

La calorimétrie et l'énergie

Résumé Cet article présente le rôle, souvent déterminant, joué par la calorimétrie dans des études actuelles sur l'énergie. Il montre l'intérêt de l'analyse calorimétrique différentielle et de la transitionométrie dans l'étude de stabilité des fluides pétroliers, avec l'objectif d'éviter les précipitations d'asphaltènes, la formation d'hydrates de gaz ou celle d'émulsions dans les colonnes de puits comme dans les oléoducs. Le rôle de la calorimétrie dans la sélection de systèmes capables d'emmagasiner l'énergie thermique (notamment pour l'habitat, dans un cycle diurne ou inter-saisonnier) est aussi abordé et se comprend aisément. Enfin est présentée l'étude, moins connue, de l'emmagasinement d'énergie mécanique dans des systèmes qui, grâce à la répulsion entre un liquide et un matériau nanoporeux lyophobic, sont utilisables comme ressorts ou comme amortisseurs d'encombrement réduit.

Mots-clés **Précipitation des asphaltènes, stabilité des hydrates de gaz, émulsions pétrolières, stockage de l'énergie thermique, chaleur latente ou sensible, stockage de l'énergie mécanique, systèmes nanoporeux lyophobes, calorimétrie.**

Abstract **Calorimetry and energy: study of petroleum fluids and storage of thermal or mechanical energy**
This paper shows the prominent part played by calorimetry in on-going studies related with energy. It stresses the interest of differential scanning calorimetry and transitionometry for studying the stability of petroleum fluids, in order to avoid, in the pipes of wells and pipelines, either asphaltenes or gas hydrates precipitation, or still formation of emulsions. The role of calorimetry for selecting systems able to store thermal energy (especially for housing, with a diurnal or interseasonal cycle) is also examined and easily justified. The case of interfacial storage of mechanical energy by nanoporous lyophobic systems, in view of developing compact springs or dampers, is also examined.

Keywords **Asphaltene precipitation, gas hydrates stability, petroleum emulsions, thermal energy storage, latent or sensible heat, mechanical energy storage, lyophobic nanoporous systems, calorimetry.**

On conçoit facilement que la calorimétrie ait un rôle privilégié à jouer dans les études sur l'énergie. La première application, devenue d'usage courant, est celle de la mesure de l'enthalpie de combustion de toutes sortes de combustibles, gazeux, liquides ou solides, en utilisant soit la « bombe calorimétrique » dans un calorimètre à eau, adiabatique ou quasi adiabatique, soit un calorimètre du type de Junker, avec un brûleur continu et un échangeur thermique parcouru par un liquide à contre-courant. Ces mesures sont effectuées de manière routinière par des organismes tels que l'Apave (Association des propriétaires d'appareils à vapeur, consacrée au contrôle de l'équipement industriel en général malgré un nom restrictif résultant de son origine ancienne, en 1867). Elles servent notamment soit à fixer le prix d'un combustible, soit à évaluer la possibilité d'utiliser la combustion de déchets de toutes sortes dans un processus industriel.

Nous avons choisi ici de présenter d'autres applications dans des domaines également très actuels : l'exploitation pétrolière et la maîtrise de l'écoulement des fluides pétroliers ; le stockage de l'énergie thermique, notamment à la faveur d'un changement de phase ; et enfin, moins connu et encore en développement, le stockage de l'énergie mécanique sous la forme d'énergie interfaciale dans des matériaux nanoporeux.

L'étude des fluides pétroliers

L'industrie pétrolière regroupe un très grand nombre d'activités et de métiers, de l'exploration à la distribution, en passant par le forage, la production, le transport, le raffinage, et bien sûr toute l'industrie de la chimie du pétrole (matières plastiques, fibres synthétiques, caoutchouc synthétique, tensioactifs, engrais, pesticides...).

Caractériser des fluides complexes

Un problème majeur rencontré à toutes les étapes de cette industrie est lié à la caractérisation des fluides complexes. Or l'analyse calorimétrique s'avère être un outil très précieux pour l'analyse des pétroles bruts, des gazoles, des bitumes ou même des lubrifiants et des huiles de base, qu'elle permet de reconnaître notamment d'après la position et la forme de leurs pics de vaporisation ou de fusion [1].

Dans le cas des fluides pétroliers complexes, qui sont des mélanges pouvant contenir plusieurs milliers de molécules différentes, la détermination des propriétés thermodynamiques est essentielle pour valider les modèles thermodynamiques et les équations d'état nécessaires pour prédire le comportement de ces fluides sur une large gamme de températures et de pressions. Ces prévisions sont en effet indispensables pour le développement et l'optimisation des différents procédés mis en œuvre, depuis le réservoir pétrolier jusqu'au raffinage et à la pétrochimie.

À titre d'exemple, les capacités calorifiques des coupes lourdes pétrolières dans les conditions de réservoir, c'est-à-dire sous pression, peuvent être facilement déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel à fluxmètre thermique du type Setaram C80 [2]. Cet instrument est tout particulièrement adapté car il peut être équipé de cellules capables de supporter des pressions de plusieurs centaines de bar, représentatives des conditions des réservoirs pétroliers (typiquement entre 50 et 400 bar).

D'autres propriétés thermodynamiques, comme l'expansion thermique, la compressibilité isotherme ou la chaleur spécifique à volume constant, peuvent être mesurées à l'aide d'une autre technique calorimétrique appelée transitionométrie à balayage, qui a été développée par S. Randzio [3]. Le principe

