

Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés

Xavier Py, Vincent Goetz et Régis Olivès

Résumé Dans un objectif global de recherche du meilleur accord entre les conditions de fonctionnement de divers procédés et les caractéristiques des matériaux carbonés utilisés, il est nécessaire de développer différentes méthodes de préparation. En ce sens, le graphite naturel expansé (GNE) présente plusieurs avantages. C'est un matériau qui s'avère être bien adapté comme support pour plusieurs types de solides utilisés dans des procédés comme le stockage d'énergie, le stockage et la séparation de gaz, tout en permettant une augmentation importante des propriétés de transfert de chaleur. Dans cet article, plusieurs exemples de matériaux carbonés basés sur l'utilisation de GNE sont présentés.

Mots-clés **Stockage, énergie thermique, adsorption, procédé, graphite.**

Abstract **Carbonaceous materials for processes thermal management**
With the global objective to find the best fit between the working modes of processes and the carbon materials involved, it is necessary to develop different methods of preparation. Accordingly, the expanded natural graphite (ENG) has several advantages. It is well-adapted as a support for different kinds of solid used in processes like energy storage, gas storage and separation, allowing a large increase of the thermal properties. In this paper, several examples of carbon materials based on the use of ENG are presented.

Keywords **Storage, thermal energy, adsorption, process, graphite.**

De très nombreux procédés industriels ou au stade de recherche et développement utilisent des processus physico-chimiques impliquant une phase solide et d'importants flux de chaleur. Dans le cas du stockage de l'énergie thermique, les flux de chaleur mis en jeu sont à la base du fonctionnement du système et correspondent à la finalité de l'application [1]. Dans le cas du traitement de l'air, des procédés de séparation de gaz par sorption solide ou encore du stockage de gaz par adsorption, les flux de chaleur nécessairement engendrés lors du fonctionnement du procédé [2-4] sont la plupart du temps une source de limitation des performances. Dans tous les cas, la gestion des transferts de chaleur représente un enjeu important pour la maîtrise et l'optimisation de ces procédés.

Les matériaux solides utilisés pour ces différentes applications présentent de manière générale de faibles conductivités thermiques équivalentes λ à l'échelle macroscopique. Pour le stockage d'énergie par chaleur latente utilisant des

paraffines comme dans le cas des cycles à sorption par réaction chimique, c'est la valeur intrinsèque de la conductivité thermique du solide qui limite la capacité à transférer la chaleur. Pour les procédés utilisant des solides microporeux comme des grains de charbon actif, c'est essentiellement la mauvaise qualité des contacts entre les particules solides qui entraîne une faible valeur de λ [5].

L'importance des limitations des performances d'un procédé dues au transfert de chaleur dépend fortement de l'application visée, des dimensions de l'installation et de ses conditions dynamiques de fonctionnement. Néanmoins, il apparaît que le développement de matériau solide présentant une propriété d'usage (comme le stockage d'énergie thermique ou la faculté d'adsorber un ou plusieurs gaz) associée à une propriété de transfert thermique élevée relève d'une problématique relativement générale et couvre de nombreux champs d'application.

L'objectif de cet article est de présenter les différentes solutions développées pour gérer efficacement les effets thermiques. Plus particulièrement, plusieurs méthodes de réalisation de composites carbonés basées sur l'utilisation de graphite naturel expansé (GNE) associé à un solide actif seront détaillées.

Le graphite naturel expansé comme matériau support

Le graphite naturel expansé (figure 1a) est obtenu à partir d'un choc thermique appliqué au composé d'insertion du graphite (CIG). L'ordre de grandeur des densités apparentes du GNE est de quelques unités à plusieurs dizaines de $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, valeurs à comparer avec la masse volumique réelle du graphite de $2\,250\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La compression uniaxiale de GNE

