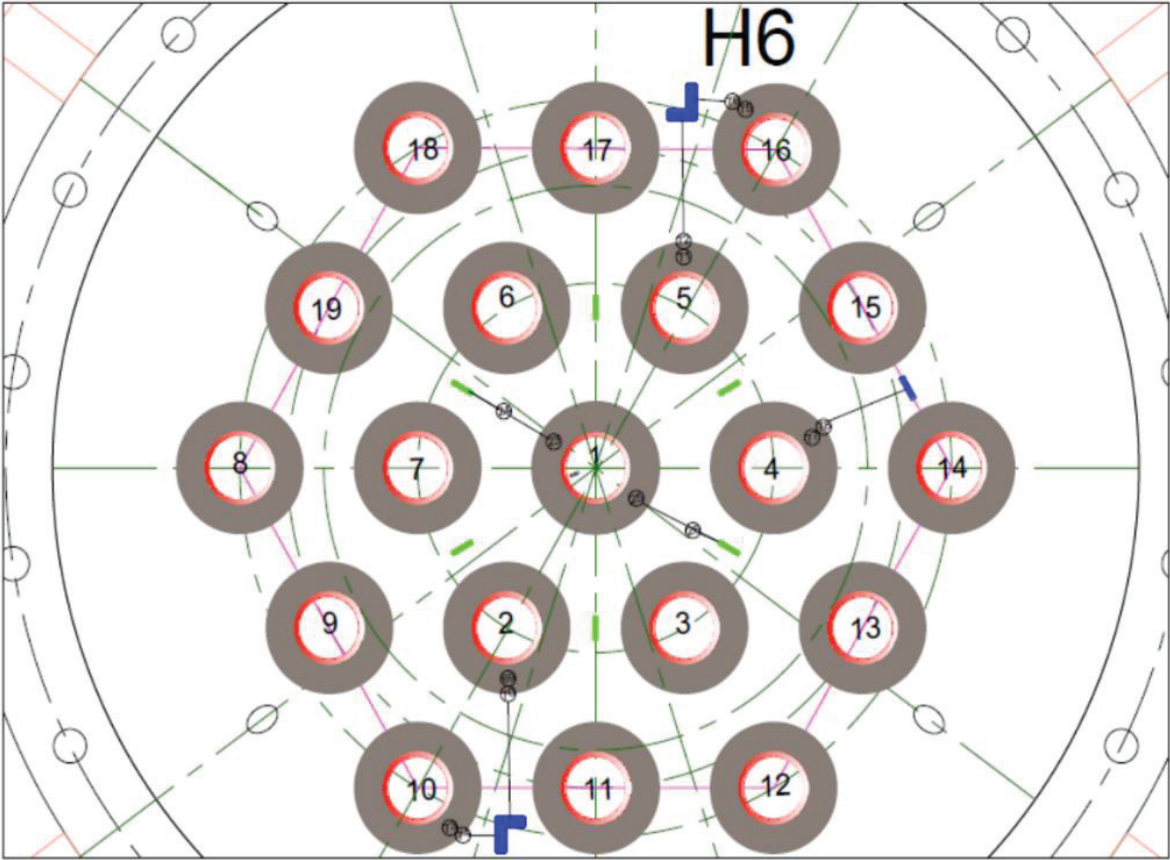


Figure 6-15 : Détail des thermocouples installés pour la hauteur H6

## 2 Etude préliminaire – intérêt du bullage et de l'ensemencement

Dans cette section, une **étude préliminaire** a été réalisée afin de montrer **l'intérêt de coupler bullage et ensemencement pour amorcer efficacement la cristallisation** dans un démonstrateur type MASTIN. Ainsi, les résultats de cycle de charges et de décharges complètes avec ou sans bullage et ensemencement sont présentés.

### 2.1 Protocole expérimental d'un cycle charge décharge

Le protocole expérimental de ce Chapitre vise à étudier les stratégies de rupture de surfusion mise en place dans le démonstrateur MASTIN. Seules des charges et décharges complètes à débit d'eau constant ont été réalisées dans ce travail de thèse. Suite à une charge complète, la phase cristalline étant complètement absente de la cuve, il est alors nécessaire d'ensemencer volontairement ou non le module lors de la décharge suivante. La charge ne posant pas de problème de surfusion, cette étape a peu été étudiée et le protocole décrit ci-après vise simplement à obtenir des fusions les plus complètes possibles. Pour les décharges, seule la variation des paramètres liés au dispositif de rupture de surfusion a été étudiée.

Les cycles de stockage ont été réalisés pour une variation de température **entre 50 et 110°C**. Ainsi, lors d'une charge, de l'eau à 110°C entre par le haut du module initialement à 50°C. Lors d'une décharge, l'eau froide à 50°C circule du bas vers le haut du module, initialement à 110°C. Le débit d'eau est fixé pour la plupart des essais à **500 kg.h<sup>-1</sup> en charge et 125 kg.h<sup>-1</sup> en décharge**. Le débit de 500 kg.h<sup>-1</sup> en charge permet des charges plus rapides compatibles avec un cycle de charge/décharge par jour. Le débit de 125 kg.h<sup>-1</sup> en décharge, relativement faible, permet d'obtenir des niveaux de température sur l'eau plus élevés en sortie, proche de la température de fusion du Xylitol, et de mieux voir les phénomènes pour mieux discriminer les différents paramètres. On note que la charge présentée dans cette étude préliminaire a été réalisée pour un débit d'eau de 125 kg.h<sup>-1</sup>, identique au débit en décharge, pour une meilleure interprétation des résultats de cette charge.

Les charges et décharges sont toutes les deux précédées d'une étape de préchauffe ou de pré-refroidissement de la chaudière d'une dizaine de minutes pendant lesquelles le module est isolé. Ainsi, de l'eau à 50°C entre dans le module dès les premiers instants de la décharge (après évacuation de l'eau chaude stagnante dans les tubes).

**En charge**, le **cordon chauffant** autour de la calandre impose une température de 110°C et permet d'assurer une fusion du MCP sur la paroi intérieure de la calandre. Ce cordon chauffant a également été utilisé pour la charge présentée dans cette étude préliminaire. De plus, un bullage d'azote à **1 L/min** dans l'aiguille centrale (réseau 4) a été mis en place lors des charges afin de rendre inerte le ciel de gaz du module.

Lors des **décharges**, le cordon chauffant est éteint. Pour les décharges avec bullage, le débit d'azote injecté est maintenu constant sur l'ensemble de la décharge. Dans cette section, seul le réseau de bullage 4 et **l'aiguille centrale** ont été utilisés, avec un débit d'azote fixé à **5 L/min**. Pour les décharges avec ensemencement, le petit réservoir du circuit parallèle au réseau 4 présenté précédemment est chargé lors de la pré-décharge. Dans cette section, **20 mg** de poudre de Xylitol cristallisé sont introduits dans la cuve de stockage lorsque la température du MCP autour du tube central 1 passe en dessous de 90°C. Ainsi, le MCP situé dans la zone agitée est bien en dessous de 93°C et les semences peuvent amorcer la nucléation secondaire. Dans cette étude préliminaire, des résultats obtenus pour un ensemencement « **optimisé** » sont également présentés. Cet ensemencement optimisé consiste à injecter **10 fois 20 mg** de poudre de Xylitol à 1 minute d'intervalle. La première injection a lieu lorsque la température du MCP autour du tube 1 passe en dessous de 93°C. La dernière injection a été réalisé

pour une température côté MCP de 89°C environ. L'optimisation de l'ensemencement sera discutée plus en détail sur une étude spécifique en section 3.

Pour cette étude préliminaire, 24 cycles de stockage ont été réalisés, dont 1 décharge sans bullage ni ensemencement, 9 décharges avec bullage mais sans ensemencement, 8 avec bullage et un ensemencement simple et 6 avec bullage et ensemencement optimisé.

### 2.2 Représentation des températures du MCP par interpolation

Afin de visualiser l'évolution des températures du MCP lors des phases de charge et de décharge, il a été décidé de construire une **interpolation** des signaux disponibles sur une découpe verticale du module de stockage. La Figure 6-16 présente pour la hauteur H4 les thermocouples utilisés pour construire cette interpolation. La ligne jaune en pointillés représente l'axe de coupe. Ainsi, 5 tubes seront représentés. La température dans le module de stockage est supposée suivre une isométrie radiale autour de chaque tube. Les thermocouples entourés en rouge ont alors été projetés sur l'axe jaune. A noter que pour les tubes 2, 5, 10 et 16, les thermocouples MA et BA disponibles ont été projetés sur deux points différents à partir d'une symétrie centrale autour du tube concerné, à la fois vers l'intérieur et l'extérieur du module. Pour les conditions aux limites, les thermocouples positionnés sur la paroi intérieure de la calandre ont été utilisés.

La température de l'eau dans les 5 tubes a aussi été représentée avec une interpolation 1D sur l'axe vertical.

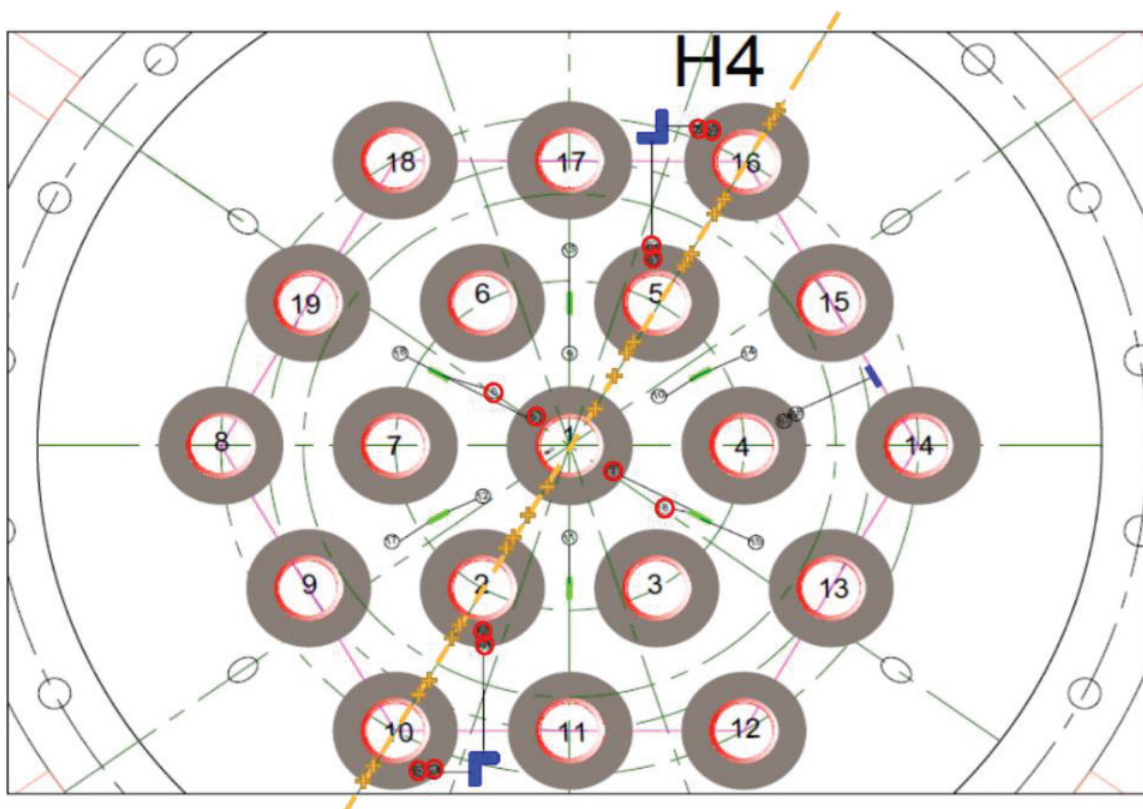


Figure 6-16 : Thermocouples utilisés pour l'interpolation.  
En rouge, les thermocouples retenus. En jaune, leur projection sur l'axe représenté

Les projections des différents thermocouples sont représentées par des croix noires sur la découpe verticale du module en Figure 6-17. Chaque croix correspond alors à une valeur expérimentale qui sera utilisée pour reconstruire par interpolation linéaire les gradients de température dans le module de



stockage, sur l’eau et sur le MCP. A noter que les inserts hydrauliques ne sont pas représentés à l’échelle afin que les gradients sur l’eau soient visibles. Les pointillés représentent les limites des ailettes de chaque tube.

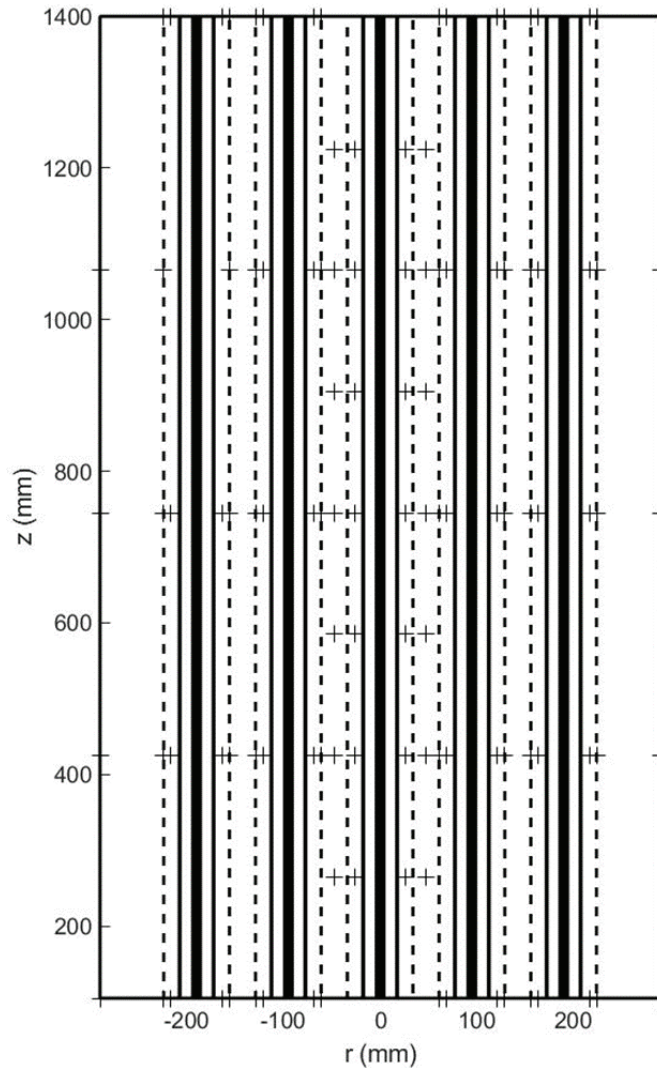


Figure 6-17 : Coupe verticale et projections des thermocouples utilisés pour l’interpolation des signaux et le suivi des gradients de température dans le module. Les projections des thermocouples sont représentées par des croix noires  
 En pointillés : limites des ailettes pour chaque tube  
 En train plein : parois de la calandre, tubes et inserts hydrauliques

Les cartographies de l’évolution de la température dans le module de stockage sont extrapolées à partir de relativement peu de valeurs expérimentales, notamment pour les zones de jonction entre la calandre et les plaques tubulaires. Elles permettront donc de proposer une vision d’ensemble du stockage et de faciliter la compréhension des phénomènes mis en avant mais elles devront être utilisées avec précaution, notamment dans les zones avec peu de points expérimentaux.

### 2.3 Résultats charge

Les résultats d’une charge du module, réalisée pour un débit d’eau de **125 kg.h<sup>-1</sup>**, sont présentés ci-dessous. La Figure 6-18 représente l’évolution de la température en entrée (en haut) et en sortie (en bas) du module de stockage. La Figure 6-19 représente l’évolution de la température du Xylitol autour



du tube central 1 pour différentes hauteurs (thermocouples M n°2, 20, 28 et 46). On précise que cette charge a été réalisée sans bullage.

Sur la Figure 6-19, la température du MCP augmente d'abord rapidement de 50 à 93°C, la température de fusion du Xylitol. Lors de cette partie sensible, des gradients verticaux sont observables. L'eau chaude arrivant par le haut du module de stockage, le MCP en haut de la cuve est réchauffé plus rapidement. Le MCP fond ensuite progressivement sur un long plateau à 93°C : on retrouve la température de fusion du Xylitol mesurée au Chapitre 3. Une fois le Xylitol fondu, les signaux de température ré-augmentent progressivement vers 100°C. Le MCP en haut de cuve fond plus rapidement que celui situé en bas de cuve. A noter que l'ordre et la longueur des différents plateaux de fusion par hauteur est significatif d'une fusion « piston » de haut en bas.

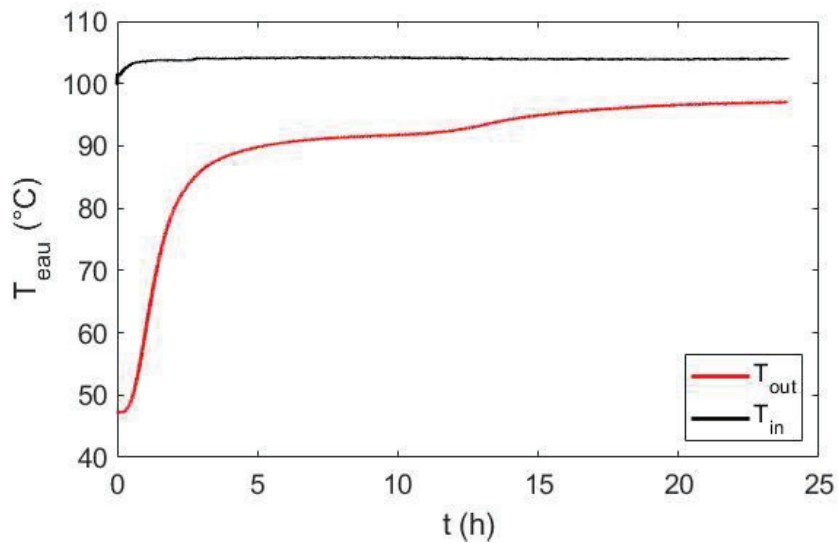


Figure 6-18 : Température de l'eau en entrée et en sortie du module de stockage en charge  
Débit d'eau : 125 kg.h<sup>-1</sup> ; température source chaude : 110°C

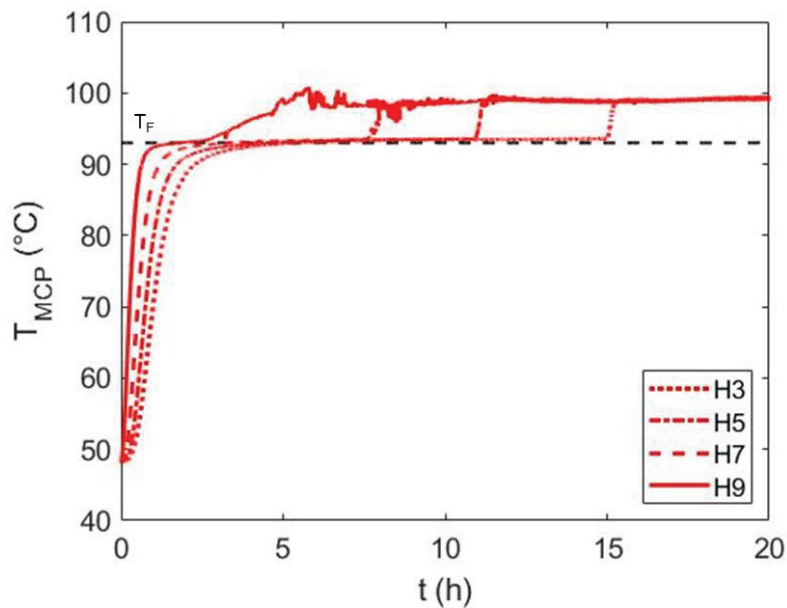


Figure 6-19 : Evolution de la température du MCP autour du tube central pour différentes hauteurs lors d'une charge  
Débit d'eau : 125 kg.h<sup>-1</sup> ; température source chaude : 110°C  
 $T_F = 93^\circ\text{C}$  : température de fusion du Xylitol

Sur la Figure 6-18, la température en entrée du module est constante mais n’est pas égale à la température de la source chaude (110°C), probablement à cause des différentes pertes thermiques. Pour la température en sortie, on retrouve des courbes typiques de charges pour ce genre de module de stockage [14]. La température de l’eau augmente rapidement jusqu’à un palier légèrement inférieur à la température de fusion du MCP, à cause des gradients thermiques à travers l’échangeur entre le MCP et l’eau. Puis, lorsque la fusion est terminée, la température ré-augmente et tend progressivement vers la température en entrée. La charge a été arrêtée au bout de 24 heures. Ce temps relativement long peut s’expliquer par la faible différence de température entre l’entrée du stockage et la température de fusion du MCP et par l’éloignement des tubes et du MCP proche de la paroi intérieure de la calandre.

La Figure 6-20 représente 4 cartographies des températures dans le module de stockage pour différents instants lors de la charge. Le MCP solide, initialement à 50°C à  $t_0$ , commence par monter en température (visible à 1 h). On remarque que **les gradients thermiques, principalement verticaux, ont aussi une composante radiale**, la chaleur ayant du mal à atteindre le MCP à l’extérieur du faisceau de tubes, proche de la calandre. Au bout de 10 h, le MCP en haut de cuve a déjà fondu et dépassé les 100°C tandis que le MCP en bas de cuve, en orange, est encore sur le plateau de fusion. Au bout de 20 h, la quasi-totalité du MCP a fondu, excepté pour le MCP en bas de cuve et proche de la paroi de la calandre.

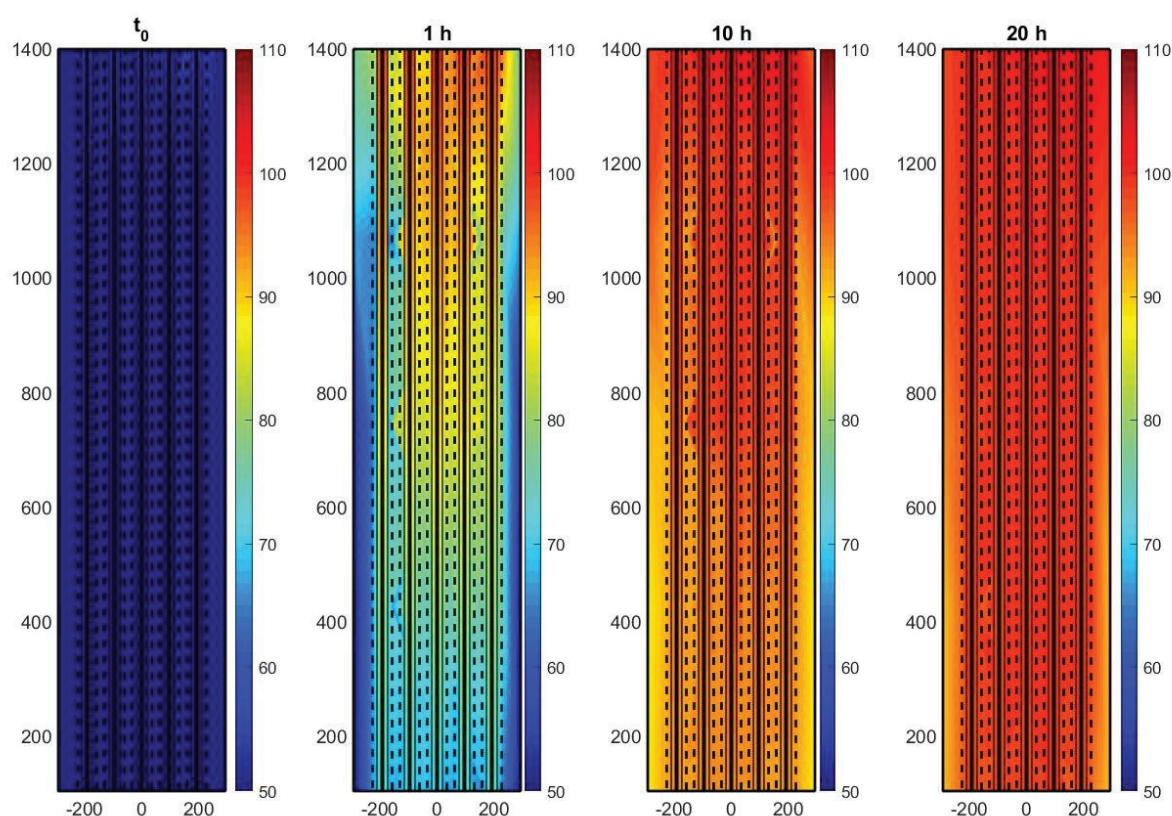


Figure 6-20 : Cartographies des températures dans le module MASTIN pour différents instants d’une charge  
Débit d’eau : 125 kg.h<sup>-1</sup>

Face à ce temps de charge relativement long, même avec cordon chauffant, il a été décidé de réaliser l’ensemble des autres charges à un débit d’eau plus important (500 kg.h<sup>-1</sup>), permettant une **charge complète en une douzaine d’heures**.

