



## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39530 B1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/06**  
(43) Date de publication : **28.02.2018**

- 
- (21) N° Dépôt : **39530**  
(22) Date de Dépôt : **10.06.2015**  
(30) Données de Priorité : **13.06.2014 FR 1455398**  
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/FR2015/051525 10.06.2015**  
(71) Demandeur(s) :  
• **ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE DEVELOPPEMENT DE METHODES ET PROCESSUS INDUSTRIELS "ARMINES", 60 boulevard Saint Michel 75272 Paris Cedex 06 (FR)**  
• **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES D'ALBI-CARMAUX, Campus Jarlard 81013 Albi Ct Cedex 9 (FR)**  
(72) Inventeur(s) : **NZIHOU, Ange ; PHAM MINH, Doan ; SHARROCK, Patrick**  
(74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

- 
- (54) Titre : **MATÉRIAUX A BASE DE PHOSPHATE DANS DES SYSTÈMES DE STOCKAGE THERMIQUE D'ÉNERGIE**  
(57) Abrégé : Les propriétés physico-chimiques de certains matériaux à base de phosphates ont été explorées dans le but d'élaborer des systèmes de stockage thermique d'énergie. Une famille de produits comprenant orthophosphates, pyrophosphates, polyphosphates, apatites et minerais phosphatés, sont décrits à base d'orthophosphates, de pyrophosphates, d'apatites et de minerais de phosphates, seuls ou en combinaison avec d'autres produits en particulier des silices ou silicates, qui sont utiles pour le stockage d'énergie de par leur stabilité thermique jusqu'aux hautes températures, leur faible coefficient de dilatation thermique et leur conductivité thermique. La fourchette de températures de fusion de ces matériaux est large et permet de stocker l'énergie sensible ainsi que l'enthalpie de fusion sur une large gamme de températures sans danger de décomposition.

Abrégé

Les propriétés physico-chimiques de certains matériaux à base de phosphates ont été explorées dans le but d'élaborer des systèmes de stockage thermique d'énergie. Une

5 famille de produits comprenant orthophosphates, pyrophosphates, polyphosphates, apatites et minerais phosphatés, sont décrits à base d'orthophosphates, de pyrophosphates, d'apatites et de minerais de phosphates, seuls ou en combinaison

10 avec d'autres produits en particulier des silices ou silicates, qui sont utiles pour le stockage d'énergie de par leur stabilité thermique jusqu'aux hautes températures, leur faible coefficient de dilatation thermique et leur conductivité thermique. La fourchette de températures de fusion de ces matériaux est large et permet de stocker l'énergie sensible ainsi que l'enthalpie de fusion sur une large gamme de températures sans danger de décomposition.

**Matériaux à base de phosphate dans des systèmes de stockage  
thermique d'énergie**

Domaine de l'invention

5           La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un matériau à base de phosphate en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie et à des systèmes de stockage de l'énergie thermique comportant des réacteurs comprenant un matériau à base de phosphate.

10           Etat de la Technique

          Les besoins énergétiques ne cessent d'augmenter, exigeant l'utilisation des énergies nouvelles et renouvelables. Plusieurs pistes sont possibles comme la géothermie, l'aérothermie, la biomasse, les déchets ou coproduits, les éoliennes, le solaire concentré, etc. A priori, les verrous scientifiques peuvent être présents dans  
15 différentes étapes qui sont l'exploitation de l'énergie d'une source donnée, le transfert, le stockage et la conversion en énergies finales.

          Le stockage thermique a commencé depuis les années 80, et a connu une forte croissance ces dernières années. Il s'agit très souvent du stockage thermique du solaire concentré, donc à des températures élevées. Mais il existe un très grand intérêt  
20 pour les sources d'énergies fatales présentes dans des installations industrielles. Il s'agit dans ce dernier cas du stockage thermique d'énergie à des températures modérées. Un tel système est décrit dans la Figure 1. Le collecteur thermique [1] produit de l'air chauffé ou fluide caloporteur [2] qui va vers le matériau de stockage compris dans le contenant désigné milieu de stockage [3], pour aller ensuite soit vers  
25 le local à réchauffer [4] ou, après échange thermique, vers le système de retour [5] au collecteur thermique [1]. Si le fluide caloporteur est un gaz comme l'air ambiant, alors il restera toujours fluide et pourra transporter l'énergie thermique vers un matériau de stockage dans le contenant désigné milieu de stockage [1] qui restituera la chaleur au local réchauffé même en absence de source d'énergie, comme par exemple la nuit  
30 quand le collecteur est un collecteur solaire.