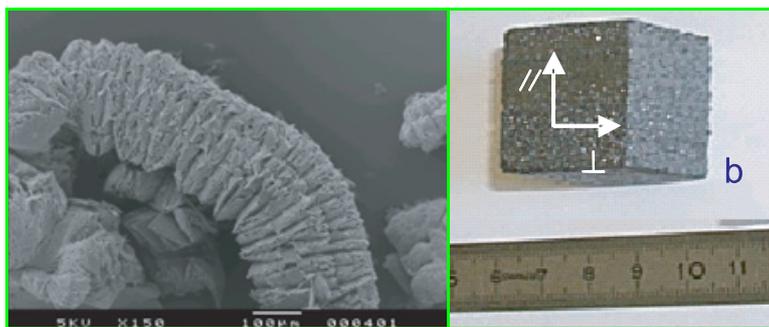


Figure 1 - (a) Vermicule de graphite naturel expansé, GNE ; (b) matrice de GNE après compression uniaxiale.

dans un moule conduit à l'obtention de matrices consolidées anisotropes (figure 1b) qui présentent deux propriétés essentielles : une conductivité thermique particulièrement élevée dans la direction perpendiculaire à la direction de compression, et une porosité importante qui assure une fraction volumique disponible maximum pour un solide actif lors de la réalisation de composites. C'est véritablement l'association de ces deux propriétés qui permet au GNE d'être un liant thermique performant tout en préservant les capacités de stockage (d'énergie thermique ou de gaz) massique et/ou volumique du composite.

Comme cela sera le cas pour l'ensemble des composites présentés par la suite, la conductivité thermique des matrices de GNE a été déterminée à partir d'un banc de mesure [6] basé sur le principe du fluxmètre. L'échantillon de forme parallélépipédique ou cylindrique est placé en série avec un étalon de conductivité thermique parfaitement connue. Deux échangeurs à plaque à température contrôlée et placés aux extrémités permettent de générer un flux de chaleur. Une fois le régime permanent atteint, la conductivité de l'échantillon est déterminée par application de la loi de Fourier. La figure 2 met en évidence le caractère anisotropique des matrices de GNE ainsi que la possibilité d'obtenir des valeurs de λ très élevées dans une gamme de densité apparente assurant une porosité qui dans tous les cas reste supérieure à 0,9.

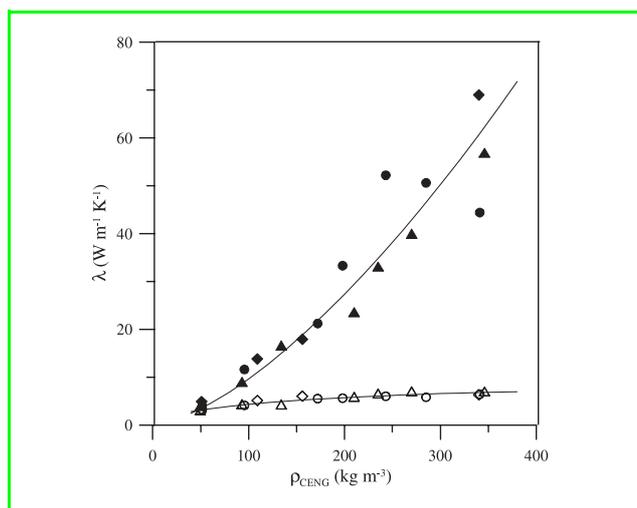


Figure 2 - Évolution des conductivités thermiques équivalentes dans le sens radial (▲, ●) et axial (△, ○) de matrices de graphite en fonction de la densité apparente. Matrices seules : traits pleins ; composites de GNE et de paraffines : symboles.

La perméabilité des matrices est déterminée à partir d'un montage expérimental fonctionnant également en régime permanent [7]. Un débit constant de gaz pur (l'azote) est appliqué à travers le matériau. Le gradient de pression correspondant sur la longueur totale de l'échantillon est obtenu par des capteurs de pressions placés en amont et en aval. La perméabilité de l'échantillon (figure 3) est déterminée à partir de la loi de Darcy. De manière cohérente, on obtient une influence très prononcée de la densité apparente des matrices sur les valeurs de perméabilité.