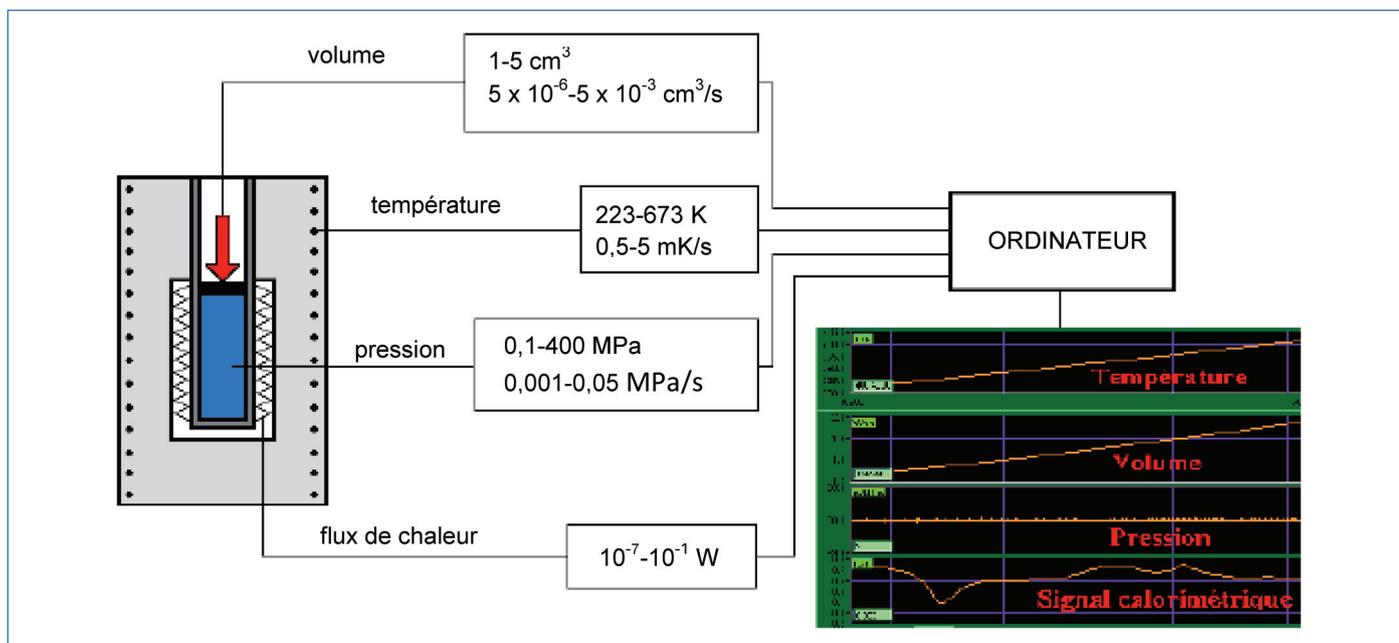


Figure 1 - **Principe du transiomètre.** Il s'agit d'un calorimètre à fluxmètre thermique dans lequel l'échantillon (en bleu) est soumis à une variation soit de température, soit de pression, tandis que sont mesurés en permanence son volume, sa température et sa pression (l'un de ces trois paramètres étant maintenu constant), ainsi que le flux de chaleur résultant. Les enregistrements sur cette figure correspondent au balayage en température, sous pression constante, d'un polymère qui successivement fond (premier pic endothermique, vers le bas), subit une transition vitreuse (inflexion), puis se vaporise et finit par bouillir (signaux endothermiques larges). Le volume augmente régulièrement avec la température. Les plages de mesure et les vitesses de balayage utilisables avec l'appareil sont indiquées dans les encadrés (reproduit de [3]).

de la transiométrie, schématisé dans la *figure 1*, consiste à « balayer » l'une des trois variables thermodynamiques indépendantes (p , V ou T) pendant qu'une autre est maintenue constante. La variation de la variable dépendante et le signal calorimétrique associé sont alors enregistrés simultanément. On peut ainsi déterminer deux dérivées thermodynamiques du système d'intérêt, l'une thermique et l'autre mécanique. Lorsque la variable balayée est la pression, on retrouve l'analyse piézo-thermique proposée par L. Ter-Minassian et P. Pruzan [4].

Éviter les dépôts

Les problèmes récurrents rencontrés en production pétrolière concernent principalement le maintien du débit d'écoulement (« flow assurance »). Il faut pour cela éviter la formation de dépôts, comme ceux dus à la floculation des asphaltènes, à la cristallisation des paraffines ou à la formation des hydrates de gaz. Ces dépôts peuvent en effet provoquer de graves complications opérationnelles, comme des montées de pression et même le bouchage des conduites. Les techniques calorimétriques sont particulièrement utiles pour répondre à ces défis techniques car elles permettent de déterminer avec précision les conditions thermodynamiques favorables à la formation de ces dépôts.

Par exemple, la transiométrie à balayage a pu être utilisée avec succès pour étudier la floculation des asphaltènes dans les conditions de réservoir en utilisant le volume comme variable de balayage. De son côté, la calorimétrie différentielle à balayage – appelée aussi analyse calorimétrique différentielle (ACD), plus connue sous l'acronyme DSC (« differential scanning calorimetry ») – est très utilisée pour l'étude de la cristallisation des paraffines dans les pétroles bruts. Elle permet de déterminer facilement la température d'apparition des paraffines, ou WAT (« wax appearance temperature »).

Par ailleurs, des appareils de DSC sous pression ont été récemment développés pour étudier la formation des hydrates de

gaz dans les fluides pétroliers (fluides de forage ou pétroles bruts) [5]. Les hydrates de gaz sont des clathrates, où un gaz (comme le méthane) est confiné dans un réseau de molécules d'eau disposées en cage. Ils se forment à basse température et haute pression (typiquement à des températures inférieures à quelques degrés Celsius et des pressions supérieures à 50 bar), conditions fréquemment rencontrées en forage ou en production pétrolière, notamment en offshore, et ils peuvent stocker des quantités considérables de gaz à l'origine d'accidents très graves (explosions et/ou incendies) sur les plateformes de forage ou de production. Il est donc particulièrement important de connaître les conditions thermodynamiques de stabilité de ces hydrates. La *figure 2* montre un exemple d'enregistrements calorimétriques obtenus dans le cas de la dissociation d'hydrates de méthane, avec un microcalorimètre Setaram micro DSC VII équipé de cellules haute pression. Avec ce type d'équipement, il est possible de mesurer des températures de dissociation au-dessous de la température ambiante (jusqu'à $-50 \text{ }^\circ\text{C}$) et jusqu'à une pression de 400 bar avec tout type de fluide, du plus simple (eau pure) au plus complexe (fluide de forage ou émulsion de pétrole). Ces appareils sont régulièrement utilisés par les compagnies pétrolières pour prédire les conditions de stabilité des hydrates suivant les conditions de forage ou d'exploitation (pression, température), afin de mettre en place des solutions opérationnelles permettant d'empêcher ou de retarder la formation de bouchons d'hydrates (utilisation d'additifs chimiques inhibiteurs thermodynamiques et/ou cinétiques). Notons qu'il est également possible d'étudier la cinétique de formation des hydrates et de tester l'efficacité des additifs anti-hydrates avec les microcalorimètres DSC.