          La capture de l'énergie solaire se pratique par simple exposition aux rayons du soleil. L'énergie lumineuse absorbée se transforme en énergie thermique par augmentation de la température des matériaux absorbants. La quantité d'énergie stockée dépend de la capacité calorifique ( $C_p$ ) du matériau et de la différence de

température entre le début et la fin de l'absorption du rayonnement ( $\Delta T$ ). Il est intéressant de pouvoir restituer la nuit de la chaleur accumulée le jour afin de pouvoir maintenir une température homogène dans des locaux sans avoir à fournir de l'énergie primaire. Ainsi, la capture, le stockage et la restitution de l'énergie en général

5 constituent une voie appréciable d'économie d'énergie. Les travaux sur le solaire concentré, par exemple : centrale Thémis à Targassonne, France (<http://pyreneescatalanes.free.fr/Thematiques/Batiments/Histoire/Themis.php>) montrent qu'il est possible de stocker de grandes quantités d'énergie en focalisant l'énergie lumineuse sur une masse de sels fondus qui libèrent ensuite lors de leur

10 refroidissement l'énergie sensible ( $C_p \times \Delta T$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ), énergies accumulées lors de la phase de réchauffement diurne. Les sels utilisés sont composés de nitrates alcalins ou de mélanges formant des eutectiques à bas point de fusion. Toutefois, ces sels fondus ne sont pas très disponibles et leur utilisation pose des difficultés du fait de la concurrence avec les activités agricoles. Des émissions de  $\text{NO}_x$

15 peuvent avoir lieu lorsque la température du stockage dépasse une certaine limite. Par exemple le système eutectique de  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$  se décompose totalement entre 577 et 603°C sous différentes atmosphères d'argon, d'azote et d'air (Rene I. Olivares, William Edwards,  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$  salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres, *Thermochimica Acta* 560 (2013) 34-42).

20 Il a été montré que l'utilisation de mélanges de sels alcalins sous forme de chlorures permettait d'augmenter l'accumulation et le transfert thermique grâce à l'augmentation des températures des systèmes de stockage. Ainsi, des températures de fusion de mélanges de chlorures alcalins autour de 500°C et allant jusqu'à 700°C ont été décrites (Thermal energy storage with molten salt, Justin Raade, John Vaughn,

25 Benjamin ELKIN, Halotechnics, Inc., WO 2013116510 A1). Ces sels peuvent servir de fluide caloporteur car leur viscosité est assez faible pour pouvoir pomper ces sels fondus à haute température. Cependant, la corrosion due aux sels pose des problèmes et les systèmes de stockage thermique utilisant des chlorures alcalins doivent être recouverts de céramiques isolantes spécifiques.

30

#### Résumé de l'invention

Les présents inventeurs ont recherché d'autres matériaux plus économiques et pratiques pour utilisation en stockage thermique. Ainsi a-t-il été découvert que divers

phosphates ou mélanges contenant des phosphates présentent de nombreux avantages en stockage thermique.

Dans un aspect, la présente invention se rapporte donc à l'utilisation d'un matériau à base de phosphate en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie. Ainsi, les matériaux à base de phosphate peuvent par exemple être présents dans le milieu du stockage ou circulant entre un générateur et des collecteurs thermiques.

De manière préférentielle, le matériau à base de phosphate comprend un ou plusieurs orthophosphates, pyro-phosphates, poly-phosphates, apatites pures ou substituées, et/ou minerais de phosphates. De préférence, le rapport atomique O/P est compris entre 3 et 4.

En effet, un ensemble de matériaux à base de phosphate, comprenant des orthophosphates, hydrogénophosphates, pyro-phosphates, poly-phosphates, apatites pures ou substituées, et minerais de phosphates, seuls ou en combinaisons ou en mélange majoritaire (plus de 50% en masse) avec d'autres solides inertes minoritaires contenant de la silice, et de préférence dans la gamme de densité de 2,4 à 7,1 g/cm<sup>3</sup>, peuvent être utilisés comme produits caloporteurs ou de stockage thermique d'énergie dans le but d'accumuler la chaleur lors d'un cycle de réchauffement pour restituer cette énergie thermique lors de l'étape de refroidissement par restitution de l'énergie sensible avec en plus l'énergie contribuéée par l'enthalpie de cristallisation.