Composites carbonés pour le stockage et la revalorisation thermique

Le stockage d'énergie regroupe un très grand nombre d'applications et couvre un domaine très étendu de tempé-

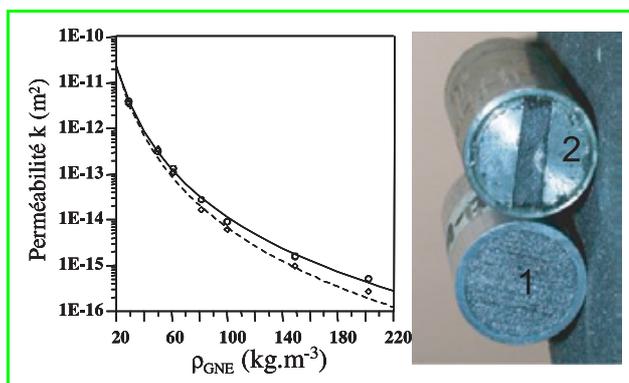


Figure 3 - Perméabilités axiales (◇) et radiales (○) de matrices de GNE ; cellule pour la mesure des perméabilités axiale (1) et radiale (2).

rature. Il constitue très souvent un point clé qui conditionne la faisabilité d'un procédé.

Les paraffines permettent un stockage de l'énergie sur une plage de température allant de - 3 °C jusqu'à + 100 °C pour des capacités de l'ordre de 200 kJ.kg⁻¹ et des conductivités thermiques d'environ 0,25 W.m⁻¹.K⁻¹. Comparées à la chaleur sensible, elles présentent donc des propriétés de stockage très importantes tout en étant stables, non corrosives et peu coûteuses. Cependant, leur très faible conductivité thermique les rend inexploitable dans des procédés industriels ou domestiques. La réalisation de composites de ces paraffines avec du graphite [8] s'effectue par simple imprégnation de matrices de GNE plongées dans le matériau en phase liquide. La grande affinité de la paraffine pour le graphite permet une imprégnation à pression atmosphérique par simple capillarité. Dans toute la gamme de densités apparentes des matrices de GNE testées (figure 2), on obtient un taux d'imprégnation égal à 1, toute la porosité initialement présente étant occupée par la paraffine. De plus, la conductivité thermique qui est assurée par la structure continue de la matrice de GNE n'est pas modifiée et les valeurs de λ restent uniquement fonction de la densité apparente de graphite pour atteindre des valeurs jusqu'à 70 W.m⁻¹.K⁻¹. La figure 4 illustre sur un exemple type, l'intérêt de tels matériaux qui sont potentiellement capables de délivrer un niveau de puissance constant durant toute la durée de la phase de déstockage.

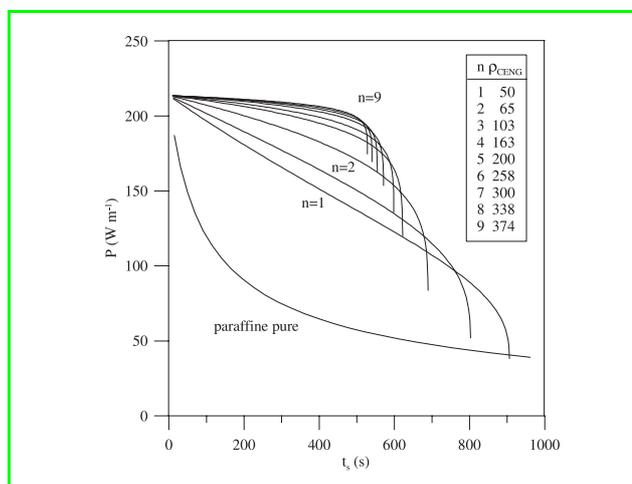


Figure 4 - Évolution de la puissance linéique d'un nodule cylindrique de stockage avec la teneur en graphite du composite.