Les températures de l’eau en entrée et en sortie du module de stockage ont également été utilisées pour calculer l’évolution de l’énergie stockée lors de la charge par bilan énergétique sur l’eau :

$$U_{\text{charge}} = \int_{t_0}^t C_{p,\text{eau}} \cdot Q_{\text{eau}} \cdot (T_{\text{in}} - T_{\text{out}}) \cdot dt \quad (6-7)$$

Avec  $Q_{\text{eau}} = 125 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  le débit d'eau et  $C_{p,\text{eau}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  la capacité calorifique de l'eau.

La Figure 6-21 représente l'évolution de l'énergie stockée  $U_{\text{charge}}$  en kWh au cours d'une charge. On retrouve une énergie finale légèrement supérieure aux 42 kWh estimés en section 1.2. Cet écart final peut s'expliquer par les incertitudes importantes lorsque l'on intègre des données expérimentales et par le fait qu'une partie de l'énergie prélevée au fluide caloporteur est dissipée.

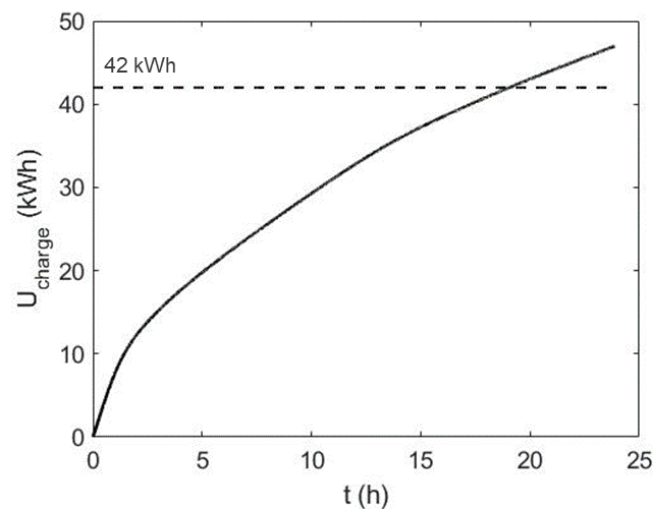


Figure 6-21 : Evolution de l'énergie stockée dans le module MASTIN au cours d'une charge (en kWh)  
Débit d'eau : 125 kg.h<sup>-1</sup>

Une fois le module chargé, **la difficulté est alors de faire cristalliser le Xylitol lors de la décharge suivante.**

## 2.4 Résultats décharge

### 2.4.1 Côté eau

La température de l'eau en sortie (en haut de cuve) pour 24 décharges est représentée Figure 6-22. En bleu sont représentées **9 décharges avec bullage mais sans ensemencement**. En mauve, **8 décharges avec bullage et un ensemencement simple** et, en rouge, **6 décharges couplant bullage et ensemencement optimisé**. En vert, **une décharge sans bullage ni ensemencement** a été réalisée pour comparaison. A noter que cette décharge sans bullage a été reproduite 3 fois avec des résultats similaires.

Pour l'ensemble des différents essais, la température de l'eau en sortie du module de stockage décroît progressivement de 110 à 93°C. Ensuite les comportements diffèrent en fonction de la stratégie de rupture de surfusion adoptée.

Pour la courbe en vert sans bullage, le palier de cristallisation est absent et la température de l'eau décroît simplement jusqu'à 50°C. Il est alors probable que la cristallisation du Xylitol n'ait pas été amorcée pour cet essai (ou avec une cinétique bien trop lente) et que, à l'état final, le Xylitol soit toujours à l'état surfondu. **Il est donc bien nécessaire d'équiper le module de stockage d'une**

**technique d'amorçage de la cristallisation du Xylitol.** Il est intéressant de remarquer que, pour la décharge réalisée sans bullage, les niveaux de température restitués sont légèrement plus élevés que pour les essais avec bullage en début de décharge. Cette observation sera reprise et discutée après avoir présenté l'évolution de la température côté MCP.

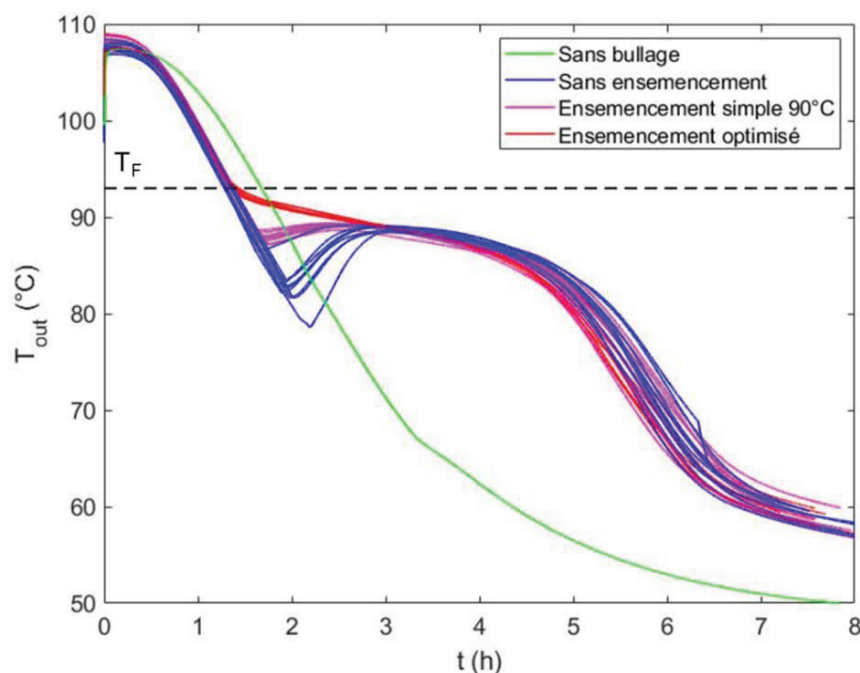


Figure 6-22 : Température de l'eau en sortie du module de stockage pour différentes décharges, avec ou sans ensemencement et bullage  
Débit d'eau : 125 kg.h<sup>-1</sup> ;  $T_F$  : température de fusion du Xylitol

Pour les essais avec bullage, la température de l'eau ré-augmente plus ou moins rapidement et suit un palier légèrement décroissant durant la cristallisation du MCP, que ce soit avec ou sans ensemencement. La température de l'eau en sortie recommence à décroître fortement après 5 h de décharge et tend progressivement vers 50°C lors du refroidissement du MCP cristallisé. Au bout de 8 h, l'essentiel de la décharge a été réalisée et l'eau en sortie du module est inférieure à 60°C pour l'ensemble des essais.

Le choix de la technique d'amorçage de la cristallisation influe principalement sur la température de l'eau entre 1 et 3 h. Sans ensemencement, la cristallisation a bien été amorcée pour l'ensemble des 9 essais. A priori, la cuve de stockage MASTIN est donc **fortement exposée aux risques d'ensemencement involontaire**. Toutefois, le temps de remontée en température de l'eau en sortie n'est pas reproductible, avec des variations pouvant aller jusqu'à plus de 30 minutes. A l'inverse, l'ajout d'une étape d'ensemencement (en mauve) permet d'amorcer la cristallisation plus rapidement et de façon plus reproductible. On retrouve alors un comportement similaire aux décharges réalisées à plus petite échelle au Chapitre 4. **L'ajout d'une étape d'ensemencement est toujours pertinent à l'échelle du démonstrateur, permet d'amorcer plus rapidement et de façon plus maîtrisée la cristallisation du Xylitol.**

Pour les courbes en rouge (ensemencement optimisé), la température de l'eau en sortie rejoint directement le plateau décroissant de cristallisation une fois en dessous de 93°C. **L'optimisation de l'ensemencement a donc permis de complètement supprimer la baisse initiale de température de l'eau en sortie du module due à la surfusion du MCP.** Ce résultat, très prometteur, montre qu'une bonne maîtrise du procédé d'ensemencement peut permettre d'amorcer de manière plus efficace la restitution de la chaleur latente.

A partir de la température en entrée et en sortie du module de stockage, l'énergie restituée a été calculée par équilibre thermique sur l'eau (voir Eq. (6-7)). L'évolution de cette énergie restituée au cours de la décharge est représentée Figure 6-23 pour les différentes techniques d'amorçage de la cristallisation.

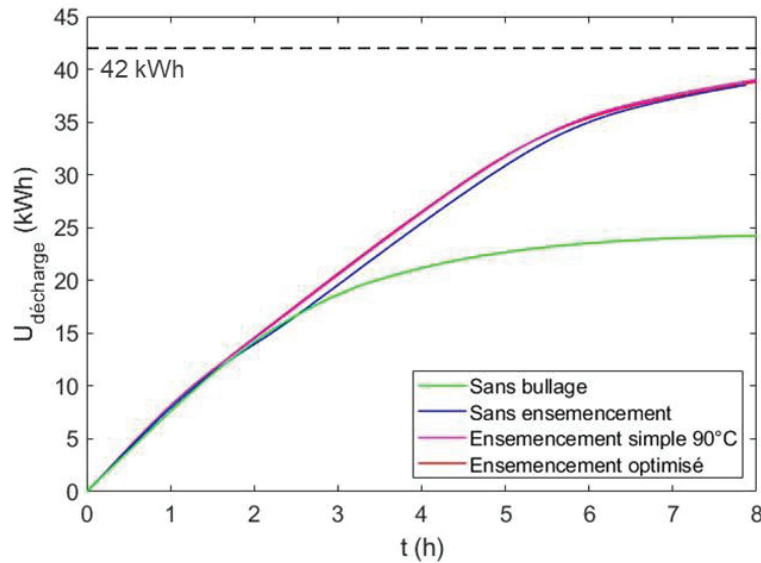


Figure 6-23 : Energie récupérée sur l'eau en sortie du module de stockage pour différentes décharges, avec ou sans ensemencement et bullage.

Pour l'ensemble des essais avec bullage, l'énergie restituée est très proche et tend vers les 42 kWh estimés en section 1.2. Sans bullage, courbe en vert, il manque une vingtaine de kWh en fin de décharge, ce qui pourrait correspondre à l'énergie du changement de phase, estimée à 26 kWh.

Afin de quantifier le manque de reproductibilité de l'amorçage de la cristallisation en l'absence d'une étape d'ensemencement, la Figure 6-24 représente l'écart type au cours du temps sur la température de l'eau en sortie du module de stockage pour chaque stratégie d'amorçage de la cristallisation. Cet écart type a été calculé sur 9 décharges pour les essais sans ensemencement, 8 décharges avec ensemencement et 6 avec ensemencement optimisé.

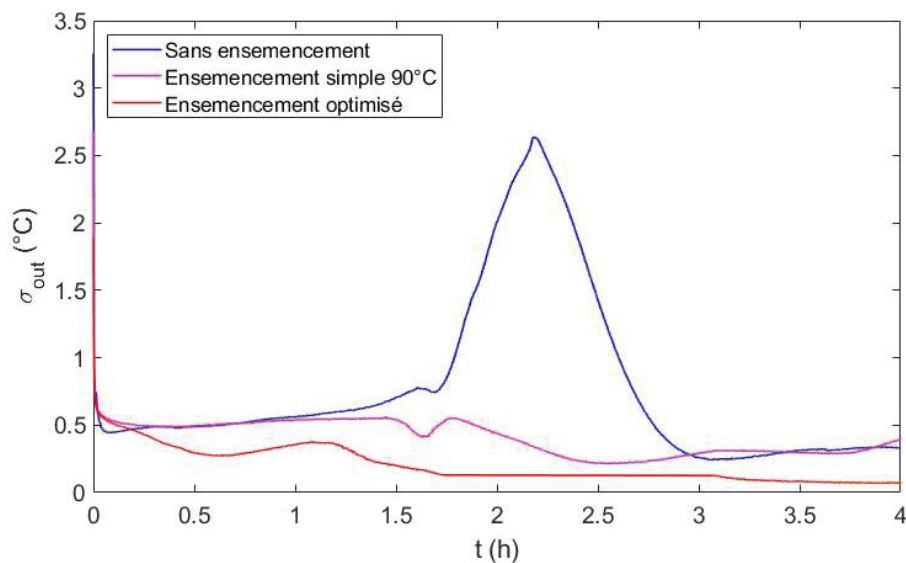


Figure 6-24 : Répétabilité des protocoles d'amorçage de la cristallisation : écart type sur les températures de l'eau en sortie du module de stockage au cours du temps par protocole expérimental



Sur la Figure 6-24, on observe que les écart-types entre les différents essais sont relativement constants, autour de 0,5°C, sauf pour les essais sans ensemencement. Entre 1,5 et 3 h, un pic allant jusqu'à 2,7°C est observable. Ce pic est dû au manque de reproductibilité sur l'amorçage de la cristallisation. Une fois de plus, il apparaît que l'ajout d'une étape d'ensemencement permet d'améliorer la reproductibilité et donc la maîtrise des décharges du module MASTIN.

### 2.4.2 Côté MCP

La Figure 6-25 représente l'évolution de la température du Xylitol dans la cuve autour du tube central 1 au cours du temps pour les hauteurs H3, H5, H7 et H9 (respectivement les thermocouples M n°2, 20, 28 et 46) et pour les différentes stratégies d'amorçage de la cristallisation présentées précédemment.

Sans bullage, le MCP, initialement à 110°C, refroidit progressivement jusqu'à 50°C sans cristalliser. La température des thermocouples en bas de cuve diminue plus rapidement puisque l'eau froide entre par le bas de la cuve. On retrouve alors des gradients thermiques verticaux typiques des systèmes de stockage thermique type tubes et calandre sans système de bullage [14].

Pour les essais avec bullage, la température du MCP diminue dans un premier temps lors du refroidissement du MCP liquide. Puis elle remonte plus ou moins rapidement après l'amorçage de la cristallisation. Le changement de phase a lieu à une température constante, très proche de la température de fusion du MCP. Puis, une fois le MCP cristallisé, sa température décroît progressivement jusqu'à 50°C.

On retrouve des comportements très similaires aux cristallisations complètes étudiées au Chapitre 4. Lors de la partie sensible liquide et de la recalescence, **le bullage a tendance à homogénéiser la température du MCP**. A l'inverse, une fois la cristallisation terminée, on retrouve des gradients thermiques verticaux semblables à ceux des décharges de la littérature sans bullage [14].

De plus, on remarque que l'ajout d'une étape d'ensemencement puis son optimisation permet bien de réduire le temps d'amorçage de la cristallisation. Contrairement aux suivis de la température de l'eau en sortie du module, une légère surfusion du MCP est visible pour l'ensemencement optimisé. C'est le comportement thermique global de l'échangeur qui permet que cette légère surfusion n'influe pas sur les niveaux de température restitués.

Pour les essais avec bullage, on remarque que le palier de cristallisation a lieu à une température très légèrement inférieure à 93°C, la température de fusion du Xylitol. Cette différence peut s'expliquer par le faible taux de croissance cristalline du Xylitol. En effet, pour les MCP présentant des faibles cinétiques de croissance, la cristallisation a souvent lieu à une température d'équilibre inférieure à la température de fusion [40]. La technique d'amorçage de la cristallisation proposée dans ce Chapitre ne permet donc pas de créer suffisamment de germes pour compenser complètement le faible taux de croissance du Xylitol. De plus, il est probable que ce palier de cristallisation inférieur à 93°C induise des niveaux de température restitués plus faibles côté eau, ce qui n'est pas souhaitable. En effet, des décharges réalisées à 500 kg.h<sup>-1</sup> ont montré que pour un débit d'eau plus important, ce palier avait lieu à une température encore plus basse. Une solution aurait aussi pu consister à baisser légèrement le débit d'eau en décharge afin de réduire la vitesse de refroidissement côté MCP.

Par ailleurs, les suivis en température de la Figure 6-25 peuvent permettre d'expliquer les niveaux de température restitués plus importants entre 1 et 2 heures pour la décharge sans bullage (voir Figure 6-22). En effet, sur la Figure 6-25, on observe qu'entre 1 et 2 h, l'ensemble des thermocouples sont déjà en dessous de 93°C pour les décharges avec bullage alors que les thermocouples en haut de cuve mesurent toujours une température supérieure à 100°C sans bullage. **L'homogénéisation de la température par le bullage crée alors une zone « tiède » en haut du stockage**, sans échange



thermique, l'eau dans les tubes étant déjà à la température du MCP environnant. Si l'agitation permet a priori de meilleurs échanges convectifs entre les tubes et le MCP liquide en bas de cuve, elle semble avoir un impact global négatif sur la température restituée et ralentir la restitution de la chaleur stockée pour cette géométrie d'échangeur. L'homogénéisation du MCP liquide fera l'objet d'une étude détaillée en section 4.

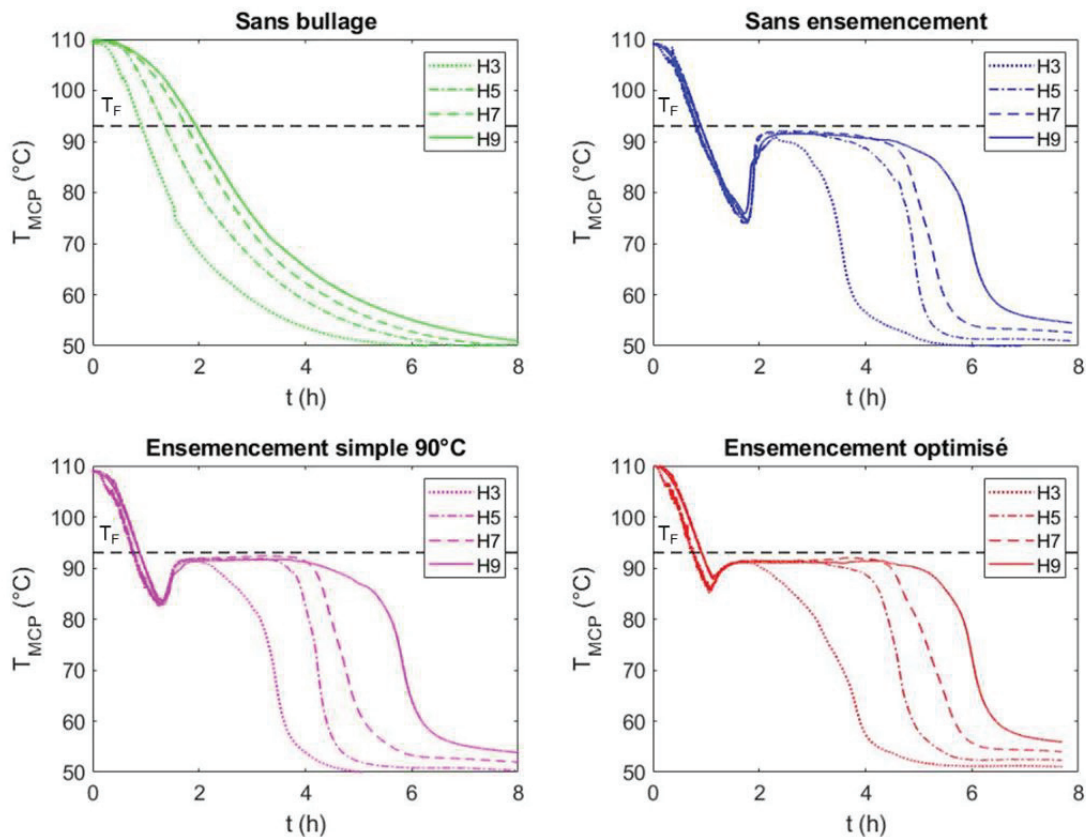


Figure 6-25 : Evolution de la température du MCP autour du tube central pour différentes hauteurs et différentes techniques d'amorçage de la cristallisation du Xylitol  
 $T_F = 93^\circ\text{C}$  : température de fusion du Xylitol

Afin de visualiser les gradients thermiques côté MCP, les Figure 6-26 et Figure 6-27 représentent les cartographies de la température dans le module de stockage à différents instants pour une décharge avec ou sans bullage.

Pour la Figure 6-26, **sans bullage**, la cuve de stockage, initialement à  $110^\circ\text{C}$ , est progressivement refroidie jusqu'à  $50^\circ\text{C}$ . A 1 h, le MCP en bas de cuve refroidit beaucoup plus vite que le MCP en haut de cuve, **un gradient thermique vertical** est observable. A noter que le MCP reste liquide au cours de cette décharge. A 4 h, le MCP est déjà proche des  $50^\circ\text{C}$ , aucune cristallisation n'a eu lieu.

Pour la Figure 6-27, **avec bullage** et ensemencement simple, **les gradients thermiques** côté MCP à 1 h **sont bien moins importants**, en particulier autour du tube central (au pied duquel le bullage est réalisé). En haut du module, le MCP est clairement plus froid que sur la Figure 6-26, ce qui explique la température d'eau en sortie du module plus faible. Toutefois, on observe que l'homogénéisation n'est pas parfaite, notamment en fond de cuve et à proximité des parois de la calandre. Au bout de 4 h, le MCP ayant cristallisé sur la partie basse du module, l'homogénéisation n'est plus possible et un gradient vertical est de nouveau observable. Au bout de 7 h, le MCP proche des parois de la calandre

n’a pas encore fini de cristalliser, probablement à cause de la faible conductivité du Xylitol et de la difficulté à refroidir le MCP loin de l’échangeur.