De manière préférentielle, le matériau à base de phosphate comprend un ou plusieurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalinoterreux et/ou de métaux di- ou trivalents et/ou de métaux de transition. Les métaux alcalins comprennent notamment le lithium, le sodium et/ou le potassium. Les métaux alcalinoterreux comprennent notamment le magnésium, le calcium, le strontium et/ou le baryum. Les métaux di- ou trivalents et/ou de métaux de transition comprennent notamment le fer, l'aluminium, le plomb ou encore le manganèse, le cuivre, le cadmium ou tout autre élément dit de transition. La substitution partielle ou totale du métal alcalin ou alcalinoterreux par un métal plus lourd peut permettre d'augmenter la masse volumique et de modifier les capacités de stockage calorifique, ainsi que d'améliorer la conductivité thermique et électrique.

Lors de l'utilisation d'un matériau à base de phosphate en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie selon la présente invention, il est préférable que le domaine de température de cette utilisation se situe entre au

moins 130°C et au plus 1200°C. De plus, les matériaux à base de phosphate utilisés sont de préférence des matériaux anhydres. Les hydrates tels que (à titre d'exemple)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (x variable) ne sont pas des matériaux préférentiels dans le cadre de la présente invention. Les phosphates hydratés, qui présentent dans leur formule des

5 molécules d'eau d'hydratation, peuvent notamment fonctionner en dissociant l'eau de manière réversible, mais ceci dans une plage de températures ne dépassant pas 120°C. Les matériaux à base de phosphate anhydres peuvent être employés à des températures d'au moins 130°C et sont stables sur une longue durée.

Dans un aspect préférentiel de l'invention, celle-ci se rapporte à l'utilisation, en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie, d'un matériau

10 comprenant, en plus du phosphate, une charge non-phosphate. Cette charge peut être notamment une forme de silice, du talc, du sable, ou d'autres silicates amorphes ou cristallins tel que le quartz. Cette charge peut notamment permettre d'ajuster le coefficient de dilatation thermique du matériau. De préférence, la charge non-phosphate constitue moins de 50% en masse par rapport à la masse totale du

15 matériau à base de phosphate.

Dans un aspect préférentiel de l'invention, celle-ci se rapporte à l'utilisation, en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie, d'un matériau comprenant, en plus du phosphate, un composant coloré foncé, tel que le graphite,

20 introduit en quantité suffisante pour noircir les solides. La quantité du composant coloré foncé sera de préférence au maximum 2% en masse par rapport à la masse totale du matériau à base de phosphate, et de préférence de 1 à 2% en masse.

De manière préférentielle, le matériau à base de phosphate utilisé en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie selon l'invention est

25 entièrement minéral, ne comportant aucun composant organique, tels que des liants ou autre adjuvants polymères.

De manière préférentielle, le matériau à base de phosphate utilisé en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie selon l'invention comprend au moins 50% en masse d'un sel métallique de phosphate, et de préférence

30 comporte entre 3,4% et 38,5% de phosphore (P) en masse par rapport au matériau pris dans sa totalité.

Dans un mode de réalisation avantageux de la présente invention, celle-ci porte sur l'utilisation d'un matériau à base de phosphate comprenant deux ou plusieurs phosphates avec des points de fusion différents. Ce système permet de faire varier les

plages de températures opérationnelles, avec une fourchette de température de fusion d'au moins de 200°C. De préférence, deux phosphates seront présents dont les points de fusion diffèrent par au moins 200°C.

5 Dans un autre aspect, la présente invention se rapporte à un système de stockage de l'énergie thermique comportant un réacteur contenant un matériau à base de phosphate, ledit réacteur étant sous forme d'échangeur thermique parcouru par un fluide caloporteur pour évacuer les calories vers au moins une installation consommatrice de chaleur comme, par exemple, une turbine à vapeur ou un local à réchauffer. De manière préférentielle, ledit fluide caloporteur peut être de l'air comprimé. Les systèmes de stockage de l'énergie thermique selon l'invention peuvent comporter tous les matériaux à base de phosphates mentionnés précédemment, mais de manière préférentielle dans un tel système dans un mode de réalisation, le matériau à base de phosphate comprend le phosphate réfractaire du type apatite ou un mélange apatite/minerai phosphaté fritté, d'origine naturelle ou synthétique.