Le stockage d'énergie thermique à des températures supérieures à 100 °C peut être réalisé à l'aide d'autres matériaux comme des eutectiques et des sels purs, binaires ou ternaires. Les programmes de recherche et de développement actuels portent cette gamme de température de fonctionnement jusqu'à 600 °C. Les matériaux composites correspondants font appel à des méthodes de mise en œuvre différentes de celles des paraffines. Le graphite peut être dispersé dans le matériau à changement de phase à l'état liquide ; on est alors limité en conductivité par la quantité maximale de graphite incorporable. On peut par ailleurs réaliser un mélange de poudres des deux constituants, sel et graphite, que l'on comprime sous presse pour éliminer à froid toute porosité et obtenir un composite massif. Cette dernière voie permet d'obtenir de meilleurs matériaux en terme de conductivité. Cependant, l'action mécanique des grains de sel sur les feuillets de graphite inhibe partiellement sa conductivité. Les conductivités effectives des composites sont ainsi inférieures à celle de la matrice de GNE seule ou des composites à base de paraffine, mais peuvent atteindre des valeurs d'environ $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, très supérieures à celles des sels purs (de l'ordre de $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

D'une manière générale, les matériaux composites à chaleur latente contenant du graphite permettent de résoudre les deux principaux défauts des procédés de stockage. Des puissances de stockage et de déstockage importantes peuvent être envisagées. On peut ainsi revaloriser une énergie thermique à bas niveau de puissance en la stockant telle quelle et en la restituant en un temps beaucoup plus court, mais à un niveau de puissance beaucoup plus élevé. Cet effet est particulièrement intéressant pour les énergies renouvelables comme la géothermie ou le solaire thermique. De plus, le graphite permet de s'affranchir de la dérive de puissance usuellement observée dans les procédés à chaleur latente car la résistance thermique due à l'accumulation du matériau ayant déjà changé d'état devient négligeable. Les puissances des deux étapes de stockage et de déstockage sont alors importantes et constantes dans le temps. Les procédés d'application peuvent enfin répondre aux critères de performance et de stabilité exigés dans l'industrie ou dans les domaines énergétiques. Ces matériaux répondent aussi à l'attente de nombreuses problématiques de protection thermique. On peut ainsi absorber de fortes quantités de chaleur délivrées sur des périodes de temps très courtes et qui pourraient être à l'origine du dysfonctionnement ou de la dégradation d'un procédé. La protection des

électroniques à forte puissance ou des circuits intégrés d'ordinateurs en sont de bons exemples.

Composites carbonés pour la gestion de la thermicité des phénomènes de sorption

Avec un charbon actif préexistant, l'utilisation simultanée d'un liant mécanique de type thermoplastique et de GNE permet d'aboutir à des composites à propriétés contrôlées. La procédure consiste à mélanger une suspension de particules de charbon actif avec une solution aqueuse contenant le thermoplastique. L'ensemble est chauffé jusqu'à évaporation du solvant. Dans un second temps [9], les particules de charbon actif enrobées sont mélangées avec le GNE. Le mélange est ensuite comprimé à chaud au-delà de la température de fusion du thermoplastique, puis refroidi à la température ambiante, en étant toujours maintenu sous pression. La solidification du thermoplastique assure la bonne cohésion du composite. Cette procédure a été testée pour différents types de charbons actifs et il a été vérifié que pour un taux massique de thermoplastique de l'ordre de 2 %, les capacités de stockage par unité de masse de charbon actif ne sont pas altérées. La pression de compression ainsi que le pourcentage massique de GNE présent dans le composite permettent de moduler les propriétés de transfert du matériau adsorbant. Sur l'exemple retenu (figure 5) qui correspond à un charbon actif commercial et dans la gamme de densités testées, l'évolution de la conductivité thermique est essentiellement fixée par le pourcentage massique w_1 de GNE présent. Les valeurs élevées de conductivité thermique représentent l'intérêt essentiel de cette préparation en comparaison d'autres modes de réalisation de blocs adsorbants [10-12]. On observe une très nette décroissance de la perméabilité (k) lorsque la densité du composite est augmentée, traduisant la forte diminution de la porosité interparticulaire qui intervient lors du processus de compression mécanique. De même pour une densité de charbon actif donnée, si le transfert de chaleur est nettement amélioré par le GNE, celui-ci contribue à une diminution non négligeable de k .