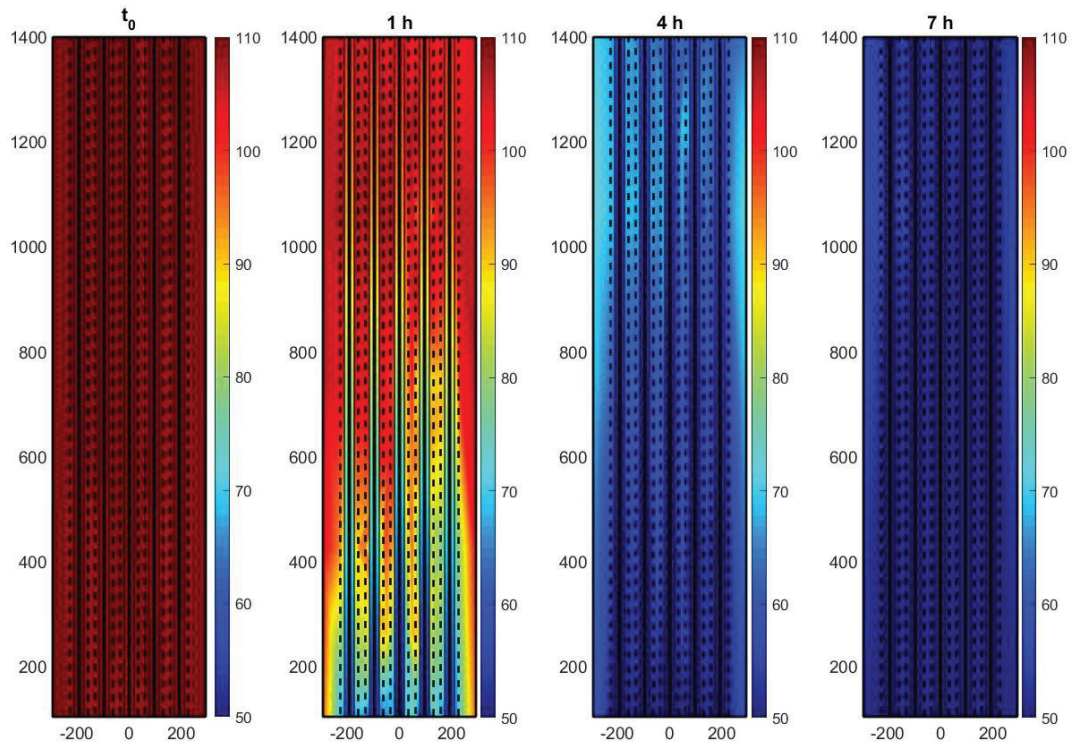


Figure 6-26 : Cartographies des températures dans le module de stockage pour différents instants pour une décharge sans bullage ni ensemencement

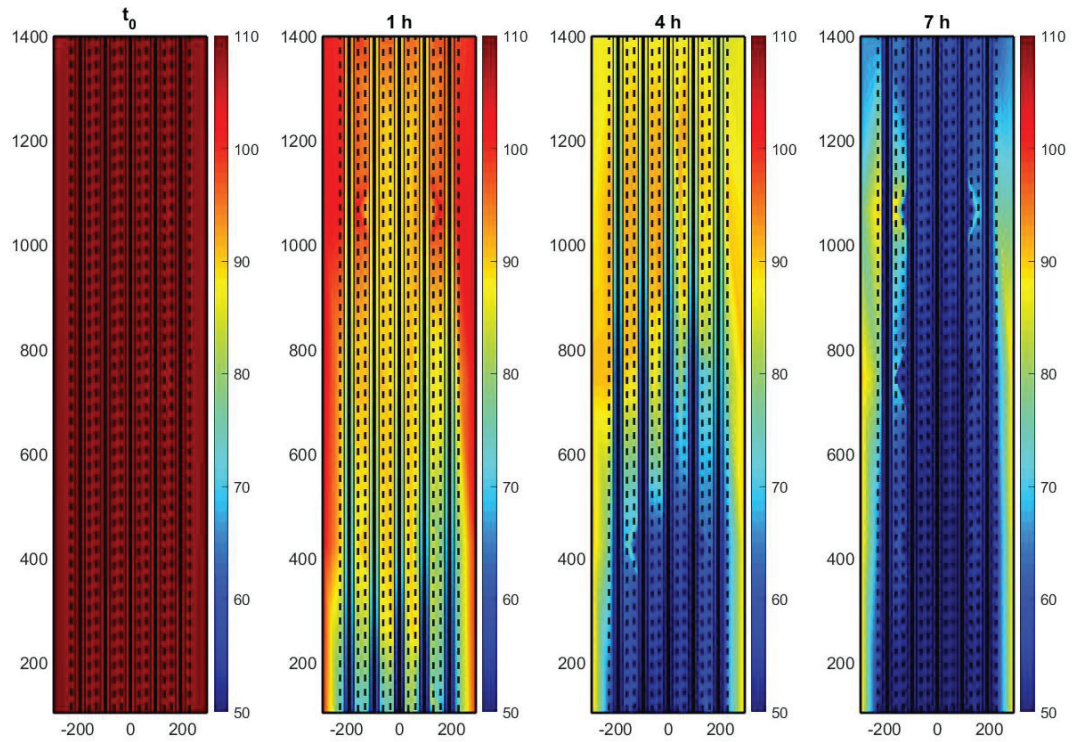


Figure 6-27 : Cartographies des températures dans le module de stockage pour différents instants pour une décharge avec bullage et ensemencement simple.

### 2.4.3 Bilan étude préliminaire

Lors de cette étude préliminaire, il a été montré que sans dispositif d'amorçage de la cristallisation, il est impossible de récupérer la chaleur latente stockée dans le Xylitol lors de la fusion. Si un simple système de bullage permet d'amorcer la cristallisation, cette technique est peu reproductible, même à l'échelle du démonstrateur. **L'utilisation couplée du bullage et d'un ensemencement apparait comme une technique prometteuse pour amorcer de façon rapide et reproductible la cristallisation du Xylitol dans un module type tubes et calandre.**

De plus, il a été montré qu'il est possible **d'optimiser la méthode d'ensemencement et de complètement supprimer les effets de la surfusion du Xylitol** sur les niveaux de température restitués, même si la surfusion persiste en réalité légèrement pour le MCP. La section 3 propose alors d'étudier plus en détail la stratégie d'ensemencement et l'optimisation de ce procédé.

Si le bullage est nécessaire pour amorcer la cristallisation du MCP, il induit une **homogénéisation** thermique du Xylitol en phase liquide et des niveaux de température restitués plus faibles sur l'eau en sortie du module de stockage. Pour dimensionner un système réel, une bonne compréhension de ces phénomènes paraît alors nécessaire. En ce sens, la section 4 propose d'étudier l'influence du débit de bullage et du nombre de points d'injection notamment sur l'homogénéisation thermique côté MCP sur les premières heures de décharge.

## 3 Optimisation de la méthode d'ensemencement

Cette section propose d'étudier plus en détail l'optimisation de la méthode d'ensemencement. Dans la section précédente, l'ensemencement « optimisé » a permis de complètement supprimer les effets de la surfusion du Xylitol sur les niveaux de températures restitués côté eau. Le but de cette section est donc de déterminer quels paramètres ont permis ce résultat, en comparaison à l'ensemencement simple à 90°C. Par rapport à ce dernier, l'ensemencement optimisé a lieu plus tôt, utilise 10 fois plus de quantité de semence répartie en 10 injections. L'ensemble de ces paramètres seront alors étudiés indépendamment.

### 3.1 Influence de la température d'ensemencement

Au Chapitre 4, il a été montré que la température d'ensemencement est le premier paramètre important pour déterminer le temps d'induction, puisqu'il est nécessaire de passer en dessous de la limite d'activation de la nucléation secondaire surfacique pour former massivement de nouveaux nuclei. Dans un premier temps, il a donc été choisi d'étudier l'influence de ce paramètre à l'échelle du démonstrateur.

#### 3.1.1 Protocole expérimental

Les décharges réalisées dans cette section reprennent le protocole expérimental avec ensemencement simple de l'étude préliminaire décrit en section 2.1. Lors des décharges, le débit d'eau est fixé à 125 kg.h<sup>-1</sup> et le bullage se fait uniquement sur le réseau 4 et l'aiguille centrale avec un débit de 5 L/min. Pour l'ensemencement, le réseau est chargé avec 20 mg de poudre de Xylitol. La poudre est injectée dans la cuve de stockage lorsque la température du MCP autour du tube central 1 en H5 passe en dessous de la valeur choisie. En section 2.4, il a été montré que le bullage homogénéise les températures autour du tube central, la poudre est donc injectée dans une zone relativement homogène. En pratique, les thermocouples positionnés en H5 ont été utilisés pour piloter le moment de l'injection.

6 températures d'ensemencement différentes ont été étudiées, de **78 à 93°C**. Au-dessus de 93°C, le Xylitol n'est pas encore à l'état surfondu et il est inutile d'ensemencer le module de stockage. On note que les essais avec ensemencement simple présentés en section 2 ont été réalisés pour une température d'ensemencement de 90°C. La bonne reproductibilité de ces essais à 90°C a été étendue aux autres températures d'ensemencement, pour lesquelles seules 1 à 3 décharges ont été réalisées.

### 3.1.2 Résultats

La Figure 6-28 représente la température de l'eau en sortie et la température du MCP autour du tube central pour 6 décharges avec chacune une température d'ensemencement différente. La température du MCP est représentée par le thermocouple M positionné en H5 (n°20), notamment utilisé pour piloter l'ensemencement. Le moment de l'ensemencement est représenté par un rond sur chacune des courbes. Sur la légende, chaque essai est nommé en fonction de sa température d'ensemencement. Ainsi, la décharge avec ensemencement simple de la section 2 est nommée « ENS90 », l'injection de la semence ayant été faite pour une température de 90°C côté MCP. A noter que seules les 4 premières heures ont été représentées afin de bien visualiser les variations de température lors de l'amorçage de la cristallisation. Pour la suite de la décharge, les courbes sont relativement bien superposées et la température d'ensemencement ne semble pas avoir d'influence.

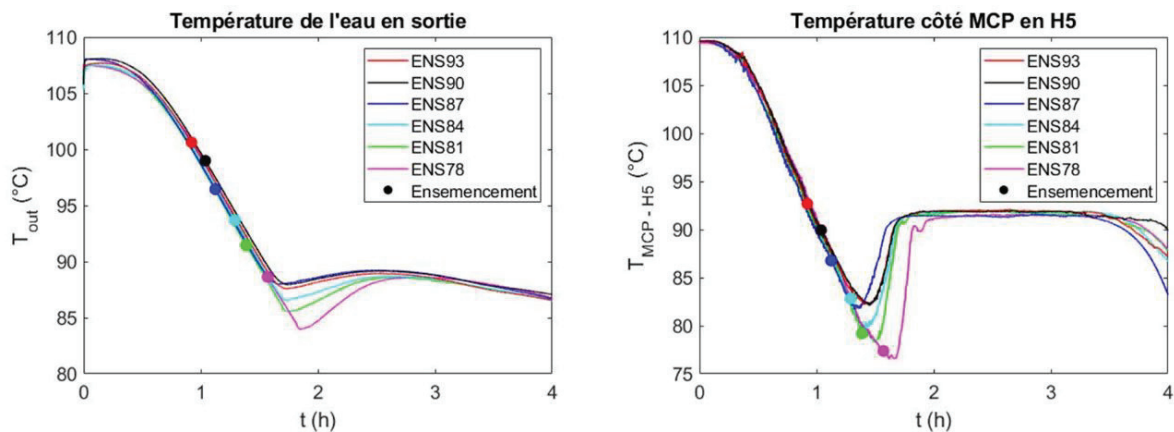


Figure 6-28 : Températures de l'eau en sortie du module (à gauche) et du MCP autour du tube central (à droite)

Sur la Figure 6-28, les décharges réalisées avec un ensemencement à 93, 90 et 87°C donnent des résultats très proches. **Pour ces températures, ensemencer plus tôt le module de stockage ne permet pas d'accélérer l'amorçage de la cristallisation.** A noter que pour ces trois essais, la restitution de la chaleur latente démarre lorsque la température côté MCP atteint **83°C** environ.

A l'inverse, pour des températures d'ensemencement plus faibles (84, 81 et 78°C), l'amorçage de la cristallisation a lieu plus tardivement. Ceci se traduit par des variations des niveaux de température plus importantes côté eau et côté MCP entre 1 et 3 h. **En dessous de 87°C, il est préférable d'ensemencer le module de stockage le plus tôt possible afin d'amorcer la cristallisation le plus rapidement possible.**

Puisque le changement de température d'ensemencement n'a pas d'impact entre 87 et 93°C, ce paramètre ne semble pas être responsable des meilleurs résultats obtenus pour l'ensemencement optimisé de la section 2.

### 3.1.3 Discussion : le temps d'induction dans MASTIN

Sur la Figure 6-28, il est intéressant de noter que, côté MCP, une température d'ensemencement plus faible permet de réduire le temps de latence entre l'ensemencement et le début de la remontée en



température. Cette observation est cohérente avec les temps d'induction étudiés au Chapitre 4. Pour approfondir la discussion, il est alors nécessaire de définir un temps d'induction dans le démonstrateur MASTIN.

Pour les essais présentés en Figure 6-28, il a été défini un temps d'induction comme le temps entre l'ensemencement et le début de la remontée en température du MCP, détecté par une augmentation de 0,5°C par rapport à la valeur minimale mesurée par le thermocouple n°20 au cours de l'amorçage de la cristallisation. De manière analogue à la démarche proposée au Chapitre 4, la température du MCP  $T_{ENS}$  correspondant à ce temps d'induction a été définie comme la moyenne des températures mesurées par le thermocouple n°20 en H5 entre l'ensemencement et le début de la cristallisation. Il a été choisi d'utiliser cette température moyenne afin de visualiser au mieux la limite de zone métastable pour la nucléation secondaire surfacique dans le démonstrateur MASTIN. Toutefois, il est important de noter que pour les températures  $T_{ENS}$  élevées, cette température moyenne est finalement peu représentative puisque la température du MCP varie en réalité beaucoup au cours de la période d'induction.

Les variations du temps d'induction en fonction de cette température d'ensemencement dans le démonstrateur MASTIN ont été représentées sur la Figure 6-29.

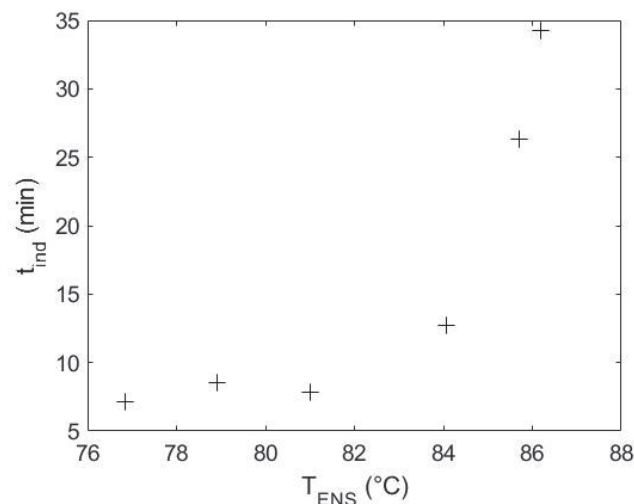


Figure 6-29 : Temps d'induction autour du tube central en H5 dans le démonstrateur MASTIN en fonction de la température moyenne vue par le MCP pendant la période d'induction

Sur la Figure 6-29 on retrouve une tendance très similaire aux temps d'induction à l'échelle du cristallisateur présentés au Chapitre 4. Pour  $T_{ENS} > 83^{\circ}\text{C}$ , le temps d'induction décroît lorsque le degré de surfusion augmente. A l'inverse, pour  $T_{ENS} < 83^{\circ}\text{C}$ , le temps d'induction est relativement constant, autour de **8 minutes**. Dans cette zone, la nucléation secondaire surfacique est activée. Il est intéressant de remarquer que l'on retrouve un ordre de grandeur pour ce temps d'induction optimal très proche de celui obtenu dans le cristallisateur avec agitation par bullage du Chapitre 4. Ces résultats vont dans le sens de l'hypothèse proposée aux Chapitre 4 et Chapitre 5 d'une formation massive de germes secondaires par un mécanisme activé. De plus, **la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique semble être proche de 83°C**, comme proposée au Chapitre 5.

Les résultats de la Figure 6-29 permettent également de mieux comprendre l'influence de la température d'ensemencement sur les décharges thermiques de la Figure 6-28. Pour une température d'ensemencement entre 87 et 93°C, injecter plus tôt la semence ne permet pas d'amorcer plus rapidement la cristallisation car il est nécessaire de dépasser la limite de zone métastable de la nucléation secondaire surfacique pour amorcer la formation massive de nuclei et la restitution de la

chaleur latente. En effet, pour ces trois essais, la cristallisation démarre seulement une fois que le MCP passe en dessous de 83°C. Dans ce cas, **c'est la vitesse de refroidissement du MCP qui est limitante**. A l'inverse, lorsque la température d'ensemencement est proche ou inférieure à cette limite, le temps de latence entre l'ensemencement et le début de la restitution de la chaleur latente ne dépend plus de la vitesse de refroidissement. Dans ce cas, c'est le temps d'induction qui est limitant, c'est-à-dire les cinétiques de nucléation et de croissance.

Cependant, les temps d'induction étudiés en Figure 6-29 ne sont valables que pour le MCP autour du tube central, dans la zone homogénéisée par le bullage. Sur la Figure 6-27, il a été montré que le MCP en fond de cuve, entre H0 et H2, avait une vitesse de refroidissement plus importante. Puisque la semence est injectée en fond de cuve, il est alors probable que la cristallisation ait d'abord lieu dans cette zone. Pour étudier ce phénomène, la Figure 6-30 représente une cartographie des temps d'induction calculés selon la démarche décrite précédemment pour l'ensemble des thermocouples du démonstrateur et reprenant la méthode d'interpolation présentée Figure 6-16. Il est important de rappeler que cette méthode dépend fortement du nombre de points expérimentaux disponibles et n'est pas très fiable sur les zones interpolées (voir section 2.2).

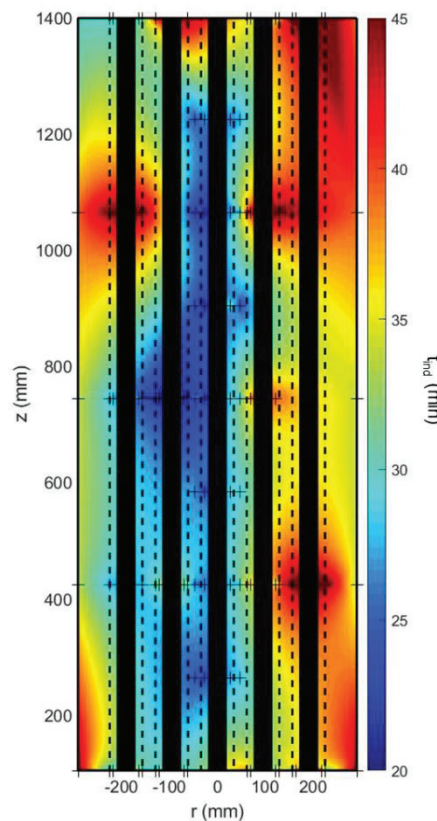


Figure 6-30 : Cartographie des temps d'induction dans le module MASTIN pour une décharge à 125 kg.h<sup>-1</sup>, un bullage de 5 L/min et un ensemencement de 20 mg de poudre de Xylitol à 90°C

Sur la Figure 6-30, les temps d'induction les plus faibles sont obtenus autour du tube central, dans la zone agitée par le bullage. A l'inverse, les temps d'induction les plus élevés sont obtenus sur la couronne de tubes extérieure et proche des parois de la calandre ainsi qu'en haut et fond de cuve.

De plus, les thermocouples positionnés en H0, non représentés sur la Figure 6-30 car n'étant pas dans la zone ailetée de l'échangeur, ont aussi un temps d'induction élevé par rapport au temps d'induction autour du tube central. La zone froide en fond de cuve ne semble alors pas permettre la formation massive de ces germes secondaires, soit parce que la semence n'atteint pas cette zone, étant injectée



plus haut et remontant le long du tube central, soit parce que cette zone n'est pas suffisamment agitée pour permettre une formation massive de germes par nucléation secondaire (en comparaison au MCP autour du tube central).

Ces observations montrent que **la restitution de la chaleur latente démarre dans un premier temps autour du tube central**. Les temps d'induction présentés sur la Figure 6-29 sont alors représentatifs de la formation massive des premiers germes secondaires à partir de la semence injectée. **L'agitation permet probablement dans un deuxième temps de disperser les germes créés et d'amorcer la cristallisation à l'extérieur du faisceau de tubes**, à des températures pourtant supérieures à la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique.

La vitesse de refroidissement du MCP autour du tube central, dans la zone agitée, est donc un paramètre important pour piloter l'amorçage de la cristallisation. Pour optimiser une stratégie d'ensemencement en décharge, il convient de **refroidir localement le MCP dans la zone agitée le plus rapidement possible** en dessous de la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique, estimée à 83°C. De plus, il est nécessaire d'ensemencer le module de stockage au moins 8 minutes avant que le MCP n'atteigne cette température d'activation. Ces 8 minutes correspondent au temps d'induction optimal obtenu pour un bullage central de 5 L/min et un débit d'eau de 125 kh.h<sup>-1</sup>.

Toutefois, l'agitation ayant tendance à homogénéiser la température du MCP, il semble difficile de mettre en œuvre une stratégie de refroidissement local de cette même zone agitée. De plus, les éléments présentés précédemment ne permettent pas d'expliquer l'amorçage plus rapide de la cristallisation observé pour l'ensemencement optimisé de la section 2. D'autres paramètres permettent probablement d'accélérer significativement la restitution de la chaleur latente.

### 3.2 Influence de la méthode d'ensemencement

#### 3.2.1 Présentation de la démarche

Dans le Chapitre 4, il a été montré que la méthode d'ensemencement pouvait avoir un impact significatif sur les temps d'induction observés. Cette section, plus exploratoire, propose d'étudier les mécanismes permettant d'expliquer les performances de l'ensemencement optimisé de la section 2. Différents essais, reprenant le protocole expérimental des décharges de l'étude préliminaire, ont donc été réalisés en faisant varier la méthode d'ensemencement. Toutes les décharges présentées dans cette section ont un débit d'eau de 125 kg.h<sup>-1</sup> et un débit de bullage de 5 L/min sur l'aiguille centrale.

Dans un premier temps, afin d'isoler l'influence de la masse de semence injectée, une décharge avec un seul ensemencement de **200 mg** de poudre à 90°C a été étudiée.

Pour l'ensemencement optimisé, les 200 mg de semence ont été **injectés en 10 fois**, ce qui pourrait permettre une **meilleure dispersion** de la semence dans la cuve de stockage et donc la formation d'une plus grande surface disponible pour la nucléation secondaire. De plus, pour l'ensemble des essais présentés précédemment et afin de faciliter l'évacuation de la poudre du réservoir d'ensemencement, le circuit parallèle de bullage contenant la semence n'a été ouvert qu'une fois le circuit principal fermé (Figure 6-9). Ce décalage entre la fermeture du circuit principal et l'ouverture du circuit d'ensemencement a pu créer une **légère surpression** lors de la fermeture du circuit principal, aboutissant à un débit de bullage plus important dans le circuit parallèle aux premiers instants suivant son ouverture. Malheureusement, le temps d'acquisition des appareils de mesure (7 s) ne permet pas de mettre en avant ce phénomène. **Ces 10 surpressions successives ont également pu contribuer à briser les agrégats de poudre et mieux disperser la semence dans le volume de MCP surfondu**. En effet, le mélange et la désagrégation de la semence injectée avaient été identifiés comme des mécanismes importants au Chapitre 5.

Pour mettre en avant le rôle de la méthode d'ensemencement et de l'influence de ces surpressions lors de l'injection, plusieurs essais ont été réalisés. L'essai 1 reproduit l'ensemencement simple à 90°C de la section 2 mais en inversant l'ordre d'ouverture et de fermeture des vannes du circuit de bullage. Ainsi, il n'y a plus de surpression dans le circuit d'ensemencement lors de son ouverture. De même, une décharge avec ensemencement optimisé mais sans à-coups de surpression a été réalisée (essai 2). Enfin, un dernier essai, noté 3, propose d'injecter uniquement 20 mg de Xylitol à 93°C en suivant le protocole initial avec surpression, puis de réaliser 9 autres fausses injections, reproduisant les à-coups liés aux ouvertures et fermetures des vannes mais sans recharger le circuit de bullage en semence.

### 3.2.2 Résultats et discussion

La Figure 6-31 représente la température de l'eau en sortie du module de stockage et la température côté MCP autour du tube central en H5 (thermocouple n°20) pour les différentes décharges présentées précédemment. Les décharges de référence, avec ensemencement simple et ensemencement optimisé de la section 2, sont également représentées.