15 Dans un autre aspect, la présente invention se rapporte à un système de stockage de l'énergie thermique comportant un matériau à base de phosphate fondu circulant entre une source chaude d'énergie thermique et un échangeur thermique consommateur d'énergie. Les systèmes de stockage de l'énergie thermique selon l'invention peuvent comporter tous les matériaux à base de phosphates mentionnés précédemment, mais de manière préférentielle dans un tel système dans un mode de réalisation, le matériau à base de phosphate comprend le  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  et/ou le  $(\text{NaPO}_3)_n$ , avec n compris entre 3 et 16. Ce système peut fonctionner dans la plage de températures allant de température ambiante à environ 650°C, et plus précisément de 650°C à 300°C (température maximale et minimale).

20 Concernant un matériau à base de phosphate qui serait choisi parmi : le phosphate réfractaire du type apatite ou un mélange apatite/minerai phosphaté fritté, d'origine naturelle ou synthétique, un tel système peut fonctionner de 20°C jusqu'à une haute température atteignant 1200°C.

30 Le matériau à base de phosphate possédera avantageusement des porosités et une composition adaptées à l'échange de calories par un flux traversant de gaz caloporteur pouvant être de l'air comprimé ou non. Une porosité interconnectée de 20% à 40% en volume est préférée pour optimiser les échanges thermiques gaz-solide.

### Brève description des Figures

La Figure 1 est une représentation schématique d'un système de stockage thermique d'énergie à des températures modérées ou élevées pour les fluides caloporteurs gazeux.

5 La Figure 2 est une représentation schématique d'un système de stockage thermique avec fluide caloporteur solide fondu fournissant la chaleur à un générateur électrique.

La Figure 3 présente l'analyse TG-DSC de  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , un polyphosphate simple.

La Figure 4 présente l'analyse TG-DSC de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

10 La Figure 5 présente la mesure effectuée entre 35 et 105 °C de la capacité calorifique ( $C_p$ ) de  $(\text{NaPO}_3)_n$  pur.

La Figure 6 présente la capacité calorifique ( $C_p$ ) du minerai de phosphate contenant 29% en masse en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 15 Description détaillée de l'invention

Globalement les phosphates existent sous diverses formes qui sont les orthophosphates (rapport molaire O/P égal à 4/1), les pyrophosphates (rapport molaire O/P égal à 3,5/1) et les polyphosphates (rapport molaire O/P égal à 3/1), qui en plus peuvent être obtenus sous forme protonée (acide, par exemple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ou

20 déprotonée ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Il existe donc un ensemble important de produits, soit naturels soit synthétiques, qui sont formés à partir des anions phosphates en combinaison avec les cations métalliques usuels M, où le métal M peut être un alcalin, ou alcalino-terreux ou un quelconque des métaux du tableau périodique des éléments. L'analyse des composés formés montre que de nombreuses réactions se produisent lors de

25 l'augmentation de la température des phosphates contenant des hydrogénéphosphates, en particulier la transformation en pyrophosphates ou polyphosphates par perte d'eau due à la déshydratation de ces hydrogénéphosphates. Une fois formés, ces pyrophosphates et polyphosphates sont stables. Néanmoins, il existe des séries d'orthophosphates, en particulier ceux formés avec les cations réfractaires (calcium,

30 magnésium, fer, aluminium, zircon, titane, et autres) qui sont très stables à des hautes températures et ne se décomposent pas. Les sels stables thermiquement peuvent être mis en œuvre pour le stockage thermique avec un système adapté. Un tel système est représenté à la Figure 1. En effet, les phosphates réfractaires caloporteurs (phosphates de calcium, magnésium, fer, aluminium, zirconium ou titane) peuvent être



mis en forme par frittage pour obtenir des céramiques à porosité et compositions contrôlées. Dans le schéma de système de stockage thermique, un fluide caloporteur peut circuler entre les collecteurs thermiques [1] et le générateur électrique [6] comme par exemple un sel alcalin de phosphate fondu à une température de 630°C à 800°C.

5 Le chauffage auxiliaire [7] permet de démarrer le cycle de fusion en faisant circuler le fluide entre la partie chaude [2] et la partie froide [5].