Prévoir la stabilité des émulsions

Une dernière application de la calorimétrie qui mérite d'être mentionnée dans le domaine des fluides pétroliers est celle de la DSC pour caractériser la stabilité des systèmes complexes

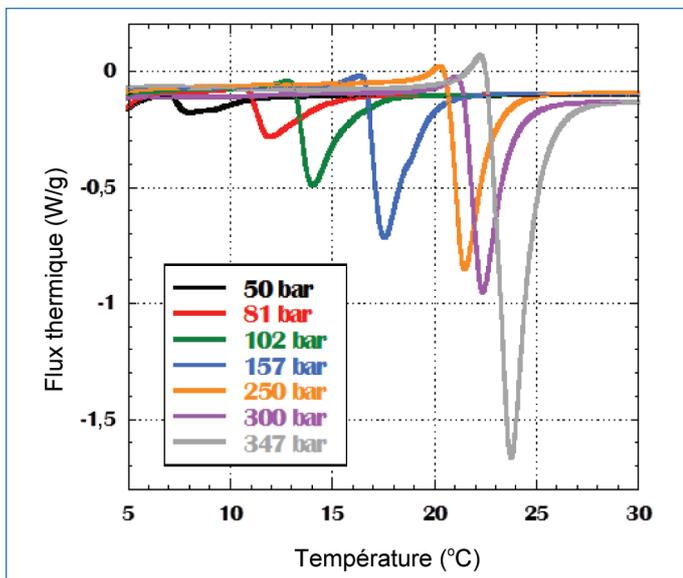


Figure 2 - Enregistrements calorimétriques montrant les pics endothermiques de dissociation d'hydrates de méthane pour différentes pressions dans un fluide de forage. La courbe en bleu, obtenue sous 157 bar, indique que pour un forage offshore à 1 500 m de profondeur d'eau (où la pression qui s'exerce sur le fluide de forage est de l'ordre de 150 bar), un additif inhibiteur est nécessaire si la température est inférieure à 18 °C, car sinon le clathrate précipiterait et pourrait obstruer. Les différentes pressions et températures rencontrées tout au long de la colonne de forage expliquent la nécessité d'un jeu complet de courbes comme celui qui est présenté.

de type émulsion eau-dans-huile [6]. On rencontre en effet ces émulsions à différentes étapes de l'industrie pétrolière, par exemple dans les fluides de forage à base d'huile utilisés pour les forages profonds, mais également dans les effluents extraits des puits de production pétrolière, et encore dans le cas de déversements accidentels de pétrole en mer (marées noires). Les techniques classiques de caractérisation de la taille des gouttelettes dispersées ne sont généralement pas adaptées à l'analyse de ces émulsions, souvent opaques et concentrées, et pouvant contenir en outre des solides et du gaz. L'opacité interdit l'utilisation des techniques fondées sur la diffusion de lumière et la microscopie optique requiert une dilution de l'échantillon qui risque de perturber le système.

L'emploi de la microscopie électronique serait pertinent mais elle est d'un accès délicat. En revanche, l'analyse par DSC, très facile à mettre en œuvre, permet de travailler sur des échantillons réels sans les diluer, et de caractériser ces émulsions par la détermination des températures de cristallisation des gouttelettes d'eau, la température plus probable de cristallisation de la glace étant d'autant plus basse que la goutte est petite. De plus, la DSC permet de distinguer très facilement l'eau libre de l'eau émulsifiée, et de déterminer avec précision la quantité d'eau contenue dans l'échantillon, ainsi que la salinité de la phase aqueuse dispersée. Un exemple d'enregistrement calorimétrique est donné sur la figure 3a dans le cas d'une émulsion eau-dans-pétrole. L'émulsion, relativement polydispense comme le montre la photo obtenue en microscopie électronique à balayage par cryofracture (cryo-MEB, figure 3b), a été analysée par DSC lors d'un cycle de refroidissement (courbe du haut) et réchauffement (courbe du bas). Ce type d'analyse est très utilisé dans l'industrie pétrolière pour caractériser les émulsions eau-dans-pétrole opaques et concentrées et prédire ainsi leur stabilité (plus la taille des gouttes est petite, plus l'émulsion est stable).

Le stockage de l'énergie thermique

Le plan Climat du gouvernement français vise la « neutralité carbone » en 2050, c'est-à-dire un équilibre entre les émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre et la capacité des écosystèmes à absorber le carbone. Pour cela, il est nécessaire entre autres de décarboner la production d'énergie en augmentant notamment la part des énergies renouvelables. Néanmoins, l'intermittence des énergies renouvelables rend nécessaire le développement de solutions de stockage de l'énergie. Stocker de l'énergie répond à deux besoins principaux : disposer d'énergie à la fois à l'endroit et au moment où on en a besoin.

La consommation d'énergie pour le chauffage des bâtiments représentait environ 40 % de la consommation totale d'énergie en Europe en 2015, et l'énergie solaire thermique est une solution d'avenir afin de couvrir cette consommation importante. Néanmoins, du fait de l'intermittence de cette