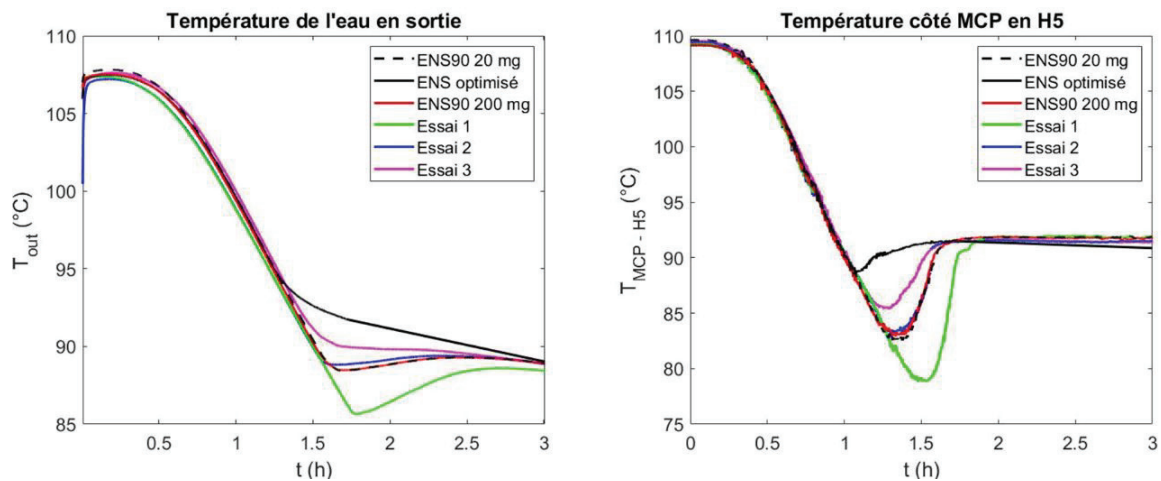


Figure 6-31 : Température de l'eau en sortie du module de stockage en décharge pour différentes méthodes d'ensemencement (à gauche) et évolution de la température côté MCP pour ces mêmes décharges (à droite)

Sur la Figure 6-31 on observe que l'essai avec un ensemencement de 200 mg en une seule injection à 90°C, en rouge, donne des résultats très proches du même ensemencement mais utilisant seulement 20 mg de semence. **La quantité de semence injectée ne semble donc pas être un paramètre important** pour l'optimisation de la stratégie d'ensemencement. Si cette observation est contradictoire avec les résultats du Chapitre 4 et du Chapitre 5, elle peut s'expliquer par les conclusions de la section 3.1. En effet, il a été montré que pour une température d'ensemencement supérieure à 87°C, le temps de latence entre l'ensemencement et le début de la restitution de la chaleur latente est probablement dû à la vitesse de refroidissement du MCP. Dans ce cas, il est possible que ce temps de latence soit peu sensible à des variations de masse de semence injectée. Toutefois, il est également probable que le système d'ensemencement ait plus de difficulté à transporter les 200 mg de poudre et que l'ensemencement ait été mal effectué.

A l'inverse, les essais réalisés en changeant l'ordre d'ouverture et de fermeture des vannes du circuit d'ensemencement donnent des résultats très différents des essais de référence. Tout d'abord, pour un ensemencement simple sans surpression, essai 1 en vert, le temps d'amorçage de la cristallisation est beaucoup plus long. Cet essai, ayant été reproduit 2 fois seulement, montre que **le phénomène de surpression décrit plus haut a une influence considérable sur l'efficacité de la méthode d'ensemencement**. De même, la décharge avec ensemencement optimisé sans surpression, essai 2 en bleu, est bien moins efficace que la décharge avec ensemencement optimisé de référence, en noir. Il

semble alors que la méthode d'ensemencement joue un rôle majeur sur le temps d'amorçage de la cristallisation. Il est possible que la surpression liée à la fermeture du circuit de bullage principal puis à l'ouverture du circuit d'ensemencement soit nécessaire pour injecter efficacement la semence dans la zone agitée, autour du tube central.

Enfin, pour le dernier essai avec seulement une injection réelle suivie de 9 fausses injections, essai 3 en mauve, la cristallisation démarre également plus tardivement que pour l'ensemencement optimisé de référence, en noir. Ce résultat montre que les à-coups de surpression n'est pas le seul mécanisme important pour optimiser la méthode d'ensemencement. En effet, **l'injection en 10 fois de la semence permet d'accélérer l'amorçage de la cristallisation indépendamment de ces surpressions**. Ainsi, il est intéressant de remarquer que les 10 injections sans surpression (en bleu) donnent de meilleurs résultats que pour une seule injection sans surpression (en vert). L'injection en 10 fois permet probablement une meilleure dispersion de la semence dans le volume de MCP surfondu autour du tube central. Par ailleurs, répartir la masse de semence en 10 injections permet a priori de réduire les éventuels problèmes de bouchage et de faciliter le transport de matière.

Plusieurs mécanismes peuvent être responsables de l'amorçage plus rapide de la cristallisation observé après optimisation de l'ensemencement selon la méthode proposée à la section 2. Tout d'abord, l'ensemencement a eu lieu suffisamment tôt, permettant de ne pas être dépendant de la température d'ensemencement. Si la masse de semence injectée semble avoir peu d'influence sur les cinétiques de cristallisation, la méthode d'ensemencement joue un rôle important. **Pour accélérer la restitution de la chaleur latente, il peut être intéressant d'ensemencer le module de stockage en plusieurs injections s'appuyant sur une légère surpression afin de transporter et de projeter efficacement la semence.**

Toutefois, il serait nécessaire **d'approfondir l'étude expérimentale du procédé d'ensemencement** proposé. Si le travail présenté dans cette section a permis de mettre en avant le rôle de la méthode d'ensemencement sur le temps de latence pour l'amorçage de la cristallisation, les mécanismes impliqués restent mal compris et mal déterminés. En ce sens, une étude dédiée à l'échelle laboratoire serait nécessaire

## 4 Optimisation de la méthode de bullage

Cette section propose d'étudier **l'influence du débit du bullage et de la répartition de ce débit en plusieurs points d'injection** sur différentes décharges et notamment de revenir plus en détail sur l'homogénéisation du MCP liquide observée en section 2.4.2. Dans une première partie, seul le réseau de bullage central 4 sera utilisé, en faisant varier le débit de bullage. Puis, l'intérêt de répartir ou non ce débit de bullage sur plusieurs points d'injection sera analysé.

### 4.1 Influence du débit de bullage

#### 4.1.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental reprend le protocole des décharges avec ensemencement simple présenté en section 2. Le débit d'eau est fixé à  $125 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et la décharge est réalisée sur une plage de température de 110 à 50°C. Tous les essais présentés dans cette section ont été réalisés avec un ensemencement en une seule injection de 20 mg de poudre de Xylitol, ayant lieu lorsque la température du MCP autour du tube central en H5 (thermocouple n°20) passe en dessous de 90°C.

Le bullage est maintenu à un débit constant pendant toute la durée de la décharge. Seul le **réseau central 4** est alimenté dans cette section. 6 débits de bullage différents, de **0,5 à 10 L/min**, ont été testés. Ce débit maximal correspond à la pleine échelle du débitmètre utilisé. On note que les 8 essais

avec ensemencement simple de l'étude préliminaire en section 2 correspondent au protocole ci-dessus pour un débit de 5 L/min. Il a été montré que ces essais étaient reproductibles. Ainsi, les nouveaux débits de 0,5 à 10 L/min n'ont été répétés que 2 fois chacun, avec une faible dispersion des résultats obtenus. Pour les plus faibles débits de bullage (entre 0,5 et 1 L/min), les quelques problèmes de reproductibilité rencontrés viennent principalement de la difficulté à piloter l'ensemencement lorsque la température du MCP liquide autour du tube central est peu homogène.

#### 4.1.2 Résultats

La Figure 6-32 présente l'évolution de la température de l'eau en sortie du module de stockage pour 6 décharges avec chacune un débit de bullage différent. Une croix symbolise le moment de l'ensemencement (quand la température en H5 côté MCP passe en dessous de 90°C). Pour l'ensemencement, on remarque que plus le débit de bullage augmente, plus l'ensemencement a été réalisé tardivement. En effet, plus le débit de bullage augmente, plus le MCP est homogénéisé, et plus la température du MCP autour du tube central diminue lentement. La cristallisation a bien été amorcée pour l'ensemble des essais réalisés. Le temps final de décharge mesuré (environ 8 h) est le même quel que soit le débit de bullage. Toutefois, le débit de bullage a une nette influence sur les niveaux de température restitués.

Pour la première partie de la décharge, entre 0 et 2 h, lors du refroidissement du MCP liquide, les niveaux de température restitués sont proches. Cependant, pour les débits de bullage les plus faibles (0,5 et 1 L/min), on remarque que ces niveaux sont légèrement plus élevés que pour les débits plus importants. Ce phénomène, déjà observé pour la décharge sans bullage sur la Figure 6-22, vient de la **formation d'une zone tiède** en haut de la cuve de stockage pour un débit de bullage trop important à cause de l'homogénéisation verticale de la température côté MCP. Pour les débits de bullage les plus faibles, cette homogénéisation est probablement moins forte. En pilotant le débit de bullage, l'étendue de la zone tiède deviendrait ajustable dans une certaine mesure.

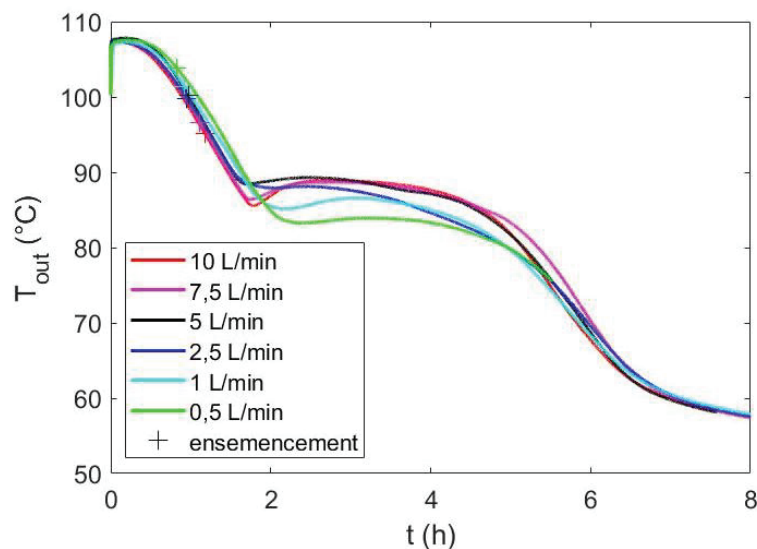


Figure 6-32 : Température de l'eau en sortie du module de stockage en fonction du débit de bullage dans l'aiguille centrale  
Débit d'eau : 125 kg.h<sup>-1</sup>

Pour les débits de bullages les plus faibles (0,5 et 1 L/min), les niveaux de températures restitués lors de la suite de la cristallisation sont également plus faibles que pour les autres débits. Ces niveaux de température plus faibles peuvent s'expliquer par la difficulté à amorcer la cristallisation loin du tube central. En effet, le rôle de l'agitation est à la fois de créer massivement des germes secondaires dans le volume agité et de les disperser sur l'ensemble du volume de MCP. Un débit de bullage plus faible

peut se traduire à la fois par des taux de nucléation plus faibles et une moins bonne dispersion des germes formés. Cette diminution de la dispersion des germes formés peut en particulier permettre d'expliquer les temps d'induction très longs obtenus pour les thermocouples placés sur la couronne extérieure du faisceau de tubes pour les débits de bullage les plus faibles. **Entre 0,5 et 2,5 L/min, augmenter le débit de bullage permet donc améliorer les cinétiques de cristallisation.**

Pour les débits de bullages les plus élevés (7,5 et 10 L/min), les niveaux de températures restitués une fois la cristallisation amorcée sont les mêmes que pour la décharge à 5 L/min. Toutefois, ces décharges ont un temps de latence pour l'amorçage de la cristallisation plus élevé. **Il est alors préférable de choisir un débit de 5 L/min afin d'accélérer la restitution de la chaleur latente.** Pourtant, un débit de bullage plus élevé devrait avoir tendance à favoriser les cinétiques de nucléation et de croissance. Il est probable que cette augmentation du temps de latence pour les débits de bullage élevés soit due à une plus forte homogénéisation du MCP et donc à une plus faible vitesse de refroidissement côté MCP autour du tube central. Cette hypothèse est détaillée ci-après à partir de l'analyse de la température côté MCP.

La Figure 6-33 représente la température du MCP autour du tube central au cours du temps pour différents débits de bullage. Les thermocouples placés au milieu des ailettes (A n°1, 19, 27 et 45) et ceux placés dans la zone de MCP sans ailettes (M n°2, 20, 28 et 46) correspondent aux hauteurs H3, H5, H7 et H9.

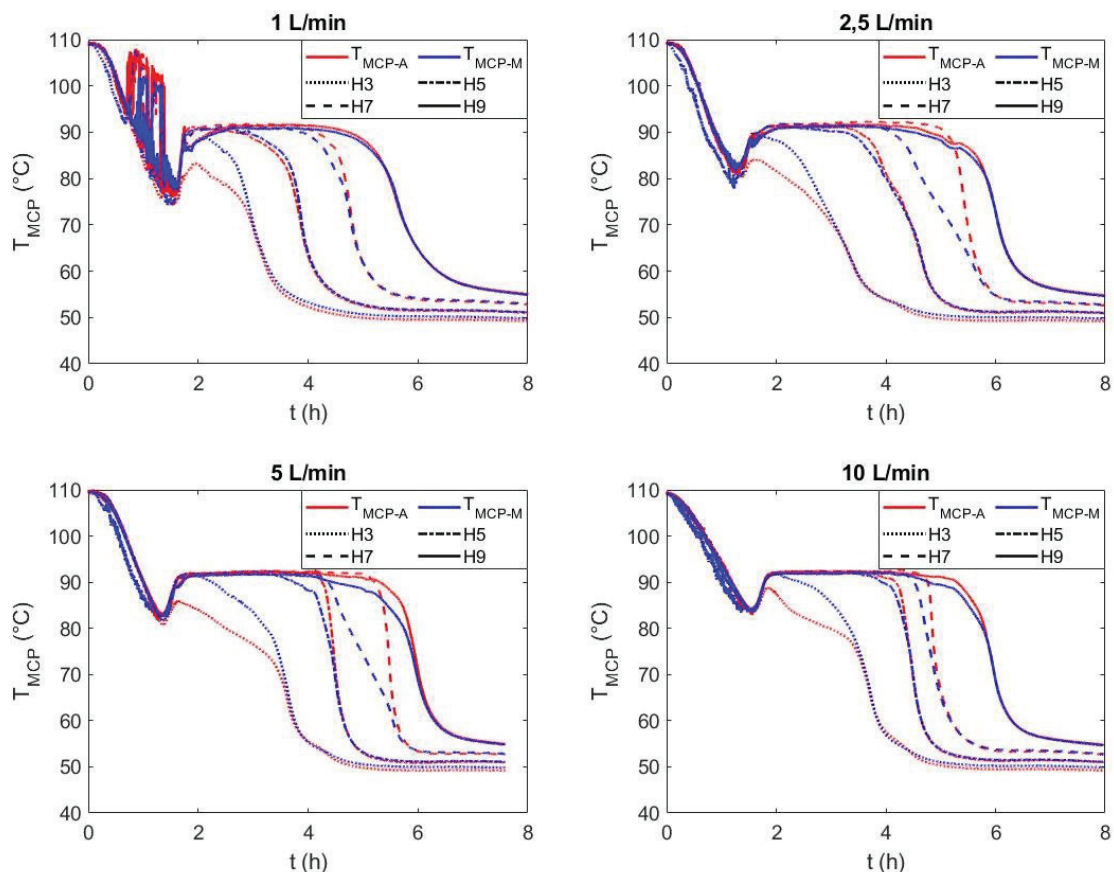


Figure 6-33 : Températures côté MCP autour du tube central pour des décharges avec différents débits de bullage

Sur la Figure 6-33, on retrouve des résultats semblables à ceux déjà présentés pour une agitation à 5 L/min en Figure 6-25. Lors des premiers instants de la décharge, l'agitation a tendance à homogénéiser la température du MCP. Une fois la cristallisation amorcée, le MCP étant en train de se solidifier, le bullage ne permet plus cette homogénéisation et on retrouve des gradients à la fois verticaux et



radiaux typiques de ce genre de module de stockage [14], le MCP dans les ailettes et en bas de cuve ayant tendance à cristalliser plus rapidement.

Une fois la cristallisation amorcée, les paliers de solidification à température constante sont plus courts pour les décharges à 1 et 2,5 L/min et la température du MCP recommence à décroître avant la fin du changement de phase. Cette décroissance progressive de la température lors du changement de phase est probablement le résultat d'une plus faible cinétique de cristallisation. Le taux de croissance ayant été supposé indépendant de l'agitation dans ce travail de thèse, il est alors probable que la nucléation ait été moins intense pour ces décharges et que le débit de bullage ait bien une influence sur le taux de nucléation secondaire surfacique du Xylitol dans la cuve de stockage.

Concernant l'amorçage de la cristallisation, celle-ci a lieu à une température plus faible côté MCP lorsque le débit de bullage diminue, ce qui se traduit par des variations plus importantes de la température du MCP pendant la période d'induction. Ce phénomène est particulièrement visible pour 1 L/min mais concerne l'ensemble des débits de bullage testés. **L'augmentation du débit de bullage permet donc bien de favoriser les cinétiques de nucléation.** Un autre mécanisme est donc probablement responsable de l'augmentation des variations de température côté eau.

Entre 0 et 2 h, le MCP liquide en refroidissement est plus ou moins bien homogénéisé en fonction du débit de bullage. En effet, pour 1 L/min, de grandes variations de températures sont observables, probablement dues à des mouvements de recirculation de MCP chaud dans le module de stockage. Pour les autres débits, l'ensemble des températures représentés sont très homogènes. Le bullage permet donc d'assurer une bonne agitation du MCP contenu entre les ailettes et autour du tube central. Il est intéressant de noter que pour 10 L/min, la température du MCP autour du tube central décroît plus lentement que pour les décharges à 2,5 ou 5 L/min. Cette différence est probablement due à une meilleure homogénéisation radiale du MCP liquide pour 10 L/min. La même quantité de chaleur est extraite du stockage côté eau (voir Figure 6-32) mais le débit de bullage plus important permet d'homogénéiser une plus grande quantité de MCP, ce qui se traduit par une vitesse de refroidissement du module de stockage plus lente. Cette augmentation de l'homogénéisation radiale sur l'ensemble de la cuve de stockage sera discutée plus en détail ci-après. Cependant, elle permet d'expliquer pourquoi l'ensemencement a été réalisé plus tardivement lorsque le débit de bullage augmente et de comprendre pourquoi la restitution de la chaleur latente démarre plus tardivement pour les débits de bullage élevés (7,5 et 10 L/min) sur la Figure 6-32. En effet, **pour ces débits plus élevés, l'homogénéisation thermique du MCP ralentit le refroidissement local du MCP autour du tube central, identifié précédemment comme un paramètre important pour accélérer l'amorçage de la cristallisation** (voir section 3.1).

Ce phénomène d'homogénéisation du MCP liquide est particulièrement important pour comprendre les mécanismes de rupture de surfusion dans le module MASTIN et optimiser son pilotage. Ainsi, la section 4.1.3 propose d'étudier plus en détail ce phénomène pour les décharges déjà présentées précédemment.

### 4.1.3 Discussion sur l'homogénéisation du MCP liquide

D'après les observations précédentes, l'homogénéisation thermique du MCP liquide provoquée par l'agitation par bullage joue un rôle clef sur les performances du module de stockage en début de décharge. Sur la Figure 6-33 seuls les thermocouples autour du tube central ont été représentés. Ainsi, seule l'homogénéisation verticale autour du tube central y était visible. Afin de visualiser d'autres thermocouples, la Figure 6-34 représente l'ensemble des thermocouples disponibles en H6 plongés dans le MCP. Ces thermocouples, représentés sur la Figure 6-15, sont placés non seulement autour du tube central mais aussi autour des tubes 2, 5, 10 et 16 et sur la paroi intérieure de la calandre. La légende permet d'indiquer sur quelle couronne de tubes sont placés les thermocouples.



Sur la Figure 6-34, les températures sur les deux premières heures de décharges ne sont plus du tout homogènes, comme observé sur la Figure 6-33. Il est intéressant de remarquer que plus le débit de bullage augmente, plus la dispersion des signaux entre 0 et 2 h est faible. **Un débit de bullage plus élevé permet donc une meilleure homogénéisation radiale de la température dans le module de stockage.** De plus, on observe que la cristallisation du MCP sur la 3<sup>ème</sup> couronne de tubes est plus lente, probablement à cause de la quantité importante de MCP à faire cristalliser à l'extérieur du faisceau.

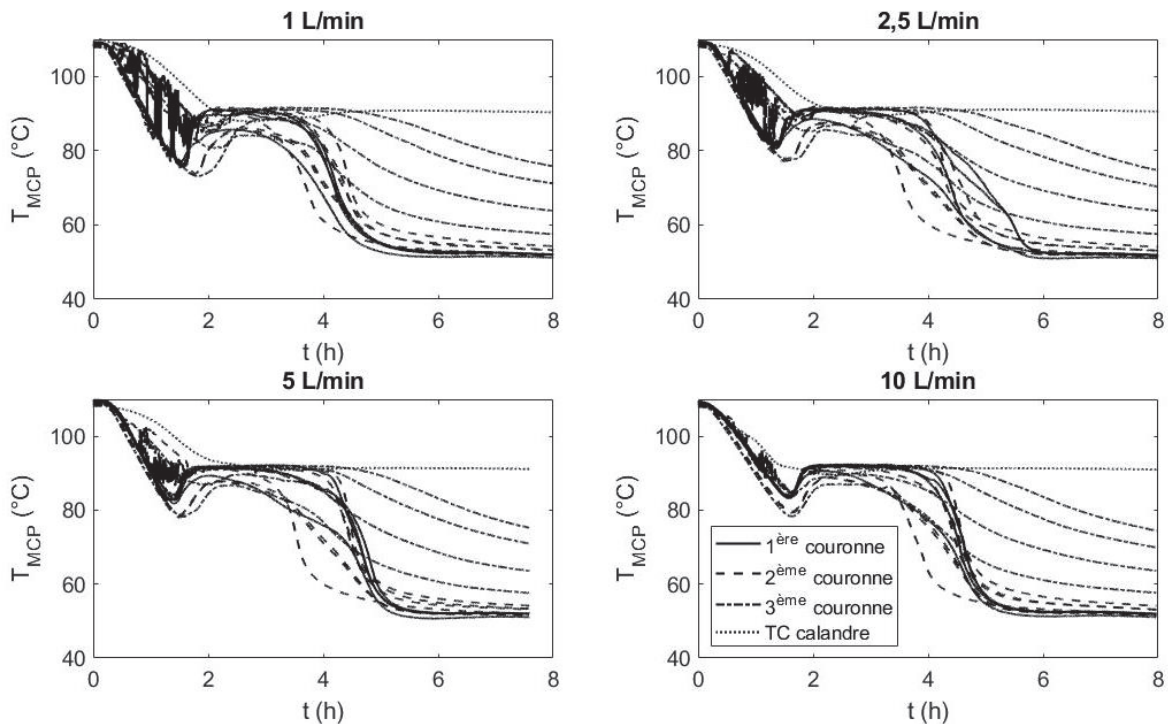


Figure 6-34 : Réponses de l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP en H6 au cours d'une décharge pour différents débits de bullage

La Figure 6-35 représente 4 cartographies de l'interpolation des températures du MCP dans le module de stockage au bout d'une heure de décharge pour différents débits de bullage. A cet instant, le module de stockage vient tout juste d'êtreensemencé et la cristallisation n'a pas encore démarré.

Sur la Figure 6-35, l'homogénéisation du MCP liquide avec le débit de bullage est particulièrement bien visible. Pour **0,5 L/min**, l'homogénéisation thermique est moins bonne avec notamment des zones chaudes en haut et sur les côtés du module. Cette cartographie ressemble à celle représentée en Figure 6-26 pour une décharge sans bullage. Si **les gradients thermiques sont principalement verticaux**, le faible bullage a tout de même commencé à perturber ces derniers en créant une recirculation de froid du bas vers le haut de la cuve autour du tube central. Ce sont probablement ces mêmes mouvements de recirculation qui permettent d'expliquer les variations de températures importantes observées sur la Figure 6-33 à 1 L/min au début de la décharge.