La stabilité thermique est la première propriété importante pour l'utilisation en stockage thermique à long terme, afin de permettre de nombreux cycles de réchauffement et refroidissement. L'étude de la stabilité thermique peut être menée par  
10 analyse thermogravimétrique et thermique différentielle afin de mesurer les pertes de masses éventuelles et les changements de phases impliquant les changements de chaleur (endothermiques ou exothermiques) et vérifier la réversibilité et reproductibilité des phénomènes thermiques. Les présents inventeurs ont examiné les coefficients de dilatation thermique, de conductivité thermique et de capacité calorifique des  
15 phosphates. Plusieurs orthophosphates, pyrophosphates et polyphosphates ont été testés. Par analyse thermogravimétrique, ces produits ont été soumis à plusieurs cycles chauffage-refroidissement sous air à des températures programmées. Ces analyses permettent de confirmer l'absence de volatilisation de composés chimiques lors de ces cycles. La qualification des produits se détermine par l'observation des  
20 mesures thermiques répétées sans changements notables des masses employées. Ainsi, il est possible de sélectionner et d'obtenir des matériaux pour les systèmes de stockage thermique adaptés aux températures des systèmes mis en œuvre.

Par exemple, des céramiques poreuses à base d'apatites substituées et frittées permettent d'accumuler l'énergie thermique jusqu'à des températures voisines de  
25 1200°C, suivies de la libération de l'énergie accumulée par refroidissement lent lors du soufflage d'un gaz caloporteur comprimé ou non qui peut être de l'air au travers des céramiques. Le cycle réchauffement-refroidissement peut être répété indéfiniment avec des apatites frittées autour de 1000°C sans que les paramètres dimensionnels soient affectés. Les Figures 3 et 4 montrent, comme exemple, la stabilité thermique des  
30 différents produits phosphatés lors des cycles d'analyse thermogravimétrique. Les conditions d'analyse sont : vitesse de chauffage de 20°C/min ; masse du produit d'environ 30 mg pour chaque analyse ; atmosphère d'air avec le débit de 100 mL/min.

Les Figures 3 et 4 montrent que les matériaux à base de phosphates sélectionnés sont thermiquement très stables pendant plusieurs cycles de chauffage-

refroidissement. La Figure 3 est une analyse TG-DSC de  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , un polyphosphate simple. Après une 1<sup>ère</sup> perte de masse de moins de 0,5% en masse pendant le 1er cycle, due à la perte d'humidité de surface, le produit a une très bonne stabilité massique pendant les 3 à 20 cycles suivants. Ce produit a la température de fusion de 628°C (pic endothermique vers le bas). Il cristallise vers 442°C (pic exothermique vers le haut) dans les conditions d'analyse utilisées. En fonction du type de phosphate (orthophosphate, pyrophosphate, polyphosphate) et de cation métallique associé avec le phosphate, les matériaux peuvent avoir des points de fusion à des températures variées, permettant d'avoir un choix large des matériaux pour adapter au besoin pour le stockage thermique d'énergie.

Dans l'analyse TG-DSC de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la perte de masse pendant le 1er cycle est due à la déshydratation. Ensuite, la masse est stable pendant les cycles suivants. Ce produit a la température de fusion de 988°C. Il cristallise vers 970°C dans les conditions d'analyse utilisées.

La Figure 4 montre l'analyse TG-DSC de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Des pertes de masse pendant le 1er cycle d'environ 5,6% ont été observées. Ensuite, la masse ne change plus pendant les cycles suivants. Ce produit fond à 1391°C et sa recristallisation a lieu lentement entre 1000 et 400°C dans les conditions d'analyse utilisées.

L'analyse TG-DSC d'une hydroxyapatite stœchiométrique ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) sous air entre 30 et 800°C, montre, après une 1ère perte de masse durant le 1er cycle d'analyse (de moins de 3% en masse), le produit n'a pratiquement aucune perte de masse pendant 3 cycles d'analyse suivants. L'analyse TG-DSC d'un minerai de phosphate contenant 29% en masse de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , montre, après une première perte de masse d'environ 14%, probablement due à des réactions de décarbonatation, que la masse reste stable pendant les cycles suivants.