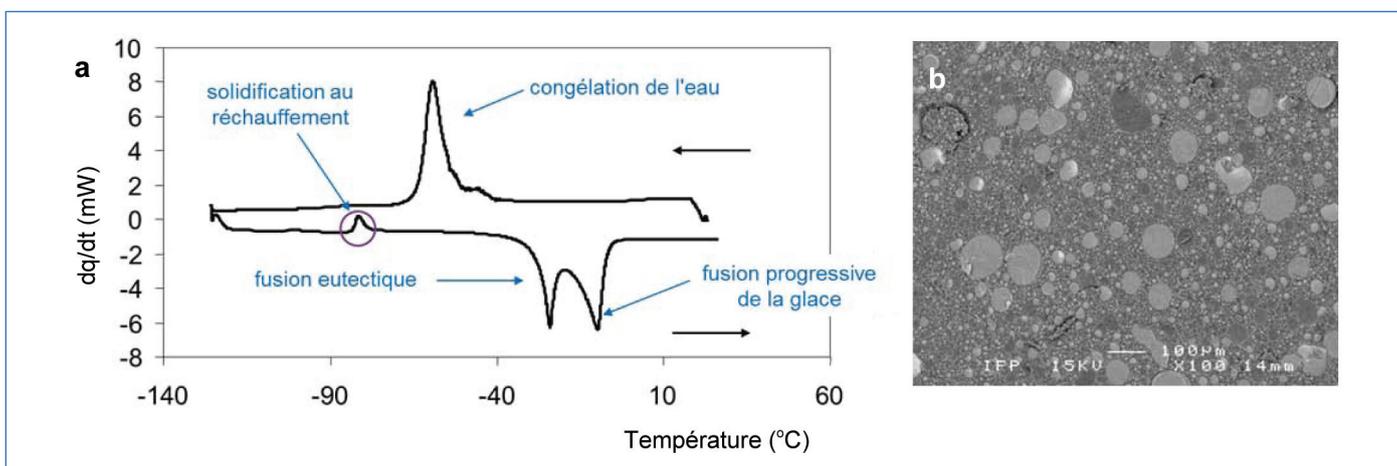


Figure 3 - Analyse d'une émulsion eau-dans-pétrole. a) Enregistrement calorimétrique correspondant à la cristallisation (courbe du haut, de la droite vers la gauche), puis à la fusion (courbe du bas, de la gauche vers la droite) d'une émulsion eau-dans-pétrole ; le signal exothermique (vers le haut) obtenu au refroidissement correspond à la congélation de l'eau. La base très large de ce pic de cristallisation et son petit épaulement indiquent que l'émulsion est polydispense. La température du sommet du pic vers -60 °C indique que la phase aqueuse dispersée est salée. Au réchauffement, le petit signal exothermique correspond à la cristallisation de la phase saline. On observe ensuite deux pics endothermiques : le premier correspond à la fusion eutectique du système eau-sel et le second à la fusion progressive de la glace. L'intégration de ces pics de fusion permet de remonter à la quantité d'eau dispersée dans l'émulsion, tandis que la température de fin de fusion progressive de la glace permet de déterminer la salinité de la phase aqueuse, à partir du diagramme de phase eau-sel. b) Photo de cette émulsion obtenue en analyse Cryo-MEB : on constate que l'émulsion est bien polydispense (la taille des gouttes varie de quelques microns à 100 μm), comme l'indiquait l'analyse DSC.

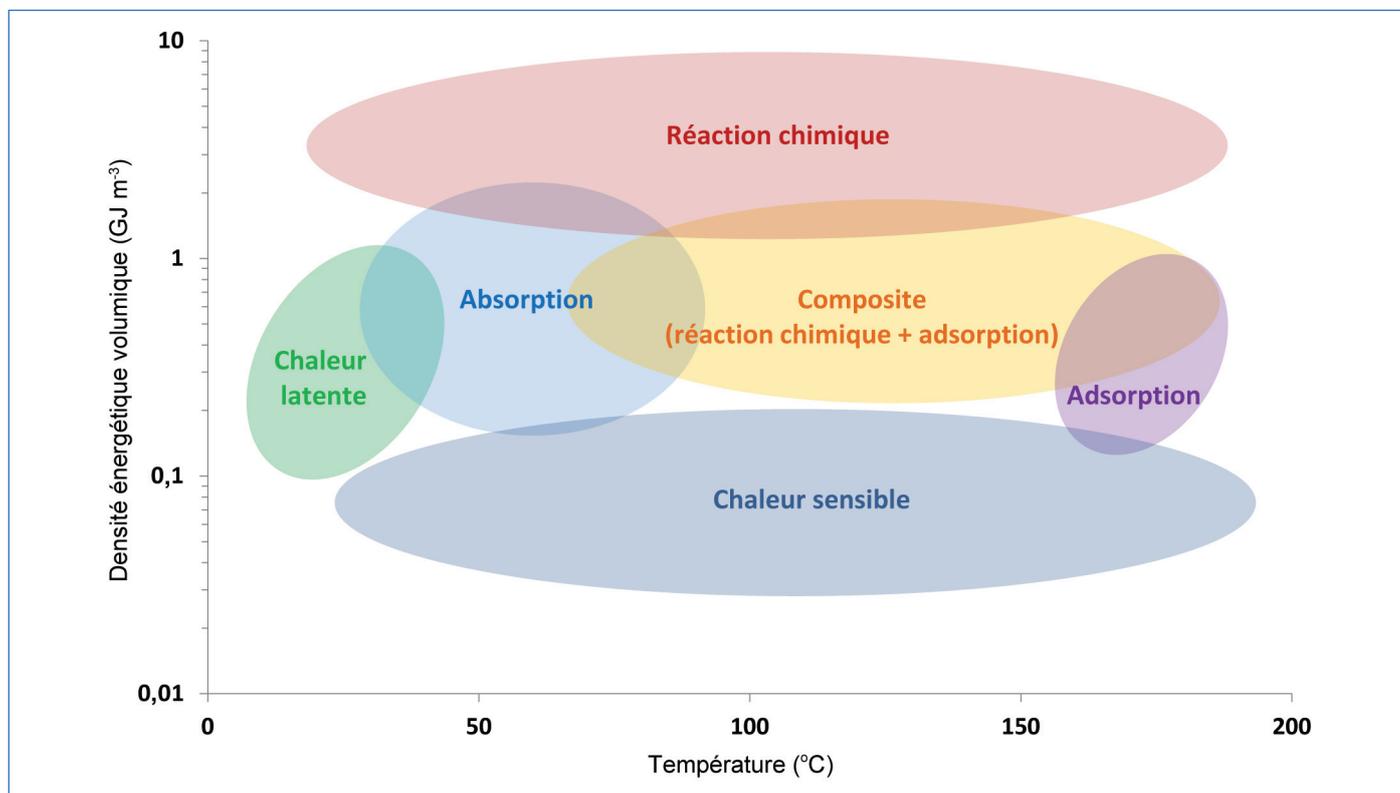


Figure 4 - Densité énergétique volumique de stockage de la chaleur en fonction de la température : par chaleur sensible, par chaleur latente, par adsorption, par absorption, par réaction chimique et par couplage réaction chimique et adsorption (utilisation de composites) (d'après les données de [7-8]).

source d'énergie ainsi que de la difficulté à prévoir sa production, un stockage journalier et un stockage inter-saisonnier sont nécessaires.