Pour **2,5 et 5 L/min**, les températures autour du tube central s'homogénéisent progressivement. Toutefois, l'homogénéisation ne semble pas atteindre les tubes de la couronne extérieure. Le MCP proche des parois de la calandre est alors particulièrement chaud par rapport au reste de la cuve, cette partie de la cuve étant plus éloignée du bullage sur l'aiguille centrale et de l'échangeur et donc plus difficile à refroidir. De plus, le fond de la cuve est plus froid, indiquant que la recirculation de chaud vers le fond de la cuve est probablement plus difficile. Pour ces deux cartographies, les **gradients thermiques sont principalement radiaux**.

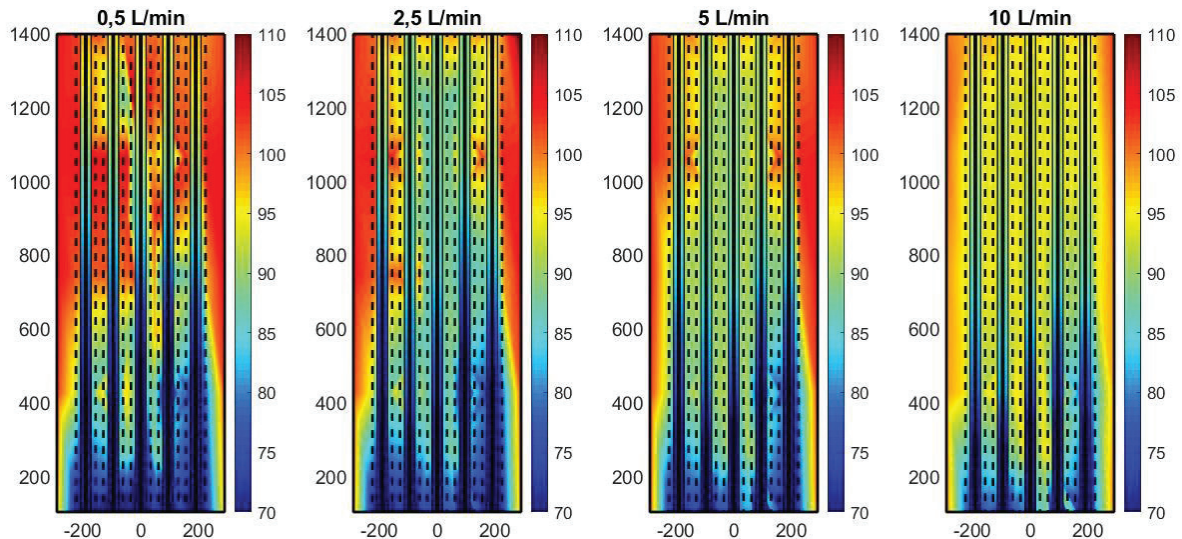


Figure 6-35 : Cartographies des températures dans le module de stockage au bout d'une heure de décharge pour différents débits de bullage

Enfin, la cartographie à **10 L/min** est de loin la **plus homogène**. En particulier, c'est la seule cartographie pour laquelle le bullage permet de supprimer les gradients radiaux et d'homogénéiser le MCP à l'extérieur du faisceau de tubes. Une zone en fond de cuve reste cependant légèrement plus froide. Il y a bien une forte homogénéisation radiale de la cuve au-delà de 5 L/min, expliquant les plus faibles niveaux de température sur l'eau en sortie de la Figure 6-32.

Si la Figure 6-35 permet de visualiser l'évolution de gradients thermiques avec le débit de bullage pendant la phase de refroidissement du MCP liquide, elle ne permet pas de quantifier cette homogénéisation. Pour ce faire, l'écart type au cours du temps de l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP entre H2 et H10 a été calculé. Cet écart type inclut également les thermocouples placés sur la paroi intérieure de la calandre. L'écart type absolu obtenu  $\sigma_{all}$  est représenté Figure 6-36 pour les différents débits de bullage étudiés dans cette section.

Sur la Figure 6-36, les différents écarts types obtenus sont très proches, avec une différence majeure entre 0 et 2 h. Ces deux premières heures recouvrent le refroidissement sensible du MCP liquide et l'amorçage de la cristallisation. Dans cette zone, **l'écart type global diminue lorsque le débit de bullage augmente**. Une fois la cristallisation amorcée, les différentes courbes se superposent. Un écart type élevé apparaît entre 4 et 6 heures, probablement à cause de l'apparition d'importants gradients verticaux en fin de cristallisation, le MCP n'étant plus agité. Au bout de 8 heures, l'écart type reste relativement élevé. La décharge n'est alors probablement pas terminée côté MCP. En effet, sur la Figure 6-34, la décharge n'est pas terminée pour les thermocouples de la dernière couronne de tubes.

L'écart type sur l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP est bien décroissant en fonction du débit de bullage sur la période de refroidissement et d'amorçage de la cristallisation. Cet écart peut notamment permettre de quantifier l'homogénéisation du MCP liquide, croissante avec le débit de bullage. Afin d'aller plus loin dans la compréhension et la quantification de ce phénomène et dans l'optique d'un dimensionnement de système réel, il serait intéressant de proposer des outils de modélisation de cette agitation par bullage et de l'homogénéisation côté MCP, en s'appuyant sur les travaux existants pour caractériser les facteurs de mélange par bullage par exemple [140], [155].

Ce premier travail sur l'étude d'un module de stockage type tubes et calandre intégrant un système de bullage pour rompre la surfusion du MCP permet de proposer plusieurs pistes pour le choix du débit de bullage. Tout d'abord, le choix du débit de bullage est contraint par la cinétique d'amorçage de la

cristallisation et il existe un **débit minimal** à dépasser **pour garantir un amorçage rapide** de la restitution de la chaleur latente et des niveaux de température élevés côté eau. D'un autre côté, il est intéressant de **ne pas dépasser ce débit de bullage minimal**. En effet, réduire au maximum le débit de bullage permet de diminuer le cout énergétique du bullage et d'accélérer la cristallisation du MCP par **un refroidissement plus rapide de la zone de MCPensemencée et agitée**. Pour l'instant, aucun modèle ne permet de prédire ce débit minimal qui doit être déterminé expérimentalement.

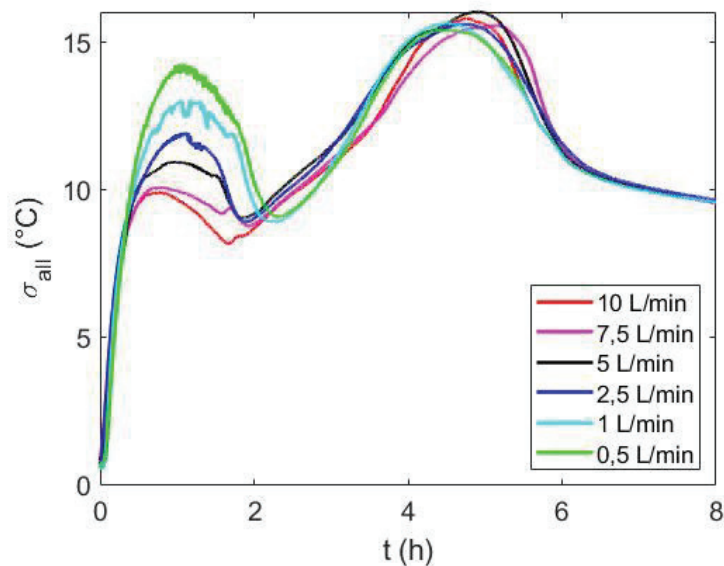


Figure 6-36 : Ecart type sur l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP au cours du temps en décharge pour différents débits de bullage

L'homogénéisation par le bullage ayant d'abord lieu le long de la remontée des bulles, au-dessus de l'aiguille d'injection, l'ajout d'un système de bullage peut également aboutir à une baisse significative des niveaux de température restitués sur les premières heures de décharge à cause de la **formation d'une zone tiède** en haut du module. Plus le module de stockage est grand, plus ce phénomène risque d'être important. Pour réduire l'homogénéisation du MCP liquide sur les premières heures de décharge, une solution pourrait être de **démarrer le bullage le plus tardivement possible**, en même temps que l'ensemencement. Mais cette stratégie de pilotage du système de bullage, plus complexe, n'a pas été étudiée dans ce travail de thèse.

## 4.2 Influence du nombre de points d'injection

### 4.2.1 Protocole expérimental

Cette section propose d'étudier l'intérêt d'utiliser plusieurs aiguilles de bullage, réparties dans le fond de la cuve de stockage, pour un débit total de gaz injecté constant. Une **répartition du débit de bullage sur plusieurs points d'injection** devrait permettre de créer une agitation plus homogène du volume de MCP. Si une agitation plus homogène est a priori moins efficace du point de vue des échanges thermiques en début de décharge (voir section précédente), il est possible que cela permette un amorçage plus rapide de la cristallisation.

Les décharges étudiées dans cette section reprennent donc une fois de plus le protocole de référence décrit dans l'étude préliminaire (section 2.1) pour une décharge avec ensemencement simple et en répartissant le bullage de 5 L/min sur les différents réseaux représentés Figure 6-6. Afin de pouvoir ensemencer le module de stockage, il est nécessaire de maintenir un débit de gaz sur l'aiguille centrale du réseau central 4. Un premier essai a été réalisé en utilisant un débit de 4 L/min sur l'aiguille centrale

et de 1 L/min réparti sur l'ensemble des autres réseaux. Ce débit de 1 L/min a donc été obtenu en fixant une consigne de 0,33 L/min pour chaque débitmètre des réseaux 1 à 3. Une seconde décharge a été réalisée pour un débit central de 2,5 L/min et un débit réparti sur l'ensemble des réseaux 1 à 3 de 2,5 L/min. Le débit total de gaz injecté est donc bien toujours de 5 L/min. Le débit d'eau est fixé à  $125 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et l'ensemencement des 20 mg de poudre de Xylitol a lieu pour une température côté MCP de  $90^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2 Résultats

La Figure 6-37 représente la température de l'eau en sortie du module de stockage et la température côté MCP en H5 (thermocouple n°20) pour les 3 décharges présentées ci-dessus. L'ensemencement est représenté par une croix. Seules les trois premières heures de décharge sont représentées, les suites des décharges étant identiques.

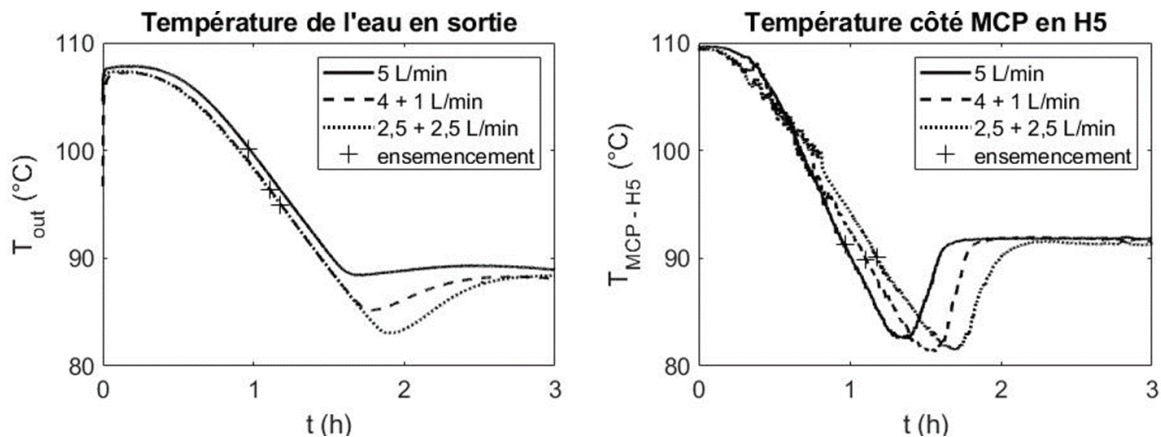


Figure 6-37 : Température de l'eau en sortie du module de stockage (à gauche) et température côté MCP (à droite) lors d'une décharge pour différentes répartitions du débit de bullage

Pour la température de l'eau en sortie du module, Figure 6-37, la répartition du débit de bullage sur plusieurs circuits d'injection a un effet similaire à une augmentation du débit : une variation plus importante des niveaux de température restitués en début de décharge ainsi qu'une diminution de la température de l'eau en sortie du module lors du refroidissement du MCP liquide. Côté MCP, la répartition du bullage se traduit par une décroissance plus lente de la température du MCP autour du tube central sur les deux premières heures de la décharge et donc par un ensemencement et un début de cristallisation décalés dans le temps (mais à des températures similaires).

Comme pour une augmentation du débit de bullage, la répartition du débit de gaz sur les différents circuits de bullage crée une agitation plus homogène radialement qui a probablement pour conséquences l'élargissement vers les tubes extérieurs de la zone tiède en haut de cuve, limitant les échanges thermiques et les niveaux de température restitués sur les premières heures de décharges. De plus, cette augmentation de l'homogénéisation se traduit par une diminution de la vitesse de refroidissement du MCP autour du tube central et donc par un temps de latence plus important pour l'amorçage de la cristallisation. L'agitation plus homogène ne semble pas permettre de favoriser les cinétiques de nucléation.

Afin de visualiser l'amélioration de l'homogénéité du MCP liquide dans la cuve de stockage avec la répartition du débit de bullage, la Figure 6-38 représente des cartographies des températures dans le module de stockage au bout d'une heure de décharge similaires à celles de la Figure 6-35. Pour 5 L/min, une zone chaude est visible en haut de cuve proche de la paroi, le bullage central ayant du mal à homogénéiser le MCP à l'extérieur du faisceau de tubes. Lorsque la répartition du débit sur les réseaux 1 à 3 augmente, le MCP à l'extérieur du faisceau de tubes est davantage mélangé et homogène en



température. **La répartition du débit de gaz permet donc de créer une agitation plus homogène et diminuer les gradients thermiques côté MCP, en particulier sur l'axe radial en dehors du faisceau de tubes.**

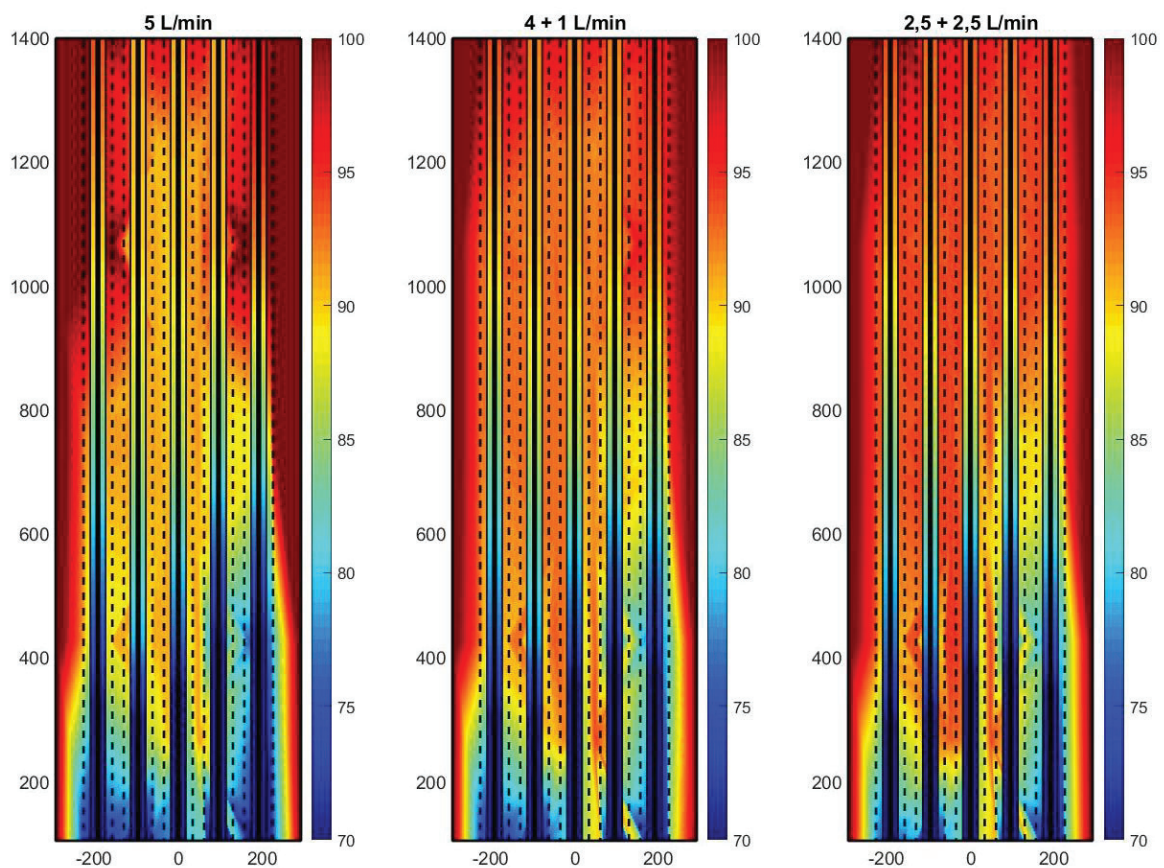


Figure 6-38 : Cartographies des températures dans le module MASTIN au bout d'une heure de décharge pour différentes configurations de bullage

La Figure 6-39 propose de quantifier cet effet en calculant l'écart type sur l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP au cours du temps de manière analogue à ce qui a été proposé en 4.1.3. Comme pour la Figure 6-36, on observe une diminution de cet écart sur les deux premières heures de décharge lorsque la répartition du débit de gaz augmente. La température du MCP dans la cuve de stockage est donc plus homogène lors de la phase de refroidissement du MCP liquide lorsque le débit de bullage est réparti sur plusieurs points d'injection dans la cuve. Cependant, cet effet est bien moins important que l'effet de l'augmentation du débit de bullage.

Afin de visualiser en détail l'influence de l'homogénéité de l'agitation sur la chaleur absorbée par l'eau des tubes de l'échangeur, la Figure 6-40 représente la température dans les tubes 1, 2 et 10, correspondant chacun à une couronne du faisceau, pour différentes hauteurs.

Une décharge sans bullage est représentée, pour servir de base de comparaison. Pour cette décharge, la cristallisation n'a pas eu lieu. La température de l'eau dans les tubes augmente au fur et à mesure que l'eau traverse le module de stockage. Enfin, les trois tubes étudiés donnent des résultats similaires, pour une même hauteur, la température de l'eau est la même quel que soit le tube.

Ensuite, trois décharges sont représentées, la première pour une agitation sur l'aiguille centrale à 5 L/min, puis en utilisant 2,5 L/min sur les réseaux 1 à 3 pour produire un bullage diffus et une agitation plus homogène, et enfin un bullage central à 10 L/min comme pour la section 4.1.

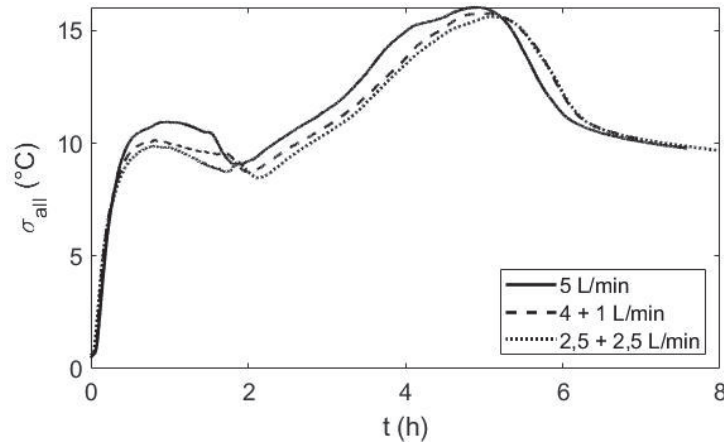


Figure 6-39 : Ecart type sur l'ensemble des thermocouples plongés dans le MCP au cours d'une décharge pour différentes configurations de bullage

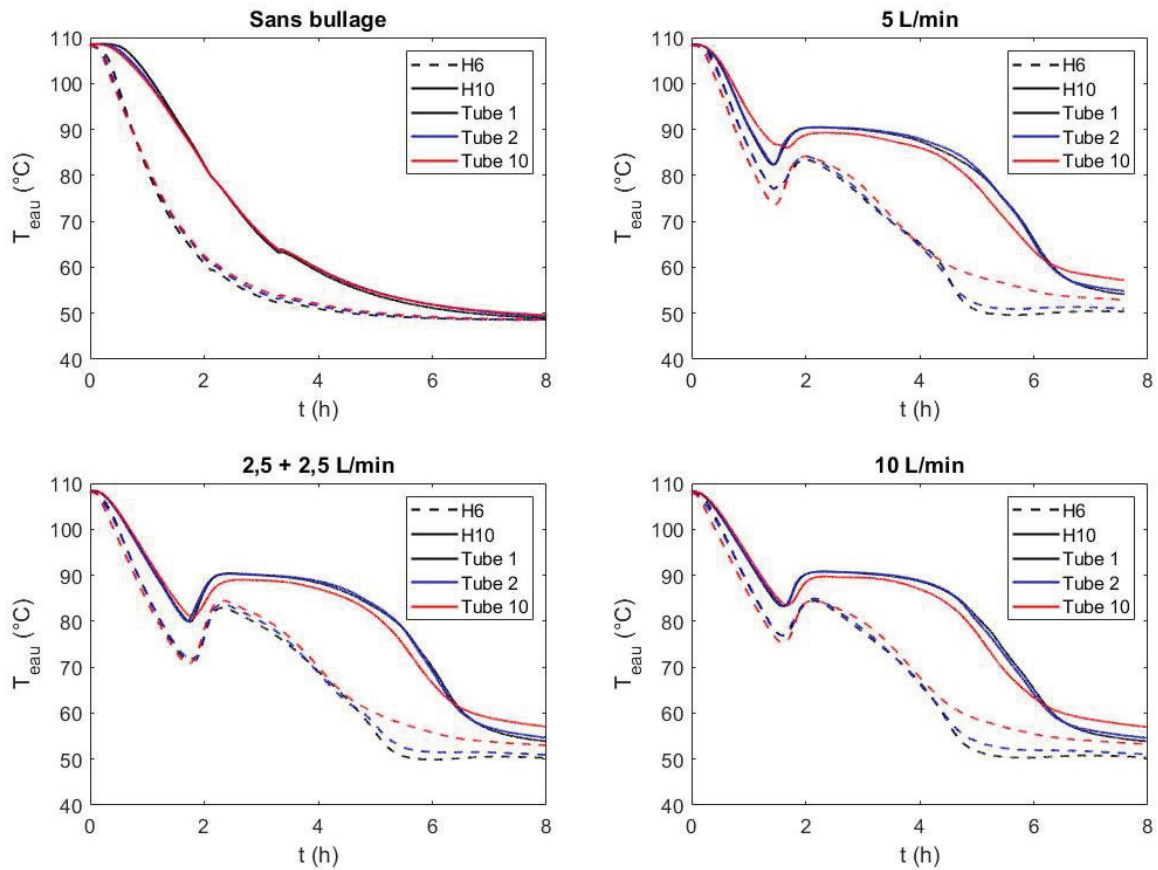


Figure 6-40 : Evolution de la température dans les tubes pour différentes décharges

Sur la Figure 6-40, pour l'essai avec un bullage uniquement sur l'aiguille centrale à 5 L/min, on observe une différence entre les trois tubes lors des deux premières heures de décharge, correspondant au refroidissement du MCP liquide et à l'amorçage de la cristallisation. En effet, pour H6, la température des tubes 1 et 2 (courbes superposées) est légèrement plus élevée que pour le tube 10. En H10 c'est l'inverse, l'eau dans le tube 10 est légèrement plus chaude que l'eau des tubes 1 et 2. Pour la décharge avec un bullage diffus de 2,5 L/min sur l'aiguille centrale et 2,5 L/min sur les autres réseaux de bullage ou pour la décharge à 10 L/min, ces différences entre les tubes ont disparu et la température de l'eau est la même quel que soit le tube étudié.