De ces résultats présentés sur un cas particulier, mais dont les tendances ont un caractère très général, il ressort que la recherche d'un matériau adsorbant optimal relève d'un compromis qui ne peut être défini qu'à partir des conditions de fonctionnement du matériau dans le procédé

envisagé : recherche d'une capacité de stockage volumique maximum impliquant une augmentation de la densité, nécessité ou pas d'utiliser pour le bon fonctionnement du procédé, un matériau présentant des propriétés de transfert de masse suffisamment élevées. S'il n'existe pas de matériau adsorbant universel, seul le développement de méthodes assurant une modularité de ses propriétés, et notamment ses propriétés de transfert, permet d'envisager réellement une bonne adéquation entre matériau et procédé.

Ces composites sont ainsi basés sur l'utilisation d'un charbon actif existant. Une autre technique a été développée et consiste à élaborer simultanément l'adsorbant et le composite [13]. En effet, lors de l'activation d'un précurseur de charbon actif, des matières volatiles se dégagent et forment des goudrons. Si cette activation est effectuée dans la porosité d'une matrice de GNE, ces goudrons se

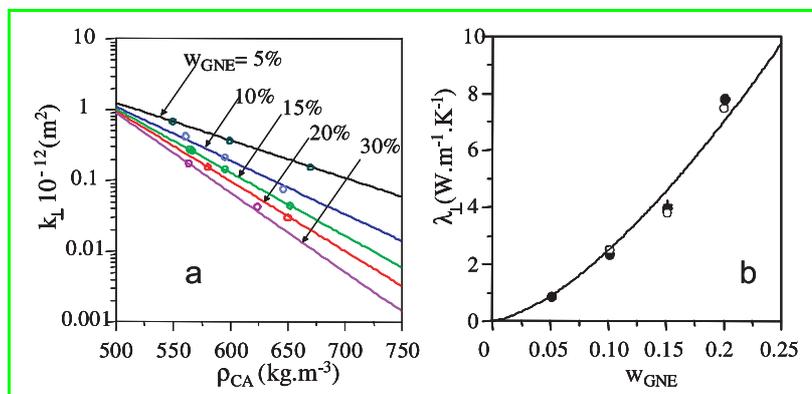


Figure 5 - Évolution de la perméabilité (a) et de la conductivité radiale (b) en fonction des paramètres de mise en œuvre ρ_{CA} , densité apparente du charbon actif, et w_{GNE} , pourcentage massique de GNE.

Sur la figure b : (○) $\rho_{CA} = 540 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, (●) 608, (+) 668.

déposent entre le futur adsorbant et le graphite pour former un liant carboné naturel. Le contact mécanique et thermique entre la phase adsorbante et le graphite conducteur est ainsi particulièrement efficace, réduisant la résistance thermique entre la source des effets thermiques de sorption et le matériau dissipateur.

Ce principe a été appliqué avec succès à divers précurseurs (brais, bois de pin, noix de coco, coque d'amande), ainsi qu'à divers agents activants physiques (CO_2 , H_2O) et chimiques (KOH , ZnCl_2 , H_3PO_4). Les textures poreuses de ces adsorbants activés *in situ* sont équivalentes à celles des charbons actifs activés de manière conventionnelle et couvrent l'ensemble des textures poreuses d'intérêt commercial (figure 6), du tamis moléculaire au super-adsorbant [13].

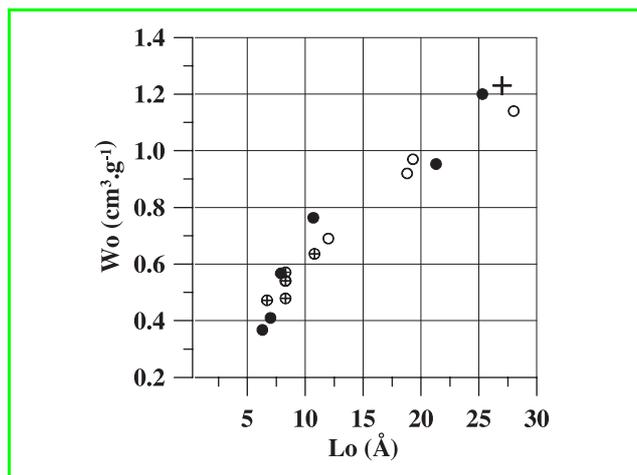


Figure 6 - Volume microporeux (W_o) fonction de la taille moyenne de pore (L_o) pour les composites de GNE et de charbons actifs activés *in situ*.