La conception du système de stockage d'énergie dépend de plusieurs critères tels que les besoins thermiques du bâtiment, les caractéristiques fonctionnelles de la source de chaleur, le mode de distribution de chaleur, le coût d'investissement, les dimensions de l'installation du système de stockage et l'environnement.

Comme illustré dans la suite de cet article, quel que soit le processus physico-chimique mis en jeu (stockage par chaleur sensible, par chaleur latente, par sorption ou par réaction chimique), la calorimétrie joue bien entendu un rôle primordial dans l'évaluation de l'efficacité d'un tel procédé, non seulement au cours de la première utilisation d'un système, mais aussi au cours des cycles d'utilisation successifs. En effet, elle permet de mesurer, aux températures de travail, l'énergie thermique emmagasinée ou restituée par le système.

Le stockage par *chaleur sensible* consiste à élever la température d'un matériau (liquide ou solide), l'énergie stockable étant le produit de la capacité calorifique, de la masse et de l'élévation de température par rapport à l'ambiante.

Le stockage par *chaleur latente* est une solution qui exploite l'enthalpie de changement de phase (le plus souvent lors de changements d'état solide-liquide). L'énergie est absorbée lors de la fusion du matériau à changement de phase (MCP) et est restituée lors de sa solidification.

Les systèmes de stockage par *sorption* incluent l'adsorption d'un gaz ou d'une vapeur à la surface d'un solide et son absorption dans la masse d'un liquide.

Le stockage d'énergie thermique par *réaction chimique* se fait à l'aide d'une réaction renversable. Par exemple, pendant la charge du système, l'énergie solaire est utilisée pour la décomposition endothermique du solide AB en un solide A

et un gaz B. En période de demande d'énergie, celle-ci est restituée par combinaison du gaz réactif B et du matériau A au travers d'une réaction exothermique.

Plus récemment, des matériaux composites ont été développés en combinant un support structurel (matrice poreuse) et un matériau actif (sel inorganique). L'objectif est d'utiliser au mieux les propriétés d'adsorption de la matrice poreuse et de réaction chimique du sel.

Le volume occupé par le système de stockage est un paramètre de grande importance pratique. On l'exprime habituellement sous la forme inverse de « densité énergétique volumique de stockage », comme cela est porté en ordonnée de la *figure 4*. Cette figure permet d'apprécier les différences de densité énergétique pour les différents processus envisageables (en se limitant à des températures d'utilisation inférieures à 200 °C). On notera que l'échelle utilisée en ordonnée est logarithmique et que les différences de densité énergétique sont donc importantes.

Quelle que soit la méthode de stockage ou le système retenu, les matériaux utilisés jouent un rôle essentiel, leur influence sur le développement du système de stockage étant considérable. Ainsi, il faut tenir compte notamment de la densité énergétique, de la température de fonctionnement, de la vitesse de charge et de décharge, des propriétés thermiques des matériaux, de leur stabilité thermique et mécanique, de leur tenue aux cycles successifs d'utilisation, de leur impact sur l'environnement (ils doivent être non toxiques et non corrosifs) et du coût économique.

La calorimétrie à fluxmètre thermique est particulièrement adaptée puisqu'elle se prête à une variété de montages expérimentaux permettant aussi bien de mesurer la capacité thermique d'un matériau que de suivre un changement de phase, une réaction chimique, l'adsorption physique d'une vapeur ou encore son absorption.

La calorimétrie différentielle à fluxmètre thermique a été ainsi utilisée pour mesurer la densité énergétique de zéolithes pour l'adsorption de vapeur d'eau [9] ou encore celle de 125 sels hydratés afin de déterminer les plus prometteurs pour le stockage par réaction chimique [10]. Les densités énergétiques de plusieurs matériaux composites ont également été mesurées par ce même type de calorimétrie, ce qui a permis de montrer que les composites « zéolite 13X et 21,1 % en masse de MgSO_4 » et « zéolite NaY et 23,4 % en masse de MgSO_4 » ont des densités énergétiques respectivement supérieures de 15 et 29 % par rapport aux valeurs des zéolithes seules [11], ou que le composite silice-alumine/ CaCl_2 est également un candidat potentiellement intéressant pour le stockage inter-saisonnier [12]. La *figure 4* récapitule les valeurs de densité énergétique pour les différents modes de stockage de l'énergie thermique. On y remarque que les systèmes fondés sur la chaleur sensible sont ceux qui demandent le plus grand volume de stockage (ce qui pose souvent problème), mais ce sont aussi les plus économiques puisqu'une simple masse d'eau ou de béton fait l'affaire. Ils donnent leur inertie thermique aux maisons et immeubles « passifs » qui se développent actuellement. Une entreprise hollandaise développe aujourd'hui un stockage d'énergie inter-saisonnier utilisant un réservoir d'eau souterrain de plus de 1 000 m^3 et elle assure que son isolation lui permet de perdre moins de 10 % d'énergie thermique en six mois. Dans le stockage par chaleur latente, le choix de la température du changement de phase est important. Par exemple, un enduit intérieur contenant des microbilles de cire fondant à 23 °C a été utilisé pour tempérer une maison : aux heures les plus chaudes de la journée, en fondant, elles évitent à la température de monter, tandis qu'elles retrouvent leur forme solide avec la fraîcheur de la nuit, tout en limitant la variation de température de l'habitation. Il est important qu'un matériau à changement de phase conserve ses performances au cours des cycles successifs, ce qui peut être directement étudié par calorimétrie. C'est ainsi que la stabilité d'un matériau composé de pentaérythritol et d'un alliage de Bi (32 %), Sn (59 %), In (5 %) et Zn (4 %) a été testée par calorimétrie à fluxmètre thermique [13]. On a pu constater qu'après cent cycles, la densité énergétique du composite contenant également 0,1 % d'acier avait baissé de 8 %, tandis que celle du composite à 0,5 % d'acier avait baissé de 15 %. La dégradation en cours d'utilisation d'un autre matériau à changement de phase, le nitrate de sodium (qui fond à 308 °C), a été quantifiée par calorimétrie à compensation de puissance : la dégradation thermique et la corrosion des métaux qui constituent la cuve et les échangeurs de chaleur réduisent partiellement le nitrate en nitrite de sodium, diminuant l'énergie massique du système. Celle-ci, initialement de 177 kJ kg^{-1} , baisse à 150 kJ kg^{-1} en présence de 6 % molaire de NaNO_2 [14].