## Chapitre 6 : Etude expérimentale du démonstrateur MASTIN

La Figure 6-40 représente très bien la complexité du problème posé par le bullage et l'homogénéisation du MCP liquide sur les premières heures de décharge. Pour la décharge avec le bullage central à 5 L/min, il est probable que le MCP autour du tube 10 soit mal agité. Ainsi, l'amélioration des transferts thermiques autour des tubes 1 et 2 grâce à la convection forcée liée à l'agitation coté MCP permet de prélever davantage de chaleur au MCP sur la partie basse de la cuve. Ceci se traduit par des niveaux de température plus élevés en H6 pour les tubes 1 et 2 par rapport au tube 10. A l'inverse, la formation d'une zone tiède en haut du module de stockage à cause de l'homogénéisation verticale du MCP autour des tubes centraux limite les échanges thermiques sur la partie haute de la cuve. Dans ce cas, la température de l'eau est plus faible en H10 pour les tubes 1 et 2. Les gradients thermiques radiaux côté MCP visibles sur la Figure 6-38, notamment en haut de cuve, permettent à l'eau des tubes de la couronne extérieure de continuer à absorber de la chaleur sur une plus grande portion de l'échangeur. A l'inverse, si la qualité de l'agitation augmente (en répartissant le bullage sur plusieurs aiguilles d'injection ou en augmentant le débit), la température du MCP est homogénéisée autour de l'ensemble des tubes et les tubes du faisceau extérieur se comportent comme les tubes centraux.

Le choix du débit de bullage est donc **un équilibre à trouver** entre **un amorçage efficace de la cristallisation** et, à l'inverse, **le maintien de certains tubes à la limite de la zone d'agitation du bullage** afin que ces derniers soient moins exposés à l'homogénéisation verticale des températures côté MCP. Pour le module MASTIN, un bullage central à 5 L/min est suffisant pour amorcer efficacement la cristallisation du Xylitol sur les 3 couronnes de tubes du démonstrateur MASTIN. A l'inverse, la répartition du bullage sur les différents circuits d'injection a tendance à augmenter inutilement l'homogénéisation du MCP liquide sur les premières heures de décharges.

Pour un système réel, pouvant comprendre plusieurs centaines de tubes [14], il est possible qu'il soit nécessaire d'intégrer plusieurs circuits de bullage et d'ensemencement en fond de cuve afin d'assurer un amorçage rapide de la cristallisation sur l'ensemble de la surface de la cuve. En effet, l'effet de l'agitation par bullage est principalement vertical et une unique aiguille de bullage centrale pourrait être insuffisante pour former des germes sur les couronnes extérieures du faisceau de tubes par exemple. Toutefois, pour le dimensionnement d'un tel système, il apparait alors important de ne pas sur-dimensionner le nombre d'aiguilles de bullage nécessaire à l'amorçage de la cristallisation du MCP, à la fois du point de vue des coûts d'installation et des performances du stockage.

### 5 Conclusion sur l'étude du démonstrateur

Dans un premier temps, l'étude du démonstrateur MASTIN a permis de valider la faisabilité quant à l'utilisation du Xylitol comme MCP dans un système de stockage type tubes et calandre intégrant une technique de rupture de surfusion adaptée. S'il est possible d'amorcer la cristallisation par bullage uniquement, **l'ajout d'une étape d'ensemencement permet de mieux maîtriser le procédé et d'accélérer la restitution de la chaleur latente**. En pratique, l'utilisation d'une aiguille de bullage placée en fond de cuve et intégrant un système d'ensemencement en amont s'est avérée efficace. Après optimisation du procédé d'ensemencement, il a été possible de complètement supprimer les effets de la surfusion du Xylitol sur les températures de l'eau en sortie du module de stockage.

Dans un second temps, l'étude détaillée de différentes décharges a permis de mieux comprendre les mécanismes derrière la rupture de surfusion du Xylitol dans le démonstrateur.

Du point de vue de la **cinétique de nucléation**, tant que l'injection de la semence est réalisée suffisamment tôt lors de la décharge, l'amorçage de la cristallisation dépend de la vitesse de refroidissement du MCP. En effet, pour amorcer efficacement la cristallisation et la restitution de la chaleur latente, **il est nécessaire de refroidir le MCP agité etensemencé en dessous de la température d'activation de la nucléation secondaire surfacique, estimée à 83°C**. Toutefois, l'amorçage de la cristallisation dépend également de la méthode d'ensemencement utilisée. Enfin, il a été montré que

pour restituer la chaleur latente à des niveaux de températures proches de la température de fusion du Xylitol et créer un grand nombre de germes dans toute la cuve, il est nécessaire de fixer **une valeur minimale pour le débit de bullage**.

Par ailleurs, l'ajout d'un système de bullage a également une influence conséquente sur les **échanges thermiques** entre le MCP et l'échangeur. En effet, le bullage crée une **homogénéisation** des températures du MCP en début de décharge, lorsque le MCP est liquide. Cette homogénéisation se traduit par des niveaux de températures restitués en sortie du module de stockage plus faibles, à cause de la formation d'une zone tiède, sans échange thermique, et par **une vitesse de refroidissement du MCP proche des tubes de l'échangeur plus faible**. A noter qu'en bas de cuve, le bullage permet de favoriser les échanges thermiques grâce à la convection forcée créée par le bullage.

Toutefois, le MCP n'est pas parfaitement agité et les effets du bullage dépendent de sa zone d'influence. Un débit de bullage plus élevé ou une répartition du bullage sur plusieurs points d'injection permet d'augmenter la qualité de l'homogénéisation. Plus la zone d'influence du bullage est importante, plus la vitesse de refroidissement de ce MCP homogénéisé est faible. Or, l'amorçage de la nucléation dépend de la vitesse de refroidissement du MCP agité.

Le choix du débit de bullage à utiliser est donc **un équilibre à trouver entre une formation suffisante de nuclei secondaires dans tout le volume de la cuve et une homogénéisation du MCP la plus faible possible**. Toutefois, une solution pour minimiser l'impact de l'homogénéisation thermique du MCP pourrait consister à **démarrer le bullage le plus tard possible**, au moment de l'ensemencement. Pour aller plus loin dans l'étude du démonstrateur, il apparaît alors nécessaire de mieux comprendre l'agitation du MCP par bullage, à la fois pour l'homogénéisation des températures et la dispersion de germes de cristaux dans la cuve.

## Chapitre 7 : Conclusion et perspectives

### 1 Conclusion

Ce travail de thèse s'inscrit dans la volonté de développer de nouveaux matériaux à changement de phase pour du stockage journalier décentralisé sur un réseau de chaleur. Le Chapitre 1 a permis de présenter le **contexte** de cette étude et d'identifier le **Xylitol**, un Alcool de Sucre, comme un candidat prometteur. En effet, il a une densité de stockage très élevée, est peu cher et ne présente aucun danger pour l'homme puisqu'il est comestible et couramment utilisé par l'industrie agroalimentaire.

Cependant, ce matériau a un **très faible taux de nucléation primaire** et un **faible taux de croissance cristalline**, le rendant particulièrement difficile à faire cristalliser. Le Chapitre 2 a pour but de dresser un **état de l'art** de ces mécanismes de nucléation et de croissance en s'intéressant en particulier à la cristallisation du Xylitol. De cette étude bibliographique, l'agitation par bullage est apparue comme une technique efficace pour amorcer la cristallisation du MCP via la création d'un grand nombre de germes dans le milieu surfondu. Les mécanismes de nucléation en jeu restant mal compris, ce travail de thèse a pour but d'améliorer la **compréhension** des mécanismes de nucléation et de croissance lors de la rupture de surfusion du Xylitol par bullage, de proposer des **modèles** permettant de coupler thermique et cinétique de cristallisation et d'**améliorer** les solutions aujourd'hui mises en œuvre dans les systèmes de stockage thermique utilisant du Xylitol comme MCP.

Dans un premier temps, le Chapitre 3 a permis de **caractériser** les propriétés d'intérêt du Xylitol pour cette étude, à savoir sa température de fusion, son enthalpie de changement de phase et sa viscosité. Puis, ce Chapitre a également permis d'étudier les mécanismes de nucléation du Xylitol surfondu agité à petites échelles. Il a ainsi été montré qu'il était **impossible de forcer la nucléation primaire du Xylitol** par simple agitation dans des temps raisonnables pour une application de stockage thermique. Cependant, l'agitation permet une formation massive de germes par un mécanisme de **nucléation secondaire**. Le rôle du bullage, moyen d'agitation retenu, est alors d'arracher des germes cristallins à des cristaux préexistants et de les disperser dans le volume agité. Dans ce cas, il est nécessaire de **coupler l'agitation à une stratégie d'ensemencement**, permettant d'apporter la phase cristalline nécessaire au mécanisme principal en jeu. De la même façon, l'ensemencement involontaire via des poussières présentes dans l'environnement de travail peut aussi rompre la surfusion. Cette première étude à petite échelle a donc permis d'identifier le mécanisme responsable de la rupture de surfusion du Xylitol par bullage et de proposer une nouvelle méthode de rupture de cristallisation basée sur la mise en œuvre de l'ensemencement couplée à de l'agitation.

Le Chapitre 4 a permis une étude détaillée du mécanisme de nucléation secondaire et notamment de son rôle sur les cinétiques de cristallisation du Xylitol. L'étude de deux cristallisoirs contenant quelques centaines de millilitres de MCP surfondu a permis de montrer qu'il existe un temps d'induction de quelques minutes entre l'ensemencement dans le MCP surfondu agité et le début de la cristallisation et de la restitution de la chaleur latente. Ce temps d'induction ainsi que la vitesse de remontée en température lors de la recalescence dépendent notamment des cinétiques de nucléation secondaire. Plus la nucléation est intense, plus le temps d'induction sera court et la remontée en température rapide. Une étude paramétrique détaillée a permis de montrer que **le taux de nucléation secondaire dépend principalement de la température** et qu'il s'agit d'un mécanisme activé. La nucléation secondaire surfacique a alors été identifiée comme le mécanisme responsable de la formation de la plupart des nuclei. Par ailleurs, l'étude de la vitesse de recalescence a permis de montrer que **le taux de nucléation secondaire surfacique est également croissant avec l'agitation**. Enfin, ce Chapitre a également permis de mettre en avant la sensibilité du temps d'induction à la méthode d'ensemencement.

Les cristallisations étudiées au Chapitre 4 dépendent à la fois des mécanismes de nucléation et de croissance, mais aussi des échanges thermiques et de la vitesse de refroidissement du MCP ou de la méthode d'ensemencement utilisée. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus précédemment, le Chapitre 5 a permis de proposer un premier modèle de cinétique de cristallisation permettant de prendre en compte ces différents mécanismes. A notre connaissance, il s'agit des **premiers modèles de ce type pour une application à la cristallisation des MCP**. L'intérêt de ces modèles est double. Tout d'abord ils permettent de représenter l'influence de chaque mécanisme et donc de les étudier séparément. Ainsi, il a été possible de proposer un modèle pour le taux de nucléation secondaire surfacique dans le Xylitol surfondu agité et de discuter de sa température d'activation. Par ailleurs, ces modèles permettent de représenter le taux de transformation et la cinétique de cristallisation sans avoir à masquer les mécanismes de nucléation et d'ensemencement derrière des lois empiriques expérimentales. Après correction, la description des cinétiques de cristallisation adiabatique obtenue était satisfaisante en comparaison aux cinétiques mesurées au Chapitre 4.

Enfin, le Chapitre 6 a proposé d'étudier en détail **un module de stockage type tubes et calandre de 42 kWh intégrant un système de bullage et d'ensemencement** pour forcer la cristallisation du Xylitol. Cette étude a permis de prouver l'intérêt du couplage entre le bullage et l'ensemencement, notamment par rapport à un bullage simple. Après optimisation de la méthode d'ensemencement, il a été possible **de complètement supprimer les effets de la surfusion du Xylitol** sur les niveaux d'eau restitués en sortie du module. De plus, cette étude a permis de mettre en avant le rôle important de l'homogénéisation du MCP liquide lors des premières heures de décharge, à la fois sur les cinétiques de nucléation et sur les échanges thermiques entre l'eau et le MCP.

## 2 Perspectives

Ce travail de thèse a permis de mieux comprendre la cristallisation du Xylitol surfondu par bullage et d'identifier plusieurs mécanismes importants. Pour cette première thèse sur le sujet, une attention particulière a été portée sur l'étude de la nucléation. En ce sens, il apparaît nécessaire d'approfondir la **compréhension** des mécanismes de **nucléation secondaire surfacique en milieu fondu**.

Par ailleurs, pour pouvoir dimensionner un système industriel de stockage par MCP utilisant du Xylitol et un système de rupture de surfusion par agitation et ensemencement, plusieurs autres aspects doivent également être approfondis.

Tout d'abord, il a été montré que le temps de latence entre l'ensemencement et le début de la cristallisation dépend de la **méthode d'ensemencement**, peu étudiée dans ce travail de thèse. Une **meilleure compréhension** et maîtrise du protocole d'ensemencement seraient donc nécessaires pour étudier la cristallisation du Xylitol et optimiser la stratégie de rupture de surfusion mise en place dans un futur système industriel. En particulier, il semble important de proposer des éléments de modélisation autour **des temps de mélange et de dispersion de la semence** ainsi que sur les phénomènes d'agglomération et de désagrégation. En pratique, il serait intéressant de proposer une nouvelle étude sur les cristalliseurs en ayant au préalable **calibré la semence**. Par ailleurs, l'utilisation du circuit de bullage pour transporter et injecter une faible quantité de poudre de Xylitol a été identifiée comme une solution efficace et simple à mettre en œuvre industriellement. S'il a été possible d'optimiser cette méthode avec des résultats prometteurs, les mécanismes liés à l'injection de poudre dans un liquide par voie pneumatique restent mal compris.

L'étude du démonstrateur MASTIN a également permis de mettre en avant le rôle important de **l'homogénéisation** du MCP liquide par bullage sur les cinétiques de nucléation et de refroidissement. Il apparaît alors nécessaire **d'étudier en détail l'agitation du MCP par bullage et d'identifier les paramètres importants** liés à l'agitation pour la modélisation des cinétiques de cristallisation et des

performances d'un système industriel de stockage. Au-delà des problématiques de cristallisation, **l'influence du bullage sur le fonctionnement thermique d'un stockage MCP** pour sa partie sensible liquide est un vaste sujet d'études potentielles. Par ailleurs, le Chapitre 6 a montré qu'il pourrait être intéressant d'activer le bullage le plus tard possible lors des décharges, au moment de l'ensemencement, afin de réduire les impacts négatifs de l'homogénéisation. De plus, il pourrait être intéressant d'identifier un temps au-delà duquel il n'est plus nécessaire d'agiter le MCP afin de réduire le coût énergétique du bullage. Il est donc également nécessaire de proposer une **étude détaillée des stratégies de pilotage du bullage** afin d'optimiser le procédé.

Concernant la **modélisation** présentée au Chapitre 5, les modèles obtenus ont donné des résultats prometteurs mais ils sont encore incomplets. Il serait intéressant d'ajouter une **modélisation des échanges thermiques** afin de supprimer l'hypothèse adiabatique et de proposer une intégration des équations proposées dans **un modèle en plusieurs dimensions** afin de représenter des cristallisations complètes des cristallisoirs étudiés dans ce travail de thèse. Une meilleure compréhension de la méthode d'ensemencement et de l'agitation par bullage devrait également pouvoir permettre d'améliorer ces modèles. Enfin, il serait intéressant de voir si ces modèles sont également pertinents pour représenter la cinétique de cristallisation du Xylitol dans un module de stockage type tubes et calandre.

Enfin, une étude détaillée de la **stabilité du Xylitol** lorsqu'il est exposé à des températures élevées et/ou sur des temps prolongés serait nécessaire. L'utilisation d'un bullage par azote semble permettre de se prémunir de la dégradation des propriétés thermodynamiques du Xylitol, mais le MCP a pris une coloration brune, signe d'une modification de sa composition. Il serait donc essentiel d'estimer la durée de vie de ce MCP dans différentes conditions avant d'en faire un usage industriel

Plusieurs points restent donc à étudier avant un passage à l'échelle industrielle. Toutefois, les résultats de l'étude du démonstrateur MASTIN sont très encourageants et ce travail de thèse a permis de proposer une solution efficace pour forcer la cristallisation du Xylitol, premier verrou technologique quant à son utilisation comme MCP pour le stockage thermique. L'ensemble des Alcools de Sucre avec des températures de fusion inférieures à 100°C ont des problèmes de surfusion similaires au Xylitol. Pour élargir le catalogue de MCP disponibles, il serait donc intéressant de **reproduire ce travail de thèse sur d'autres Alcools de Sucre**, comme l'eutectique Xylitol/Erythritol par exemple.

## Annexe A : Croissance par germination bidimensionnelle

Dans son livre *Crystallization Technology Handbook* [84], Mersmann détaille les équations permettant d'aboutir au taux de nucléation secondaire surfacique en solution, équation (2-14). Cependant, l'ensemble de ses travaux ont été réalisés pour des cristallisations en solution. Il est donc nécessaire d'adapter son raisonnement à des cristallisations en milieu fondu.

Comme expliqué au Chapitre 2, Mersmann fait une analogie entre la nucléation secondaire surfacique et la **croissance par germination bidimensionnelle**. Mullin [39] détaille les équations de la germination bidimensionnelle en solution dans son livre (page 219). Pour que le cristal puisse continuer de croître, i.e. pour qu'une couche moléculaire supplémentaire se crée, il est nécessaire qu'un premier site de croissance apparaisse sur la surface plane du cristal. La théorie de Gibbs-Volmer est que ce site de croissance est un **nucleus plan** (Figure A-1).

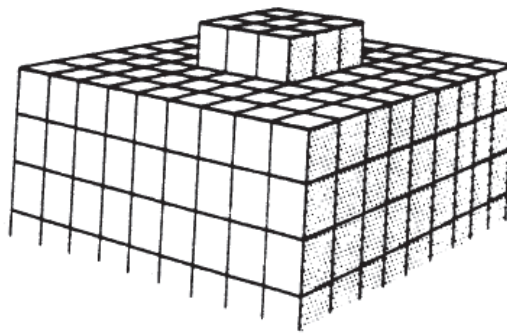


Figure A-1 : Croissance par germination bidimensionnelle [39]

Si l'on suppose que ce nucleus en deux dimensions est un disque de rayon  $R$  et de hauteur  $h$ , la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  liée à la formation de ce germe s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\pi R^2 h L_F \frac{\Delta T}{T_F} + 2\pi R h \gamma_{s,l} \quad (\text{A-1})$$

Avec  $\Delta G_V$  la variation d'enthalpie libre liée à la cristallisation d'un volume de liquide surfondu et  $\Delta G_S$  la variation d'enthalpie libre liée à l'énergie nécessaire à la création d'une nouvelle surface. L'équation (A-1) correspond à une réécriture en deux dimensions de l'équation (2-1), adaptée à la nucléation primaire homogène.

Comme pour la nucléation primaire homogène, la variation d'enthalpie libre passe par un maximum pour un rayon critique  $R^*$  avec :

$$R^* = \frac{\gamma_{s,l} T_F}{L_F \Delta T} \quad (\text{A-2})$$

Il est intéressant de noter que le rayon critique pour la germination bidimensionnelle correspond à la moitié du rayon critique pour la nucléation primaire homogène, calculé équation (2-2).



## Annexe A : Croissance par germination bidimensionnelle

A partir de ce rayon critique  $R^*$ , on peut calculer la variation d'enthalpie nécessaire à la formation d'un germe critique bidimensionnelle :

$$\Delta G^* = \frac{\pi \gamma_{s,l}^2 T_F h}{L_F \Delta T} \quad (\text{A-3})$$

On trouve bien  $\Delta G^* \propto \Delta T^{-1}$ . Dans ce cas, on peut écrire le taux de germination bidimensionnelle :

$$J_B = K_B \exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = K_B \exp\left(\frac{B_B}{T \Delta T}\right) \quad (\text{A-4})$$

Avec  $K_B$  et  $B_B$  des constantes indépendantes de la température. On retrouve une loi d'Arrhenius en  $(T \Delta T)^{-1}$ . Comme proposé par Mersmann [84], le terme exponentiel a été utilisé par analogie pour modéliser le **taux de nucléation secondaire surfacique**, équation (5-8).

## Annexe B : Equation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre de degré 3

Cette Annexe propose de détailler la résolution de l'équation (5-18) obtenue au Chapitre 5. Pour rappel, cette équation est de la forme :

$$\ddot{\varphi}_0 - k^3 \left( \varphi_0 - V_{SEM}(0) + \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_S \cdot V_{tot}^2} \right) = 0 \quad (B-1)$$

Avec  $k(T) = \sqrt[3]{8\pi \cdot V_{tot} \cdot j_S(T) \cdot G(T)^2}$  une constante de temps en  $s^{-1}$  dépendante de la température.

Tout d'abord, on pose  $f = \varphi_0 - V_{SEM}(0) + \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_S \cdot V_{tot}^2}$ . Ainsi, l'équation (B-1) se réécrit :

$$\ddot{f} - k^3 f = 0 \quad (B-2)$$

Pour résoudre l'équation (B-2), il faut étudier les racines du polynôme  $X^3 - k^3$ . Une première solution évidente est  $X = k$ .

On peut alors factoriser cette première solution :  $X^3 - k^3 = (X - k)(X^2 + kX + k^2)$ . Le discriminant du polynôme du second ordre obtenu est  $\Delta = -3k^2 < 0$ . Les deux autres racines sont donc des complexes conjugués de la forme :

$$\beta_1 \pm \beta_2 i = -\frac{k(1 \pm \sqrt{3}i)}{2} \quad (B-3)$$

Avec  $\beta_1$  la partie réelle et  $\beta_2$  la partie imaginaire.

L'ensemble des solutions de l'équation (B-2), sont alors des fonctions de la forme :

$$f = V_1 \cdot e^{kt} + V_2 \cdot e^{\beta_1 \cdot t} \cos(\beta_2 \cdot t) + V_3 \cdot e^{\beta_1 \cdot t} \sin(\beta_2 \cdot t) \quad (B-4)$$

Avec  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  des constantes qui dépendent des conditions initiales.