Les conductivités thermiques de ces composites sont contrôlées par le taux de graphite mis en œuvre pour une gamme de valeurs comprises entre 1 et $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. De plus, la mise en forme du composite permet d'obtenir des géométries adaptées aux diverses applications, de manière à intensifier les transferts externes avec les fluides de travail. On peut ainsi, à titre d'exemple, élaborer des cylindres multicanaux ou des feuilles plissées pour mélangeurs statiques (figure 7).

Ces matériaux composites sont ainsi optimisés et leurs propriétés intensifiées, sur l'ensemble des échelles concernées : à l'échelle nanométrique de la porosité de l'adsorbant, à l'échelle micrométrique des transferts internes dans la matrice de GNE, et à l'échelle centimétrique des transferts externes entre le garnissage et les fluides. Leurs performances ont été testées et comparées à celles d'un lit fixe d'adsorbant conventionnel, en colonne pilote d'adsorption pour le stockage de gaz et la séparation de mélanges gazeux [14]. La conductivité thermique du composite permet de gérer les effets thermiques de sorption de manière très efficace et d'effectuer les étapes de stockage et déstockage de manière quasi isotherme en milieu adiabatique. On peut ainsi

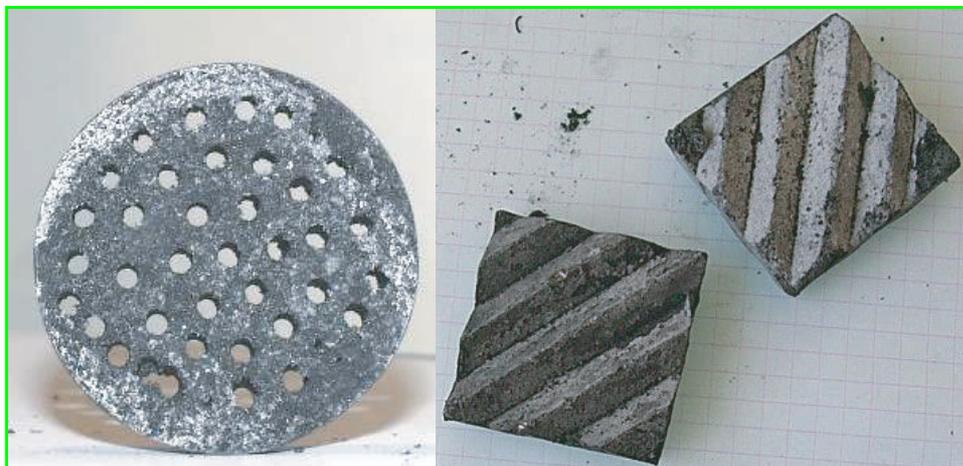


Figure 7 - Mises en forme fonctionnalisées de composites de GNE et de charbons actifs activés *in situ*.

augmenter la capacité de stockage d'une colonne, réduire les temps caractéristiques d'un cycle PSA (« pression swing adsorption »), effectuer des régénérations de type TSA (« temperature swing adsorption »), ou s'affranchir de points chauds à l'origine d'inflammations possibles du lit.