La calorimétrie, qui permet la sélection et donc l'amélioration et le développement des matériaux et systèmes de stockage de l'énergie thermique, est donc un outil essentiel pour apporter une réponse au problème de l'intermittence de la première énergie renouvelable, l'énergie solaire, et elle participe ainsi à la décarbonation de notre énergie.

Le stockage de l'énergie mécanique

La manière la plus commune d'absorber et de stocker rapidement une énergie mécanique est d'utiliser un ressort métallique. C'est ce qui est fait aujourd'hui, à grande échelle, dans les amortisseurs de voiture et les amortisseurs d'atterrissage

d'avion. Dans ces applications, et surtout dans la seconde, on recherche toujours des solutions capables de réduire le poids et si possible aussi le volume. C'est à cette problématique que répond le « stockage interfacial » de l'énergie mécanique. Il se fonde sur la répulsion naturelle qui existe entre une surface solide et un liquide non mouillant. C'est le cas par exemple entre le mercure et n'importe quelle céramique poreuse : on peut forcer le mercure à rentrer sous pression dans les pores, mais dès qu'on relâche la pression, il ressort, capable de repousser un piston comme le ferait un ressort. L'emmagasinement d'énergie se fait à l'interface mercure-céramique et, sous une pression donnée, est d'autant plus important que l'étendue de cette interface est élevée. L'expérience précédente aurait pu être faite en forçant le mercure à rentrer dans un simple tube (qui aurait présenté une surface interne de quelques cm^2), mais elle met en jeu beaucoup plus d'énergie avec une céramique poreuse dont la surface interne est des milliers de fois plus élevée.

Comme le mercure est à la fois coûteux et nocif pour l'environnement, Eroshenko a proposé d'appliquer ce principe, pour absorber ou stocker de l'énergie mécanique, à d'autres systèmes « lyophobes », c'est-à-dire présentant une répulsion entre un liquide et une surface solide [15-16]. Appelés systèmes hétérogènes nanoporeux lyophobes, et habituellement désignés par l'acronyme HLS (« heterogeneous lyophobic systems »), ces systèmes sont constitués d'un matériau nanoporeux immergé dans un liquide non mouillant. Le liquide est souvent l'eau (si la température d'utilisation prévue le permet), mais peut être également une solution saline, un eutectique, ou encore un sel fondu ou un alliage fondu. Par ailleurs, pour permettre une « densité énergétique volumique » intéressante, le matériau nanoporeux doit avoir une aire spécifique de plusieurs centaines de m^2 ; on peut utiliser dans ce but des gels de silice, des matériaux microporeux à charpente organométallique (MOF), des zéolithes ou des verres à porosité contrôlée. Ces systèmes doivent pouvoir subir, sans détérioration appréciable, un grand nombre de cycles réversibles de développement/réduction de leur aire interfaciale, c'est-à-dire de l'aire de solide recouverte par le liquide. Comme nous allons le voir dans les applications décrites plus loin, nous savons réaliser aujourd'hui des corps de travail aux propriétés remarquables, avec une grande capacité énergétique et la possibilité de stocker et de restituer une énergie à la fois mécanique et thermique au cours de cycles de compression/décompression. Comme, selon l'application, on peut souhaiter ou non favoriser la dissipation de chaleur, il est essentiel de connaître l'importance relative de ces deux énergies, mécanique et thermique, aussi bien pendant l'emmagasinement que pendant la restitution : c'est ce que permet justement la calorimétrie. Ces systèmes ont une très grande compressibilité non linéaire, qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des liquides simples, et ils présentent de plus l'avantage de pouvoir fonctionner, s'ils sont bien choisis, pendant un grand nombre de cycles (plusieurs millions).

La mesure calorimétrique se fait avec le transitionomètre présenté plus haut, qui permet l'enregistrement simultané de la chaleur échangée et du travail emmagasiné ou restitué (à partir de l'enregistrement de la pression en fonction du volume de liquide injecté). Ces deux mesures de chaleur et de travail doivent bien sûr être cohérentes. Dans cette expérience, un système {poudre poreuse + liquide non mouillant} initialement dégazé sous vide est placé dans une capsule qui est