Si on réécrit l'équation (B-4) pour  $\varphi_0$ , on retrouve l'équation (5-19) :

$$\varphi_0(t) = V_{SEM}(0) - \frac{n_0 \cdot G}{j_S \cdot V_{tot}^2} + V_1 \cdot e^{kt} + V_2 \cdot e^{-\frac{k \cdot t}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k \cdot t\right) + V_3 \cdot e^{-\frac{k \cdot t}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k \cdot t\right) \quad (B-5)$$

Il reste ensuite à calculer les constantes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  en fonction des conditions initiales. A partir de l'équation (B-5), il est possible de calculer les dérivées première et seconde de  $\varphi_0$ . On obtient alors le système :

Annexe B : Equation différentielle du 1er ordre de degré 3

$$\begin{cases} \varphi_0(0) = V_{SEM}(0) = V_{SEM}(0) - \frac{n_0 \cdot G}{j_S \cdot V_{tot}^2} + V_1 + V_2 \\ \dot{\varphi}_0(0) = G \cdot S_{SEM}(0) = k \cdot V_1 - \frac{1}{2}k \cdot V_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}k \cdot V_3 \\ \ddot{\varphi}_0(0) = G^2 \cdot R_{SEM}(0) = k^2 \cdot V_1 - \frac{1}{2}k^2 \cdot V_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}k^2 \cdot V_3 \end{cases} \quad (B-6)$$

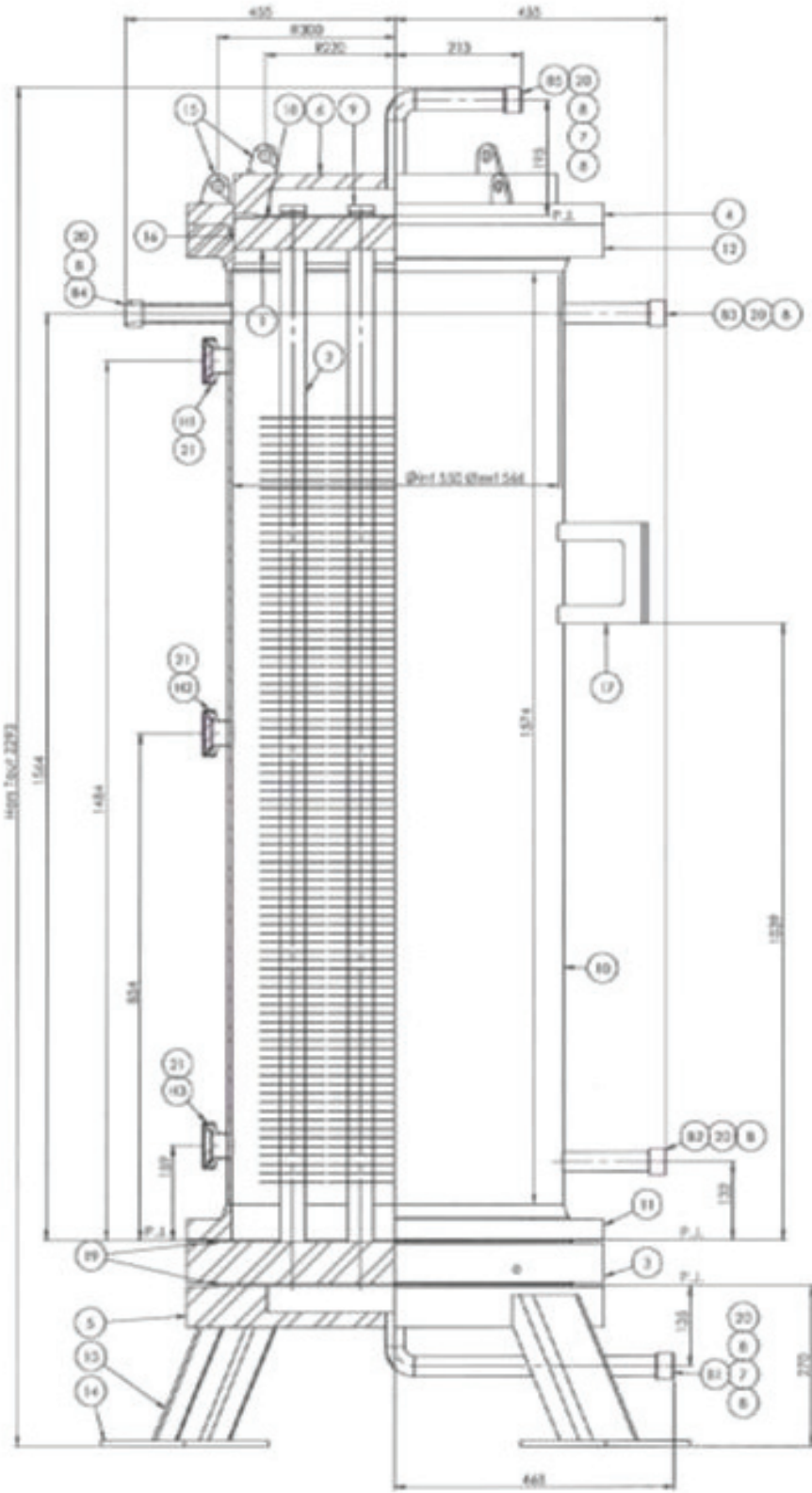
Après résolution, on retrouve les formules (5-20), (5-21) et (5-22) :

$$V_1 = \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_S \cdot V_{tot}^2} + \frac{G \cdot S_{SEM}(0)}{k} + \frac{8\pi \cdot G^2 \cdot R_{SEM}(0)}{k^2}$$

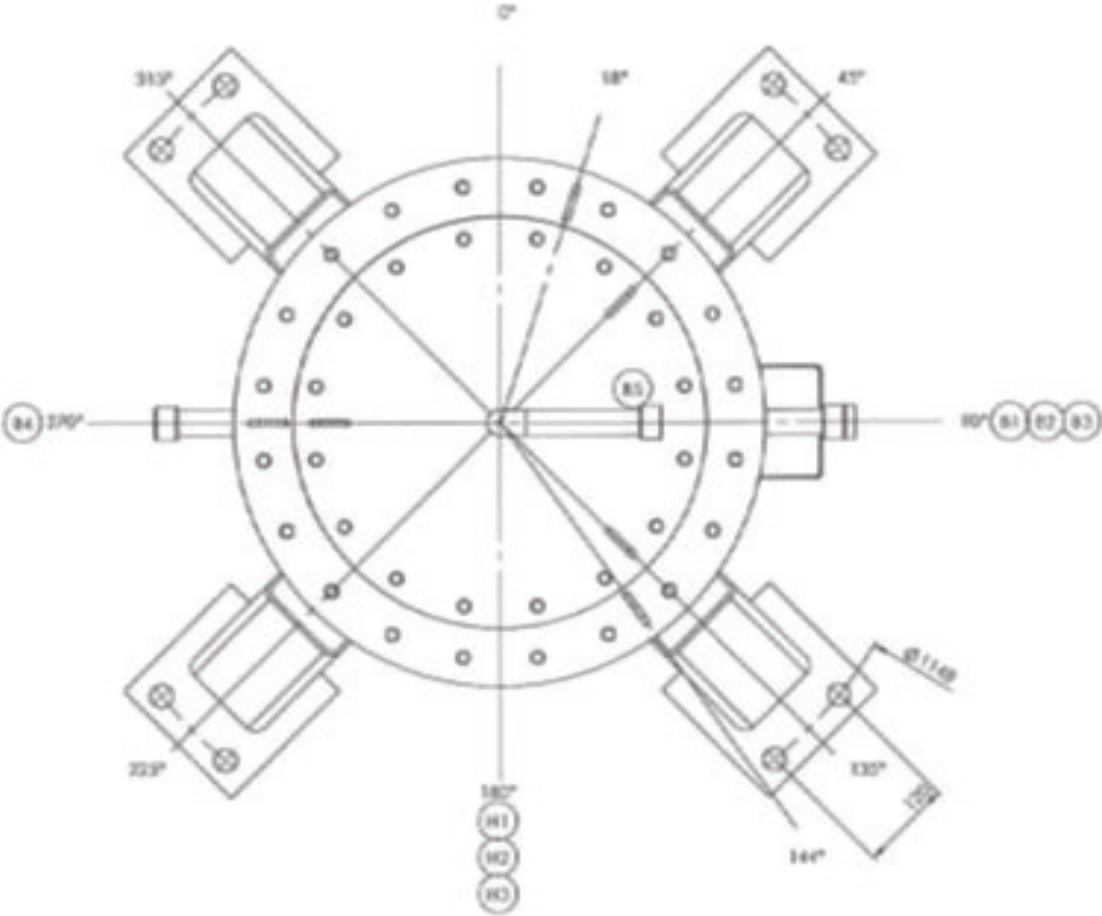
$$V_2 = \frac{G \cdot \sum_p n_{0,p}}{j_S \cdot V_{tot}^2} - V_1$$

$$V_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{G \cdot S_{SEM}(0)}{k} - \frac{8\pi \cdot G^2 \cdot R_{SEM}(0)}{k^2} \right)$$

Annexe C : Schéma constructeur du module MASTIN



Annexe C : Schéma constructeur du module MASTIN



## Annexe D : Liste des thermocouples du module MASTIN

Rappel de la nomenclature :

- A : thermocouple placé au milieu de la zone ailettée du tube central 1 ;
- M : thermocouple placé au cœur du MCP, entre les tubes + ailettes ;
- Ma : thermocouple placé au milieu de la zone ailettée pour les tubes 2, 4, 5, 10 et 16 ;
- Ba : thermocouple placé au bord des ailettes pour les tubes 2, 4, 5, 10 et 16 ;
- Vi et Ve : thermocouple placé sur la paroi intérieure/extérieure de la calandre ;
- E : thermocouple placé côté eau, dans les tubes de l'échangeur.

Tableau D-1 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H0.

Thermocouples en H0						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
105	0	Vi	0	290	0	
106	0	Ve	0	290	0	

Tableau D-2 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H1.

Thermocouples en H1						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
16	1	E	47,5	0	0	

Tableau D-3 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H2.

Thermocouples en H2						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
49	2	Ma	105	121,5	240	
50	2	Ba	105	129	240	
53	10	Ma	105	190	247,9	
54	10	Ba	105	190	250,1	
58	4	Ba	105	129	0	
51	5	Ma	105	121,5	60	
52	5	Ba	105	129	60	
55	16	Ma	105	190	70,1	
56	16	Ba	105	190	67,9	
57	4	Ma	105	121,5	0	
107	0	Vi	105	290	0	
108	0	Ve	105	290	0	
117	1	E	105	0	0	
118	2	E	105	95	240	
119	5	E	105	95	60	
120	10	E	105	190	240	
121	16	E	105	190	60	



## Annexe D : Liste des thermocouples du module MASTIN

Tableau D-4 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H3.

Thermocouples en H3						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
1	1	A	265	26,5	150	
2	1	M	265	54,8	150	
3	1	A	265	26,5	330	
4	1	M	265	54,8	330	

Tableau D-5 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H4.

Thermocouples en H4						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
5	1	A	425	26,5	150	
6	1	M	425	54,8	150	
18	19	M	425	109,7	150	
7	1	A	425	26,5	330	
8	1	M	425	54,8	330	
15	13	M	425	109,7	330	
9	1	M	425	54,8	90	
10	1	M	425	54,8	30	
11	1	M	425	54,8	270	
12	1	M	425	54,8	210	
13	17	M	425	109,7	90	
14	15	M	425	109,7	30	
17	9	M	425	109,7	210	
59	2	Ma	425	121,5	240	
60	2	Ba	425	129	240	
63	10	Ma	425	190	247,9	
64	10	Ba	425	190	250,1	
68	4	Ba	425	129	0	
61	5	Ma	425	121,5	60	
62	5	Ba	425	129	60	
65	16	Ma	425	190	70,1	
66	16	Ba	425	190	67,9	
67	4	Ma	425	121,5	0	
109	0	Vi	425	290	0	
110	0	Ve	425	290	0	
122	1	E	425	0	0	
123	2	E	425	95	240	
124	5	E	425	95	60	
125	10	E	425	190	240	
126	16	E	425	190	60	

Tableau D-6 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H5.

Thermocouples en H5						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
19	1	A	585	26,5	150	
20	1	M	585	54,8	150	
21	1	A	585	26,5	330	
22	1	M	585	54,8	330	

Tableau D-7 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H6.

Thermocouples en H6						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
23	1	A	745	26,5	150	
24	1	M	745	54,8	150	
25	1	A	745	26,5	330	
26	1	M	745	54,8	330	
69	2	Ma	745	121,5	240	
70	2	Ba	745	129	240	
73	10	Ma	745	190	247,9	
74	10	Ba	745	190	250,1	
78	4	Ba	745	129	0	
71	5	Ma	745	121,5	60	
72	5	Ba	745	129	60	
75	16	Ma	745	190	70,1	
76	16	Ba	745	190	67,9	
77	4	Ma	745	121,5	0	
111	0	Vi	745	290	0	
112	0	Ve	745	290	0	
127	1	E	745	0	0	
128	2	E	745	95	240	
129	5	E	745	95	60	
130	10	E	745	190	240	
131	16	E	745	190	60	

Tableau D-8 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H7.

Thermocouples en H7						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
27	1	A	905	26,5	150	
28	1	M	905	54,8	150	
29	1	A	905	26,5	330	
30	1	M	905	54,8	330	

## Annexe D : Liste des thermocouples du module MASTIN

Tableau D-9 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H8.

Thermocouples en H8						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
31	1	A	1065	26,5	150	
32	1	M	1065	54,8	150	
44	19	M	1065	109,7	150	
33	1	A	1065	26,5	330	
34	1	M	1065	54,8	330	
41	13	M	1065	109,7	330	
35	1	M	1065	54,8	90	
36	1	M	1065	54,8	30	
37	1	M	1065	54,8	270	
38	1	M	1065	54,8	210	
39	17	M	1065	109,7	90	
40	15	M	1065	109,7	30	
43	9	M	1065	109,7	210	
79	2	Ma	1065	121,5	240	
80	2	Ba	1065	129	240	
84	10	Ba	1065	190	250,1	
88	4	Ba	1065	129	0	
81	5	Ma	1065	121,5	60	
82	5	Ba	1065	129	60	
83	10	Ma	1065	190	247,9	
85	16	Ma	1065	190	70,1	
86	16	Ba	1065	190	67,9	
87	4	Ma	1065	121,5	0	
113	0	Vi	1065	290	0	
114	0	Ve	1065	290	0	
132	1	E	1065	0	0	
133	2	E	1065	95	240	
134	5	E	1065	95	60	
135	10	E	1065	190	240	
136	16	E	1065	190	60	

Tableau D-10 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H9.

Thermocouples en H9						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
45	1	A	1225	26,5	150	
46	1	M	1225	54,8	150	
47	1	A	1225	26,5	330	
48	1	M	1225	54,8	330	

Tableau D-11 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H10.

Thermocouples en H10						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
89	2	Ma	1400	121,5	240	
90	2	Ba	1400	129	240	
91	5	Ma	1400	121,5	60	
92	5	Ba	1400	129	60	
93	10	Ma	1400	190	247,9	
94	10	Ba	1400	190	250,1	
95	16	Ma	1400	190	70,1	
96	16	Ba	1400	190	67,9	
97	4	Ma	1400	121,5	0	
98	4	Ba	1400	129	0	
115	0	Vi	1400	290	0	
116	0	Ve	1400	290	0	
137	1	E	1400	0	0	
138	2	E	1400	95	240	
139	5	E	1400	95	60	
140	10	E	1400	190	240	
141	16	E	1400	190	60	

Tableau D-12 : Liste des thermocouples placés sur la hauteur H11.

Thermocouples en H11						
Numéro TC	Numéro Tube	Nomenclature	z (mm)	r (mm)	$\theta$ (°)	
42	1	E	1579,5	0	0	

## Bibliographie

- [1] IEA (2020), « Renewable energy policies in a time of transition: Heating and cooling », IEA, Paris. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.iea.org/reports/renewable-energy-policies-in-a-time-of-transition-heating-and-cooling>.
- [2] LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte. 2015.
- [3] P. Canal et M. Gerbaud, « Etude de valorisation du stockage thermique et du power-to-heat », ADEME, ATEE, Rapport d'étude 1514C0168, 2016. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.ademe.fr/etude-valorisation-stockage-thermique-power-to-heat>.
- [4] L. Carpenè et L. Haeusler, « Les réseaux de chaleur et de froid : état des lieux de la filière. », ADEME, 2019. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.ademe.fr/reseaux-chaleur-froid-etat-lieux-filiere-marches-emplois-couts>.
- [5] Euroheat & Power, « Country by Country 2019 », *Euroheat & Power*, 15 novembre 2019. <https://www.euroheat.org/cbc/2019/> (consulté le 25 mars 2020).
- [6] SNCU, « Les Réseaux de Chaleur et de Froid - Chiffres clés, analyses et évolution », édition 2019, 2019. Consulté le: 24 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur : <http://reseaux-chaleur.cerema.fr/enquete-annuelle-du-chauffage-urbain-et-de-la-climatisation-urbaine>.
- [7] E. Minciuc et I.S. Dumitrescu, « Réseaux de chaleur - Chauffage urbain », *Ref: TIP202WEB - « Ressources énergétiques et stockage »*, 10 janvier 2015. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/conversion-et-transport-d-energie-42206210/reseaux-de-chaleur-be2172/> (consulté le 24 mars 2020).
- [8] E. Guelpa et V. Verda, « Thermal energy storage in district heating and cooling systems: A review », *Appl. Energy*, vol. 252, p. 113474, oct. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113474.
- [9] M. Anchisi, « Le stockage thermique dans les réseaux de chaleur », AMORCE, ADEME, RCT 45, juin 2016. [En ligne]. Disponible sur : <https://amorcer.asso.fr/publications/le-stockage-thermique-dans-les-reseaux-de-chaleur-rct45>.
- [10] J. M. Jebamalai, K. Marlein, et J. Laverge, « Influence of centralized and distributed thermal energy storage on district heating network design », *Energy*, vol. 202, p. 117689, juill. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117689.
- [11] A. I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell, et L. F. Cabeza, « Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, n° 10, p. 1723-1729, oct. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.05.035.
- [12] F. Colella, A. Sciacovelli, et V. Verda, « Numerical analysis of a medium scale latent energy storage unit for district heating systems », *Energy*, vol. 45, n° 1, p. 397-406, sept. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.03.043.
- [13] J. Castro Flores, A. ESPAGNET, J. Chiu, B. Lacarrière, et V. Martin, « Techno-Economic Assessment of Active Latent Heat Thermal Energy Storage Systems with Low-Temperature District Heating », janv. 2017.

- [14] F. Bentivoglio, S. Rouge, O. Soriano, et A. Tempass de Sousa, « Design and operation of a 180 kWh PCM heat storage at the Flaubert substation of the Grenoble urban heating network », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 185, p. 116402, févr. 2021, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.116402.
- [15] L. F. Cabeza, I. Martorell, L. Miró, A. I. Fernández, et C. Barreneche, « Introduction to thermal energy storage (TES) systems », in *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Elsevier, 2015, p. 1-28. doi: 10.1533/9781782420965.1.
- [16] A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, et S. Van Dessel, « Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 127, p. 1427-1441, déc. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.161.
- [17] E. Lefebvre, L. Fan, E. Gagnière, S. Bennici, A. Auroux, et D. Mangin, « Lithium bromide crystallization in water applied to an inter-seasonal heat storage process », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 133, p. 2-8, sept. 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.02.039.
- [18] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, et L. Luo, « A review on long-term sorption solar energy storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 9, p. 2385-2396, déc. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.05.008.
- [19] J. Pereira da Cunha et P. Eames, « Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review », *Appl. Energy*, vol. 177, p. 227-238, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.05.097.
- [20] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, et M. Smyth, « A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS) », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 2, p. 615-628, févr. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.10.015.
- [21] D. Laing, T. Bauer, N. Breidenbach, B. Hachmann, et M. Johnson, « Development of high temperature phase-change-material storages », *Appl. Energy*, vol. 109, p. 497-504, sept. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.063.
- [22] R. Bayón, E. Rojas, L. Valenzuela, E. Zarza, et J. León, « Analysis of the experimental behaviour of a 100 kWth latent heat storage system for direct steam generation in solar thermal power plants », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 17, p. 2643-2651, déc. 2010, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2010.07.011.
- [23] C. Y. Zhao, W. Lu, et Y. Tian, « Heat transfer enhancement for thermal energy storage using metal foams embedded within phase change materials (PCMs) », *Sol. Energy*, vol. 84, n° 8, p. 1402-1412, août 2010, doi: 10.1016/j.solener.2010.04.022.
- [24] Z. Chen, D. Gao, et J. Shi, « Experimental and numerical study on melting of phase change materials in metal foams at pore scale », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 72, p. 646-655, mai 2014, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.003.
- [25] J.-P. Bédécarrats, « Utilisation rationnelle de l'énergie par les techniques de stockage et de transport du froid par chaleur latente », thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010. Consulté le: 25 février 2019. [En ligne]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00557297/document>.



## Bibliographie

- [26] W. Wang *et al.*, « Experimental study on the direct/indirect contact energy storage container in mobilized thermal energy system (M-TES) », *Appl. Energy*, vol. 119, p. 181-189, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.12.058.
- [27] R. K. Sharma, P. Ganesan, V. V. Tyagi, H. S. C. Metselaar, et S. C. Sandaran, « Developments in organic solid–liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage », *Energy Convers. Manag.*, vol. 95, p. 193-228, mai 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.01.084.
- [28] K. Pielichowska et K. Pielichowski, « Phase change materials for thermal energy storage », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 65, p. 67-123, août 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.005.
- [29] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, et D. Buddhi, « Review on thermal energy storage with phase change materials and applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 2, p. 318-345, févr. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [30] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, et A. I. Fernández, « Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n° 3, p. 1675-1695, avr. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [31] B. Cárdenas et N. León, « High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, p. 724-737, nov. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.07.028.
- [32] M. Dannemand, J. Dragsted, J. Fan, J. B. Johansen, W. Kong, et S. Furbo, « Experimental investigations on prototype heat storage units utilizing stable supercooling of sodium acetate trihydrate mixtures », *Appl. Energy*, vol. 169, p. 72-80, mai 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.038.
- [33] E. Palomo Del Barrio, R. Cadoret, J. Daranlot, et F. Achchaq, « New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70 °C and 100 °C », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 155, p. 454-468, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.048.
- [34] M. Duquesne, A. Godin, E. P. Del Barrio, et F. Achchaq, « Crystal growth kinetics of sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage », 2017, vol. 139, p. 315-321. doi: 10.1016/j.egypro.2017.11.214.
- [35] E. Palomo del Barrio *et al.*, « Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 159, p. 560-569, janv. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.10.009.
- [36] D. G. Fahrenheit, *Experimenta & Observationes De Congelatione Aquae in Vacuo Factae a D. G. Fahrenheit*, R. S. S. Philosophical Transactions (1683-1775), 1724. Consulté le : 6 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur : <http://archive.org/details/jstor-103744>.
- [37] L. Cormier, « Nucléation et croissance », Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Paris, France. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>.
- [38] K. A. Jackson, *Kinetic processes: crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. Weinheim, 2004.
- [39] J. W. Mullin, *Crystallization - Fourth Edition*. Butterworth Heinemann, 2001. [En ligne]. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4833-2.X5000-1>.

- [40] A. Safari, R. Saidur, F. A. Sulaiman, Y. Xu, et J. Dong, « A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, p. 905-919, avr. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.272.
- [41] G. Hormansdorfer, « Latent heat storage material and use thereof », 4.795.580, 3 janvier 1989.
- [42] H. Hidaka *et al.*, « New PCMs Prepared from Erythritol-Polyalcohols Mixtures for Latent Heat Storage between 80 and 100°C », *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 37, n° 9, p. 1155-1162, 2004, doi: 10.1252/jcej.37.1155.
- [43] G. Diarce, I. Gandarias, Á. Campos-Celador, A. García-Romero, et U. J. Griesser, « Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50-90°C temperature range », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 134, p. 215-226, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2014.11.050.
- [44] X.-F. Shao *et al.*, « Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature latent heat storage. ( I ): Non-isothermal melting and crystallization behaviors », *Energy*, vol. 160, p. 1078-1090, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.07.081.
- [45] X.-F. Shao *et al.*, « Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage. ( II ): Isothermal melting and crystallization behaviors », *Energy*, vol. 180, p. 572-583, août 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.05.109.
- [46] S. N. Gunasekara, R. Pan, J. N. Chiu, et V. Martin, « Polyols as phase change materials for low-grade excess heat storage », 2014, vol. 61, p. 664-669. doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.938.
- [47] B. Tong, Z.-C. Tan, Q. Shi, Y.-S. Li, D.-T. Yue, et S.-X. Wang, « Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol », *Thermochim. Acta*, vol. 457, n° 1-2, p. 20-26, juin 2007, doi: 10.1016/j.tca.2007.02.022.
- [48] R. Jia *et al.*, « Heat capacities of some sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 115, p. 233-248, 2017, doi: 10.1016/j.jct.2017.08.004.
- [49] T. Inagaki et T. Ishida, « Computational Analysis of Sugar Alcohols as Phase-Change Material: Insight into the Molecular Mechanism of Thermal Energy Storage », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 15, p. 7903-7915, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11999.
- [50] A. Godin, M. Duquesne, E. Palomo Del Barrio, et J. Morikawa, « Analysis of crystal growth kinetics in undercooled melts by infrared thermography », *Quant. InfraRed Thermogr. J.*, vol. 12, n° 2, p. 237-251, 2015, doi: 10.1080/17686733.2015.1066133.
- [51] M. Duquesne, E. Palomo del Barrio, et A. Godin, « Nucleation triggering of highly undercooled Xylitol using an air lift reactor for seasonal thermal energy storage », *Appl. Sci. Switz.*, vol. 9, n° 2, 2019, doi: 10.3390/app9020267.
- [52] H. Zhang *et al.*, « Experimental and in silico characterization of xylitol as seasonal heat storage material », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 436, p. 55-68, 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2016.12.020.
- [53] A. Kaizawa *et al.*, « Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system », *Heat Mass Transf.*, vol. 44, n° 7, p. 763-769, mai 2008, doi: 10.1007/s00231-007-0311-2.