Conclusion

Il n'existe pas de matériau universel qui soit à même de répondre aux exigences de fonctionnement du grand nombre de procédés qui demandent de maîtriser les flux de chaleur et de masse comme le stockage d'énergie et/ou de gaz et la séparation de gaz. Aussi, et afin de tenter d'adapter au mieux contraintes de fonctionnement du procédé et matériaux utilisés, il est nécessaire de développer différentes méthodes de préparation de matériaux carbonés développant des propriétés de stockage d'énergie et/ou d'adsorption de gaz. Dans cette optique, le graphite naturel expansé s'avère être un matériau support très intéressant qui peut très facilement s'adapter à différents types de solide comme les paraffines, les eutectiques, les sels fondus, les charbons actifs ou les précurseurs de charbons actifs. De manière générale, il permet de conserver les propriétés intrinsèques du solide actif telles que sa capacité de stockage d'énergie ou d'adsorption du charbon actif, tout en apportant des propriétés originales notamment en terme de conduction de la chaleur. En ce sens, il permet d'apporter des solutions innovantes à la gestion de la thermique d'un nombre potentiellement important de procédés impliquant des processus physico-chimiques entre un solide et un gaz ou un mélange de gaz.

Références

- [1] Farid M.M., Kudhair A.M., Razack S.A., Al-Hallaj S., A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Conversion Management*, **2004**, 45, p. 1597.
- [2] Warmuzinski K., Tanczyk M., Multicomponent pressure swing adsorption. Part 1: Modelling of large-scale PSA installations, *Chem. Eng. Proc.*, **1997**, 36, p. 89.
- [3] Lin W., Farooq S., Tien C., Estimation of overall effective coefficient of heat transfer for non isothermal fixed-bed adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, p. 4031.
- [4] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Dynamic discharges and performances of a new composite for natural gas storage, *AIChE J.*, **2001**, 47, p. 2819.
- [5] Goldstein R.J., Eckert E.R.G., Ibele W.E., Patankar S.V. et al., Heat transfer - a review of 2001 literature, *IJHMT*, **2003**, 46, p. 1887.
- [6] Olivès R., Mauran S., A Highly conductive porous medium for solid-gas reactions: effect of the dispersed phase on the thermal tortuosity, *Transport in Porous Media*, **2001**, 43, p. 377.

- [7] Biloé S., Mauran S., Gas flow through highly porous graphite matrices, *Carbon*, **2003**, *41*, p. 525.
- [8] Py X., Olivès R., Mauran S., Paraffin-porous graphite matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **2001**, *44*, p. 2727.
- [9] Biloé S., Goetz V., Mauran S., Characterization of adsorption composite block for methane storage, *Carbon*, **2001**, *39*, p. 1653.
- [10] Takeuchi T., Kameno M., Moldable compositions of activated carbon and molded particles produced therefrom, *US Patent 5043310*, **1991**.
- [11] Vilaplana-Ortego E., Alcaniz-Monge J., Carzola-Amoros D., Linares-Solano A., Activated carbon fibre monoliths, *Fuel Processing Technology*, **2002**, *77-78*, p. 445.
- [12] Burchell T.D., Rogers M.R., Judkins R.R., Gas storage with enhanced thermal conductivity, *US Patent 6090477*, **2000**.
- [13] Py X., Daguerre E., Menard D., Composites of expanded natural graphite and in situ prepared activated carbon, *Carbon*, **2002**, *40*, p. 1255.
- [14] Menard D., Py X., Mazet N., Activated carbon monolith of high thermal conductivity for adsorption processes improvement. Part A: Adsorption step, *Chem. Eng. Proc.*, **2005**, *44*, p. 1029.



X. Py



V. Goetz

Xavier Py (*auteur correspondant*) et **Régis Olivès** sont maîtres de conférences et **Vincent Goetz** est chargé de recherche à l'Université de Perpignan, Laboratoire Procédés, matériaux et énergie solaire*.



R. Olivès

* Laboratoire CNRS-PROMES (UPR 8521), Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan.
Tél. : 04 68 68 22 22. Fax : 04 68 68 22 13.
Courriels : goetz@univ-perp.fr ; olives@univ-perp.fr ; py@univ-perp.fr



Matériaux 2006

13-17 novembre 2006 - Dijon

Le rendez-vous incontournable des spécialistes des matériaux issus de l'université, de la recherche ou de l'industrie

Appel à communications

Nano-, micro- et biomatériaux, techniques d'assemblage et mise en forme, surfaces et interfaces, analyse, environnement, expertise...

Date limite de soumission : 1^{er} mai 2006

• <http://www.materiaux2006.net>