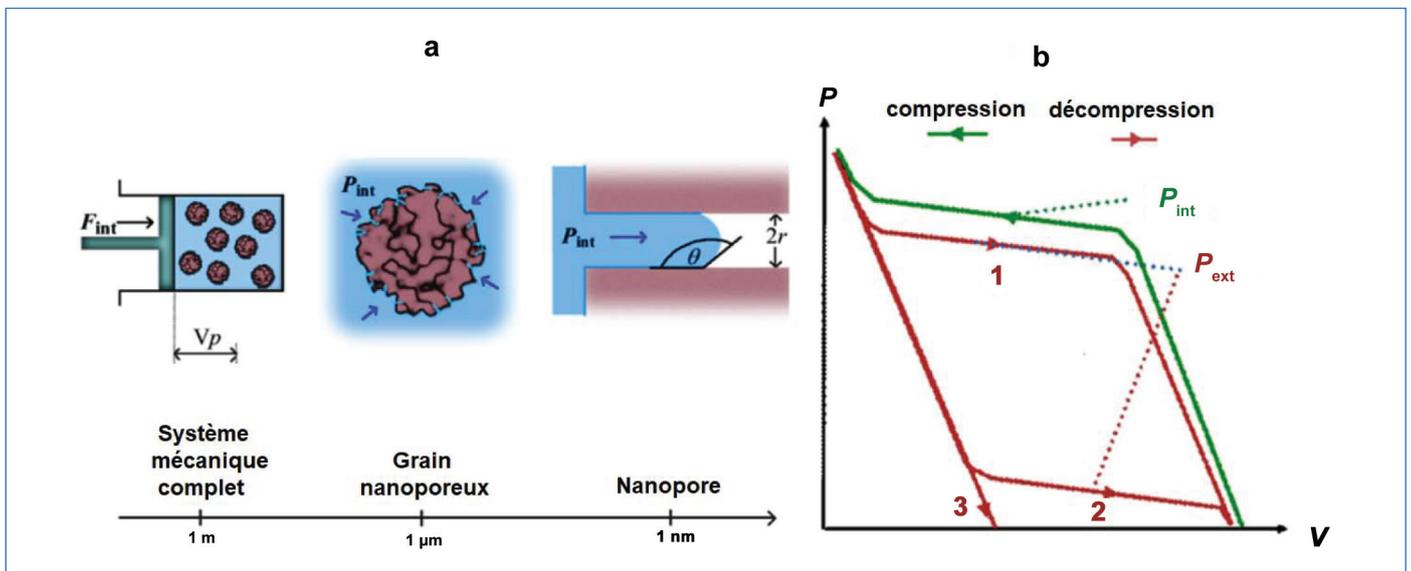


Figure 5 - (a) Intrusion dans un matériau nanoporeux vue à plusieurs échelles : celle du piston contenant le système complet, celle du grain de poudre et celle du pore. (b) Les courbes pression/volume enregistrées avec le transiomètre et permettant de calculer soit le travail reçu pendant l'intrusion (courbe verte P_{int} , commune aux trois expériences), soit le travail restitué pendant l'extrusion (courbes rouges P_{ext}), pour trois systèmes ayant des applications différentes.

ensuite introduite (en fait immergée) dans la cellule calorimétrique du transiomètre contenant également le fluide non mouillant. D'autre part, le bas de la cellule calorimétrique est relié, à travers une paroi microporeuse, à un soufflet de paroi extrêmement fine (quelques μm) en zirconium. Le soufflet, qui est lui-même rempli du même fluide, sert donc à transmettre les variations de volume subies par le système contenu dans la capsule (elle-même positionnée dans la cellule transiométrique) au cours des cycles de développement/réduction de l'interface solide/liquide. Les variations de volume des soufflets sont transformées en déplacements linéaires par un détecteur de déplacement capacitif et différentiel avec un seuil de détection de $1 \mu\text{m}$, correspondant à une variation de volume de 1 mm^3 .

La figure 5a décrit à plusieurs échelles l'intrusion d'un liquide dans un matériau nanoporeux. Le déplacement du piston sous l'action d'une « force d'intrusion » F_{int} permet de mesurer le volume poreux V_p accessible au liquide sous la « pression d'intrusion » P_{int} qui donne accès à tous les pores de diamètre supérieur au diamètre d_p que donne l'équation de Washburn-Laplace en fonction de la tension superficielle σ du liquide et de l'angle de mouillage θ :

$$d_p = - (4 \sigma / P_{int}) \cos \theta$$

La figure 5b donne les enregistrements de la pression en fonction du volume pour trois systèmes lyophobes capables d'applications différentes. Simultanément, le transiomètre fournit un enregistrement calorimétrique (non représenté ici) qui permet de mesurer l'énergie thermique dissipée durant le processus et qui n'est donc pas récupérable sous forme d'énergie mécanique. La courbe d'extrusion 1 s'observe pour un système utilisable comme « ressort », qui restitue presque autant d'énergie mécanique qu'il en a reçu : l'aire comprise entre la courbe verte d'intrusion et la courbe 1 est faible et correspond à l'énergie perdue par dissipation thermique (et qu'on mesure par ailleurs, comme on vient de le dire, avec le calorimètre du transiomètre). La courbe d'extrusion 2 est caractéristique d'une dissipation réversible d'énergie par les systèmes de type « amortisseur ». Enfin, la courbe 3 est caractéristique d'une dissipation irréversible d'énergie par les systèmes de type « pare-chocs ».

Amortisseur classique



Amortisseur HLS



Figure 6 - Amortisseurs arrière pour Toyota Corolla : à gauche, amortisseur d'origine ; à droite, amortisseur HLS permettant un gain de poids de 32 % et un gain de longueur de 62 % [17].

C'est essentiellement au Japon et en Russie que les applications des HLS sont aujourd'hui développées. À l'Institut de génie chimique de l'Université de Fukuoka, des amortisseurs HLS ont été mis au point pour la Toyota Corolla avec, pour les amortisseurs arrière représentés sur la figure 6, un gain de poids et de longueur considérable par rapport aux amortisseurs d'origine (à ressort et à huile). Ils procurent, assure-t-on, le même confort et ils ont passé avec succès le test des dix millions de cycles [17].

En Russie, des amortisseurs de chocs HLS ont été placés derrière le pare-chocs d'une Lada soumise au crash-test. Après un choc frontal à une vitesse de 35-40 km/h, le mannequin à la place du conducteur était intact, ainsi que la voiture, à l'exception de son pare-chocs.

Au Japon et maintenant en Chine ont été développés sur le même principe des vérins antisismiques (figure 7a) qui sont utilisés soit pour des immeubles (figure 7b), voire des gratte-ciels, comme à Pékin, soit pour des ponts (figure 7c), comme le pont ferroviaire qui relie l'île de Kyushu au sud de l'archipel japonais.

L'intérêt de la calorimétrie dans la mise au point de ces systèmes a été de permettre de quantifier les effets thermiques et mécaniques et de prévoir notamment leur échauffement pendant leur utilisation.

Bien qu'ils aient déjà, comme on vient de le voir, des applications industrielles, ces systèmes HLS se prêtent à d'autres développements encore en cours d'étude. En effet, l'intrusion/extrusion d'un fluide dans une matrice poreuse met en jeu, en plus des énergies mécanique et thermique, des charges électriques qui résultent des frottements à l'intrusion et à l'extrusion. On étudie donc la possibilité qu'ils pourraient