## Bibliographie

- [54] D. Buddhi, S. D. Sharma, et A. Sharma, « Thermal performance evaluation of a latent heat storage unit for late evening cooking in a solar cooker having three reflectors », *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, n° 6, p. 809-817, avr. 2003, doi: 10.1016/S0196-8904(02)00106-1.
- [55] A. Sharma, C. R. Chen, V. V. S. Murty, et A. Shukla, « Solar cooker with latent heat storage systems: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 6, p. 1599-1605, août 2009, doi: 10.1016/j.rser.2008.09.020.
- [56] A. Shukla, D. Buddhi, et R. L. Sawhney, « Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials », *Renew. Energy*, vol. 33, n° 12, p. 2606-2614, déc. 2008, doi: 10.1016/j.renene.2008.02.026.
- [57] H. Zhang, R. M. van Wissen, S. V. Nedeia, et C. C. Rindt, « Characterization of sugar alcohols as seasonal heat storage media—experimental and theoretical investigations », *Adv Therm. Energy Storage EURO THERM*, vol. 99, 2014.
- [58] A. J. Lopes Jesus, S. C. C. Nunes, M. Ramos Silva, A. Matos Beja, et J. S. Redinha, « Erythritol: Crystal growth from the melt », *Int. J. Pharm.*, vol. 388, n° 1, p. 129-135, mars 2010, doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.12.043.
- [59] M. Karthik, A. Faik, P. Blanco-Rodríguez, J. Rodríguez-Aseguinolaza, et B. D'Aguanno, « Preparation of erythritol–graphite foam phase change composite with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage applications », *Carbon*, vol. 94, p. 266-276, nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.06.075.
- [60] S. N. Gunasekara, H. Mao, S. Bigdeli, J. N. Chiu, et V. Martin, « Thermodynamic assessment of binary erythritol-xylitol phase diagram for phase change materials design », *Calphad*, vol. 60, p. 29-36, mars 2018, doi: 10.1016/j.calphad.2017.11.005.
- [61] S. N. Gunasekara, J. N. Chiu, V. Martin, et P. Hedström, « The experimental phase diagram study of the binary polyols system erythritol-xylitol », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 174, p. 248-262, janv. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.08.005.
- [62] H. S. Kim et G. A. Jeffrey, « The crystal structure of xylitol », *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 25, n° 12, p. 2607-2613, 1969, doi: 10.1107/S0567740869006133.
- [63] M. Delgado, M. Navarro, A. Lázaro, S. A. E. Boyer, et E. Peuvrel-Disdier, « Triggering and acceleration of xylitol crystallization by seeding and shearing: Rheo-optical and rheological investigation », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 220, p. 110840, janv. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110840.
- [64] H. P. Diogo, S. S. Pinto, et J. J. Moura Ramos, « Slow molecular mobility in the crystalline and amorphous solid states of pentitols: a study by thermally stimulated depolarisation currents and by differential scanning calorimetry », *Carbohydr. Res.*, vol. 342, n° 7, p. 961-969, mai 2007, doi: 10.1016/j.carres.2007.01.016.
- [65] A. Biçer et A. Sarı, « Synthesis and thermal energy storage properties of xylitol pentastearate and xylitol pentapalmitate as novel solid–liquid PCMs », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 102, p. 125-130, juill. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.03.014.
- [66] P. He, G. Niu, L. Zhou, W. Li, X. Zhang, et F. He, « Fabrication and characterization of phase change composite materials via xylitol infiltrating aligned alumina template », *Mater. Lett.*, vol. 232, p. 1-4, déc. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.08.064.

- [67] P. Jana, E. Palomo del Barrio, V. Fierro, G. Medjahdi, et A. Celzard, « Design of carbon foams for seasonal solar thermal energy storage », *Carbon*, vol. 109, p. 771-787, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.08.048.
- [68] A. Nezzal, L. Aerts, M. Verspaille, G. Henderickx, et A. Redl, « Polymorphism of sorbitol », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 15, p. 3863-3870, juill. 2009, doi: 10.1016/j.jcrysro.2009.06.003.
- [69] M. Siniti, S. Jabrane, et J. M. Létoffé, « Study of the respective binary phase diagrams of sorbitol with mannitol, maltitol and water », *Thermochim. Acta*, vol. 325, n° 2, p. 171-180, janv. 1999, doi: 10.1016/S0040-6031(98)00576-0.
- [70] X. Liu, C. Marbut, D. Huitink, G. Feng, et A. S. Fleischer, « Influence of crystalline polymorphism on the phase change properties of sorbitol-Au nanocomposites », *Mater. Today Energy*, vol. 12, p. 379-388, juin 2019, doi: 10.1016/j.mtener.2019.03.007.
- [71] A. Paul, L. Shi, et C. W. Bielawski, « A eutectic mixture of galactitol and mannitol as a phase change material for latent heat storage », *Energy Convers. Manag.*, vol. 103, p. 139-146, oct. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.06.013.
- [72] B. Feng, L.-W. Fan, Y. Zeng, J.-Y. Ding, et X.-F. Shao, « Atomistic insights into the effects of hydrogen bonds on the melting process and heat conduction of erythritol as a promising latent heat storage material », *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 146, p. 106103, déc. 2019, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2019.106103.
- [73] A. Lerbret *et al.*, « Molecular dynamics studies of the conformation of sorbitol », *Carbohydr. Res.*, vol. 344, n° 16, p. 2229-2235, nov. 2009, doi: 10.1016/j.carres.2009.08.003.
- [74] D. M. Herlach, P. Galenko, et D. Holland-Moritz, Éd., « Chapter 5 Nucleation », in *Pergamon Materials Series*, vol. 10, Pergamon, 2007, p. 143-193. doi: 10.1016/S1470-1804(07)80029-0.
- [75] D. Kashchiev, Éd., *Nucleation*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. doi: 10.1016/B978-0-7506-4682-6.50042-1.
- [76] F. Puel, S. Veessler, et D. Mangin, « Cristallisation - Aspects théoriques », *Ref TIP452WEB - Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, juin 2005.
- [77] D. Clause, « Germination en phase condensée et applications aux basses températures », *Rev. Phys. Appl.*, vol. 23, n° 11, p. 1767-1772, 1988, doi: 10.1051/rphysap:0198800230110176700.
- [78] C. Huang, Z. Chen, Y. Gui, C. Shi, G. G. Z. Zhang, et L. Yu, « Crystal nucleation rates in glass-forming molecular liquids: D-sorbitol, D-arabitol, D-xylitol, and glycerol », *J. Chem. Phys.*, vol. 149, n° 5, p. 054503, août 2018, doi: 10.1063/1.5042112.
- [79] L. Carpentier, S. Desprez, et M. Descamps, « Crystallization and glass properties of pentitols », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 73, n° 2, p. 577-586, août 2003, doi: 10.1023/A:1025482230325.
- [80] X.-F. Shao, C.-L. Chen, Y.-J. Yang, X.-K. Ku, et L.-W. Fan, « Rheological behaviors of sugar alcohols for low-to-medium temperature latent heat storage: Effects of temperature in both the molten and supercooled liquid states », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 195, p. 142-154, juin 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.03.006.
- [81] J. D. Dunitz et J. Bernstein, « Disappearing Polymorphs », *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, n° 4, p. 193-200, avr. 1995, doi: 10.1021/ar00052a005.

## Bibliographie

- [82] L. Cormier, « La théorie classique de la nucléation ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>.
- [83] N. Beaupere, U. Soupremanien, et L. Zalewski, « Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review », *Thermochim. Acta*, vol. 670, p. 184-201, déc. 2018, doi: 10.1016/j.tca.2018.10.009.
- [84] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*. CRC Press, 2001. doi: 10.1201/9780203908280.
- [85] E. Martínez, E. Vieira Canettieri, A. Bispo, M. Giulietti, J. de Almeida e Silva, et A. Converti, « Strategies for Xylitol Purification and Crystallization: A Review », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 50, p. 2087-2098, févr. 2015, doi: 10.1080/01496395.2015.1009115.
- [86] A. Seppälä, A. Meriläinen, L. Wikström, et P. Kauranen, « The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees of supercooling », *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 34, n° 5, p. 523-527, 2010, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2009.11.005.
- [87] M. A. Jaafar, « Modélisation de la dynamique de la croissance dendritique des corps purs à la rupture de surfusion », L'Université de Pau et des Pays de l'Adour (France), 2016.
- [88] « Introduction [Cristal Gemme] », *Les Fondamentaux de la cristallisation et de la Précipitation*, 8 mars 2018. <http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme.html> (consulté le 20 février 2019).
- [89] D. M. Herlach, P. Galenko, et D. Holland-Moritz, Éd., « Chapter 6 Crystal growth in undercooled melts », in *Pergamon Materials Series*, vol. 10, Pergamon, 2007, p. 195-280. doi: 10.1016/S1470-1804(07)80030-7.
- [90] A. Hartwig et J. Ulrich, « Influences of ethanol on the thermodynamics and kinetics in the crystallization of xylitol », *Cryst. Res. Technol.*, vol. 51, n° 6, p. 405-408, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/crat.201600092>.
- [91] E. Günther, H. Mehling, et S. Hiebler, « Modeling of subcooling and solidification of phase change materials », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 15, n° 8, p. 879–892, nov. 2007, doi: 10.1088/0965-0393/15/8/005.
- [92] H. Huang, J. Fan, J. Lin, Q. Zhao, Y. Zhang, et Y. Xiao, « Numerical phase change model considering crystal growth under supercooling », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 200, p. 117685, janv. 2022, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117685.
- [93] A. Y. Uzan, Y. Kozak, Y. Korin, I. Harary, H. Mehling, et G. Ziskind, « A novel multi-dimensional model for solidification process with supercooling », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 106, p. 91-102, mars 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.10.046.
- [94] M. Thonon, G. Fraisse, L. Zalewski, et M. Pailha, « Analytical modelling of PCM supercooling including recalescence for complete and partial heating/cooling cycles », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 190, p. 116751, mai 2021, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.116751.
- [95] M. Zinet, « Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques », 2011.

- [96] R. I. Tanner et F. Qi, « Stretching, shearing and solidification », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, n° 22, p. 4576-4579, 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.04.007.
- [97] G. Eder et H. Janeschitz-Kriegl, « Crystallization », in *Materials Science and Technology*, American Cancer Society, 2006. doi: 10.1002/9783527603978.mst0211.
- [98] M. Avrami, « Kinetics of phase change. I: General theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 12, p. 1103-1112, 1939, doi: 10.1063/1.1750380.
- [99] M. Avrami, « Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei », *J. Chem. Phys.*, vol. 8, n° 2, p. 212-224, 1940, doi: 10.1063/1.1750631.
- [100] M. Avrami, « Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III », *J. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 2, p. 177-184, 1941, doi: 10.1063/1.1750872.
- [101] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, et T. Amano, « Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, n° 5, p. 1077-1091, 1972, doi: 10.1002/app.1972.070160503.
- [102] K. Nakamura, K. Katayama, et T. Amano, « Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, n° 4, p. 1031-1041, 1973, doi: 10.1002/app.1973.070170404.
- [103] K. Nakamura, T. Watanabe, T. Amano, et K. Katayama, « Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. III. Crystallization during melt spinning », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 18, n° 2, p. 615-623, 1974, doi: 10.1002/app.1974.070180223.
- [104] T. Ozawa, « Kinetics of non-isothermal crystallization », *Polymer*, vol. 12, n° 3, p. 150-158, mars 1971, doi: 10.1016/0032-3861(71)90041-3.
- [105] W. Schneider, A. Köppl, et J. Berger, « Non – Isothermal Crystallization Crystallization of Polymers », *Int. Polym. Process.*, vol. 2, n° 3-4, p. 151-154, mars 1988, doi: 10.3139/217.880150.
- [106] E. Koscher et R. Fulchiron, « Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics », *Polymer*, vol. 43, n° 25, p. 6931-6942, janv. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00628-6.
- [107] A. Godin, M. Duquesne, E. P. Del Barrio, F. Achchaq, et P. Monneyron, « Bubble agitation as a new low-intrusive method to crystallize glass-forming materials », 2017, vol. 139, p. 352-357. doi: 10.1016/j.egypro.2017.11.220.
- [108] F. Roget, « Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température », IM2NP - Institut des Matériaux, de Microélectronique et des Nanosciences de Provence, 2012.
- [109] G. Coccia, A. Aquilanti, S. Tomassetti, P. F. Muciaccia, et G. Di Nicola, « Experimental Analysis of Nucleation Triggering in a Thermal Energy Storage Based on Xylitol Used in a Portable Solar Box Cooker », *Energies*, vol. 14, n° 18, p. 5981, janv. 2021, doi: 10.3390/en14185981.



## Bibliographie

- [110] Md. H. Zahir, S. A. Mohamed, R. Saidur, et F. A. Al-Sulaiman, « Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon », *Appl. Energy*, vol. 240, p. 793-817, avr. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.02.045.
- [111] E. Günther, H. Mehling, et M. Werner, « Melting and nucleation temperatures of three salt hydrate phase change materials under static pressures up to 800 MPa », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, p. 4636, juill. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/15/042.
- [112] A. E. M. Anthony, P. F. Barrett, et B. K. Dunning, « Verification of a mechanism for nucleating crystallization of supercooled liquids », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 25, n° 2, p. 199-205, mai 1990, doi: 10.1016/0254-0584(90)90084-N.
- [113] B. Sandnes, « The physics and the chemistry of the heat pad », *Am. J. Phys.*, vol. 76, n° 6, p. 546-550, mai 2008, doi: 10.1119/1.2830533.
- [114] R. A. Talja et Y. H. Roos, « Phase and state transition effects on dielectric, mechanical, and thermal properties of polyols », *Thermochim. Acta*, vol. 380, n° 2, p. 109-121, déc. 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(01)00664-5.
- [115] M. Telkes, « Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt Solutions », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, n° 6, p. 1308-1310, juin 1952, doi: 10.1021/ie50510a036.
- [116] E. Günther, T. Schmid, H. Mehling, S. Hiebler, et L. Huang, « Subcooling in hexadecane emulsions », *Int. J. Refrig.*, vol. 33, n° 8, p. 1605-1611, déc. 2010, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2010.07.022.
- [117] N. R. Jankowski et F. P. McCluskey, « Electrical Supercooling Mitigation in Erythritol », mars 2011, p. 409-416. doi: 10.1115/IHTC14-22306.
- [118] T. Ohachi *et al.*, « Electrical nucleation and growth of NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O », *J. Cryst. Growth*, vol. 99, n° 1, p. 72-76, janv. 1990, doi: 10.1016/0022-0248(90)90486-5.
- [119] J.-L. Dauvergne, A. Nikulin, S. Doppiu, et E. Palomo del Barrio, « Experimental Investigations on Electric-Field-Induced Crystallization in Erythritol », *Materials*, vol. 14, n° 17, p. 5110, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14175110.
- [120] R. Hickling, « Nucleation of Freezing by Cavity Collapse and its Relation to Cavitation Damage », *Nature*, vol. 206, n° 4987, Art. n° 4987, mai 1965, doi: 10.1038/206915a0.
- [121] B. Chalmers, « Principles of Solidification », in *Applied Solid State Physics*, W. Low et M. Schieber, Éd. Boston, MA: Springer US, 1970, p. 161-170. doi: 10.1007/978-1-4684-1854-5\_5.
- [122] J. D. Hunt et K. A. Jackson, « Nucleation of Solid in an Undercooled Liquid by Cavitation », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 1, p. 254-257, janv. 1966, doi: 10.1063/1.1707821.
- [123] A. Hottot, K. Nakagawa, et J. Andrieu, « Effect of ultrasound-controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 86, n° 2, p. 193-200, févr. 2008, doi: 10.1016/j.cherd.2007.11.009.
- [124] E. P. Ona *et al.*, « Influence of Ultrasonic Irradiation on the Solidification Behavior of Erythritol as a PCM », *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 35, n° 3, p. 290-298, 2002, doi: 10.1252/jcej.35.290.

- [125] C. Bian, H. Chen, X. Song, et J. Yu, « Metastable zone width and the primary nucleation kinetics for cooling crystallization of NaNO<sub>3</sub> from NaCl-NaNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system », *J. Cryst. Growth*, vol. 518, p. 5-13, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2019.04.013.
- [126] A. K. Gangopadhyay *et al.*, « Demonstration of the effect of stirring on nucleation from experiments on the International Space Station using the ISS-EML facility », *Npj Microgravity*, vol. 7, n° 1, p. 1-6, août 2021, doi: 10.1038/s41526-021-00161-9.
- [127] J. Liu, M. Svärd, et Å. C. Rasmuson, « Influence of Agitation on Primary Nucleation in Stirred Tank Crystallizers », juill. 2015, doi: 10.1021/cg501791q.
- [128] D. Richard et T. Speck, « The role of shear in crystallization kinetics: From suppression to enhancement », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 14610, sept. 2015, doi: 10.1038/srep14610.
- [129] M. D. Wolkowicz, « Nucleation and crystal growth in sheared poly(1-butene) melts », *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, vol. 63, n° 1, p. 365-382, 1978, doi: 10.1002/polc.5070630129.
- [130] H. L. Peng, D. M. Herlach, et Th. Voigtmann, « Crystal growth in fluid flow: Nonlinear response effects », *Phys. Rev. Mater.*, vol. 1, n° 3, p. 030401, août 2017, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.1.030401.
- [131] B. Monasse, « Polypropylene nucleation on a glass fibre after melt shearing », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 22, p. 6047-6052, nov. 1992, doi: 10.1007/BF01133748.
- [132] B. Monasse, « Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 19, p. 5002-5012, oct. 1995, doi: 10.1007/BF01154515.
- [133] C. Tribout, B. Monasse, et J. M. Haudin, « Experimental study of shear-induced crystallization of an impact polypropylene copolymer », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 274, n° 3, p. 197-208, 1996, doi: 10.1007/BF00665636.
- [134] S. Gibout, E. Franquet, D. Haillot, J.-P. Bédécarrats, et J.-P. Dumas, « Challenges of the Usual Graphical Methods Used to Characterize Phase Change Materials by Differential Scanning Calorimetry », *Appl. Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 66, janv. 2018, doi: 10.3390/app8010066.
- [135] H. Zhang, « On sugar alcohol based heat storage materials: a nanoscale study and beyond », 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.30272.12801.
- [136] M. E. Vallejos et M. C. Area, « Chapter 12 - Xylitol as Bioproduct From the Agro and Forest Biorefinery », in *Food Bioconversion*, A. M. Grumezescu et A. M. Holban, Éd. Academic Press, 2017, p. 411-432. doi: 10.1016/B978-0-12-811413-1.00012-7.
- [137] S. Vleeshouwers et H. E. H. Meijer, « A rheological study of shear induced crystallization », *Rheol. Acta*, vol. 35, n° 5, p. 391-399, sept. 1996, doi: 10.1007/BF00368990.
- [138] A. Gebrekrstos, M. Sharma, G. Madras, et S. Bose, « Critical Insights into the Effect of Shear, Shear History, and the Concentration of a Diluent on the Polymorphism in Poly(vinylidene fluoride) », *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, n° 4, p. 1957-1965, avr. 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01896.
- [139] A. Solé, H. Neumann, S. Niedermaier, L. F. Cabeza, et E. Palomo, « Thermal stability test of sugar alcohols as phase change materials for medium temperature energy storage application », 2014, vol. 48, p. 436-439. doi: 10.1016/j.egypro.2014.02.051.

## Bibliographie

- [140] A. Sánchez Mirón, M.-C. Cerón García, F. García Camacho, E. Molina Grima, et Y. Chisti, « Mixing in Bubble Column and Airlift Reactors », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 82, n° 10, p. 1367-1374, oct. 2004, doi: 10.1205/cerd.82.10.1367.46742.
- [141] A. A. Kulkarni et J. B. Joshi, « Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas-Liquid Systems: A Review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, n° 16, p. 5873-5931, août 2005, doi: 10.1021/ie049131p.
- [142] S. S. de Jesus, J. Moreira Neto, et R. Maciel Filho, « Hydrodynamics and mass transfer in bubble column, conventional airlift, stirred airlift and stirred tank bioreactors, using viscous fluid: A comparative study », *Biochem. Eng. J.*, vol. 118, p. 70-81, févr. 2017, doi: 10.1016/j.bej.2016.11.019.
- [143] M. Roustan, J.C. Pharamond, et A. Line, « Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base », *Ref TIP452WEB - Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, juin 1999.
- [144] M. Roustan, « Agitation. Mélange Caractéristiques des mobiles d'agitation », *Ref TIP452WEB - Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, août 1991.
- [145] C. Y. Tai, J.-F. Wu, et R. W. Rousseau, « Interfacial supersaturation, secondary nucleation, and crystal growth », *J. Cryst. Growth*, vol. 116, n° 3, p. 294-306, févr. 1992, doi: 10.1016/0022-0248(92)90636-W.
- [146] M. Zinet, R. El Otmani, M. Boutaous, et P. Chantrenne, « A Numerical Model for Non-Isothermal Flow Induced Crystallization in Thermoplastic Polymers », p. 23-32, janv. 2009, doi: 10.1115/IMECE2009-12122.
- [147] R. I. Tanner et F. Qi, « A comparison of some models for describing polymer crystallization at low deformation rates », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 127, n° 2-3, p. 131-141, 2005, doi: 10.1016/j.jnnfm.2005.02.005.
- [148] A. Mersmann, « Supersaturation and nucleation », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 74, n° 7, p. 812-820, 1996.
- [149] K.-J. Kim et A. Mersmann, « Estimation of metastable zone width in different nucleation processes », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, n° 7, p. 2315-2324, avr. 2001, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00450-4.
- [150] M. Olcese *et al.*, « Design Methodology and Experimental Platform for the Validation of PCM Storage Modules for DSG Solar Plants », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 945-955, janv. 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.03.102.
- [151] R. Bayón, E. Rojas, L. Valenzuela, E. Zarza, et J. León, « Analysis of the experimental behaviour of a 100 kWth latent heat storage system for direct steam generation in solar thermal power plants », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 17, p. 2643-2651, déc. 2010, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2010.07.011.
- [152] N. H. S. Tay, F. Bruno, et M. Belusko, « Experimental investigation of dynamic melting in a tube-in-tank PCM system », *Appl. Energy*, vol. 104, p. 137-148, avr. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.035.

- [153] F. Bentivoglio et O. Soriano, « Systeme de stockage thermique (sst) par materiaux a changement de phase (mcp) comprenant un dispositif de controle de la cristallisation par injection de gaz », FR3082924.
- [154] T. Destoop, « Manutention pneumatique de produits en vrac : Domaine d'application », *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [155] A. Giaveno, L. Lavalle, C. Patricia, et E. Donati, « Airlift Reactors: Characterization And Applications In Biohydrometallurgy », in *Microbial Processing of Metal Sulfides*, E. R. Donati et W. Sand, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, p. 169-191. doi: 10.1007/1-4020-5589-7\_9.