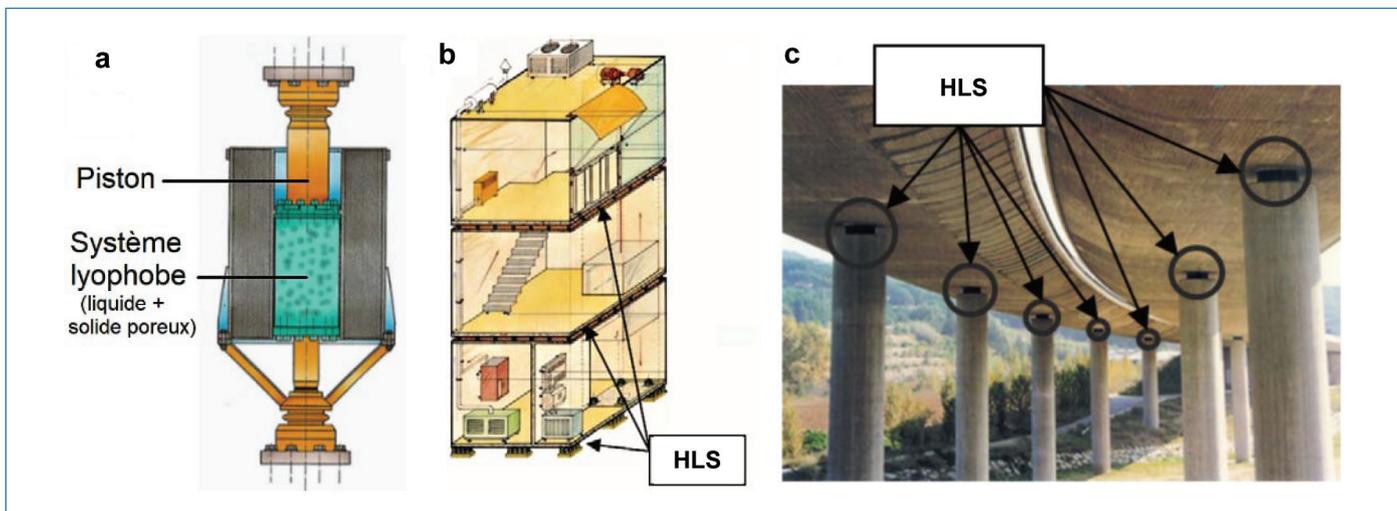


Figure 7 - Protection antisismique HLS : (a) principe du vérin antisismique HLS ; (b) les flèches localisent les vérins antisismiques entre les étages d'un immeuble ; (c) pour un pont antisismique, les vérins HLS sont placés entre les piles et le tablier [17].

avoir de transformer l'une des trois énergies (mécanique, thermique ou électrique) en l'une des deux autres [18].

[1] Claudy P., L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) : application à la chimie, *L'Act. Chim.*, **1999**, 222, p. 13.
 [2] Bessières D., Saint-Guirons H., Daridon J.-L., Measurement and calculation of heat capacity of heavy distillation cuts under pressure up to 40 MPa, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1999**, 58, p. 39.
 [3] Randzio S.L., La transitionnémie, *Spectra Analyse*, **2007**, 254, p. 18.
 [4] Ter-Minassian L., Pruzan P., High-pressure expansivity of materials determined by piezo-thermal analysis, *J. Chem. Thermodyn.*, **1977**, 9, p. 375.
 [5] Dalmazzone D., Silva L.P.S., Delahaye A., Fournaison L., Calorimetric characterization of clathrate and semi-clathrate hydrates, in *Gas Hydrates: Fundamentals, Characterization and Modeling*, D. Broseta, L. Ruffine, A. Desmedt (eds), Wiley, **2017**.
 [6] Clausse D., Dalmazzone C., Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**, article P 1275.
 [7] Yu N., Wang R.Z., Wang L.W., Sorption thermal storage for solar energy, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2013**, 39, p. 489.
 [8] Ekomy Ango S.B., Contribution au stockage d'énergie thermique en bâtiment : développement d'un système actif à matériaux à changement de phase, Thèse de doctorat, ENSAM ParisTech, **2011**.
 [9] Whiting G., Grondin D., Bennici S., Auroux A., Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, 112, p. 112.
 [10] N'Tsoukpoe K.E., Schmidt T., Rammelberg H.U., Watts B.A., Ruck W.K.L., A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy*, **2014**, 124, p. 1.
 [11] Okhrimenko L., Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO₄ : étude thermocinétique du système MgSO₄-H₂O et étude expérimentale des composites, Thèse de doctorat, Université de Lyon, Mines Saint-Étienne, **2018**.
 [12] Jabbari-Hichri A., Bennici S., Auroux A., Enhancing the heat storage density of silica-alumina by addition of hygroscopic salts (CaCl₂, Ba(OH)₂, and LiNO₃), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, 140, p. 351.

[13] Venkataraj K.P., Suresh S., Experimental study on thermal and chemical stability of pentaerythritol blended with low melting alloy as possible PCM for latent heat storage, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2017**, 88, p. 73.
 [14] Lomonaco A., Haillot D., Pernot E., Franquet E. Bedecarrats J.-P., Sodium nitrite thermal behavior in latent heat thermal energy storage: a study of the impact of sodium nitrite on melting temperature and enthalpy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2016**, 149, p. 81.
 [15] Eroshenko V.A., Effect of heat exchange on filling of lyophobic pores and capillaries with liquids, *Colloid J. URSS*, **1988**, 49, p. 769.
 [16] Eroshenko V.A., Regis R.G., Soulard M., Patarin J., Energetics: a new field of application for hydrophobic zeolites, *JACS*, **2001**, 123, p. 8129.
 [17] Suci C.V., Buma S., *Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress ; Suci C.V., Proceedings of ISMA 2010*.
 [18] Grosu Y., Mierzwa M., Eroshenko V.A., Pawlus S., Chorazewski M., Nedelec J.-M., Grolier J.-P., Mechanical, thermal, and electrical energy storage in a single working body: electrification and thermal effects upon pressure-induced water intrusion-extrusion in nanoporous solids, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, p. 7044.

Christine DALMAZZONE,
 ingénieure de recherche à IFP Energies nouvelles (IFPEN),
 Rueil-Malmaison.
 Courriel : christine.dalmazzone@ifpen.fr
Loïc FAVERGEON,
 enseignant-chercheur dans le Laboratoire SPIN, École des Mines
 de Saint-Étienne.
 Courriel : favergeon@emse.fr
Jean-Pierre GROLIER,
 professeur émérite à l'Université de Clermont-Ferrand.
 Courriel : j-pierre.grolier@univ-bpclermont.fr

RETROUVEZ
 la sur YouTube

Témoignages de chimistes
 vous emmène à la découverte du monde de la chimie dans toute sa richesse et sa diversité.

► **Abonnez-vous !**