L'énergie thermique peut être stockée sous forme de chaleur latente (fusion-cristallisation/refroidissement) et également sous forme de chaleur sensible (chauffage du matériau). Des mesures de la capacité calorifique des matériaux à base de phosphates ont donc été réalisées. Les Figures 5 et 6 présentent quelques exemples des résultats obtenus. La Figure 5 montre la mesure effectuée entre 35 et 105 °C de la capacité calorifique ( $C_p$ ) de  $(\text{NaPO}_3)_n$  pur et la Figure 6 montre la capacité calorifique ( $C_p$ ) du minerai de phosphate contenant 29% en masse en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les mesures de  $C_p$  montrent que les phosphates purs ou le minerai de phosphate contenant 29% en masse en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont des valeurs de  $C_p$  voisines d'environ 600 à 900 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Sans

prendre en compte la chaleur latente de certains phosphates, ces matériaux ont des pouvoirs de stockage thermique d'énergie importante selon les critères de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) (Antoine Meffre, rapport de thèse « Matériaux de stockage thermique haute température issus de la valorisation de matières premières secondaires inorganiques », Université de Perpignan via Domitia (2013)).

Les valeurs de la conductivité thermique apparente de certains produits phosphatés sont présentées dans le Tableau 1. Ces produits sont des poudres fines et les mesures ont été réalisées avec des poudres en vrac. Ces conductivités représentent la somme de la conductivité intrinsèque des particules poudres de produits phosphatés et de l'air existant entre ces particules.

**Tableau 1.** Conductivité thermique apparente des produits phosphatés sous forme poudre. La mesure est effectuée avec des poudres en vrac utilisant un analyseur Hot Disk® TPS 2500 S, avec une précision de  $\pm 5\%$ .

Produit	$\lambda$ ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	
	Mesure à 21 °C	Mesure à 150 °C
$Na_3PO_4$	0,122	0,163
$Na_5P_3O_{10}$	0,127	0,148
$K_4P_2O_7$	0,088	0,103
$Ca_3(PO_4)_2$	0,072	0,076
$Na_3P_3O_9$	0,154	0,174
$(NaPO_3)_n$	0,128	0,159
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ de 8 $m^2/g$	0,081	0,090
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ de 55 $m^2/g$	0,056	0,062
$FePO_4$	0,107	0,175
Minerai*	0,188	0,222

(\*) : Minerai de phosphate contenant 29% en masse en  $P_2O_5$ .

En ce qui concerne les propriétés thermo-mécaniques des produits phosphatés, il y a en général peu de dilatation thermique lors du chauffage des produits poudres à base de phosphate. Les analyses de dilatation thermo-mécanique des poudres

phosphatées lors des essais sur un appareil de SETARAM SetSys 16/18 montrent que les poudres phosphatées ont une dilatation ou un retrait de moins de 2% dans les conditions d'analyse utilisées (Une charge de 5 g est appliquée sur la poudre, en vrac, durant toute la mesure et les rampes de chauffage sont de 10°C/minute). La courbe dilatométrique de  $(\text{NaPO}_3)_n$  montre un premier retrait important pendant le chauffage de 30 à 570°C, puis ce produit reste thermo-mécaniquement stable. Il n'y a eu pratiquement pas de dilatation/retrait lors du 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage-isotherme. La courbe dilatométrique de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  montre que le changement de dimension de l'échantillon est moins de 1%.

Ces propriétés sont utiles dans le but d'emmagasiner de grandes quantités de matériaux dans un minimum de volume sans risque de rupture du contenant par effet de dilatation thermique. Le Tableau 2 montre les valeurs de la densité vraie de quelques phosphates, mesurée par un picno-mètre à hélium. La densité de ces phosphates varie entre 2,48 et 3,16 g/cm<sup>3</sup>, plus élevée que celle des sels fondus (nitrates de potassium et de sodium) utilisés actuellement pour le stockage thermique d'énergie.

**Tableau 2.** Densité vraie de quelques phosphates, mesurée par le picno-mètre à hélium.

Produit	Densité vraie, g/cm <sup>3</sup>
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	2,51
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2,53
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2,41
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,96
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	2,49
$(\text{NaPO}_3)_n$	2,48
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ de 8 m <sup>2</sup> /g	2,94
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ de 55 m <sup>2</sup> /g	2,83
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ fritté à 1000°C	3,16
$\text{FePO}_4$	2,75
Minerai*	2,96
$\text{NaNO}_3$	2.25
$\text{KNO}_3$	2.10

---

(\*) : Minerai de phosphate contenant 29% en masse en  $P_2O_5$ .

L'intérêt de l'utilisation des phosphates pour le stockage thermique d'énergie réside dans ce que ces composés montrent une large gamme de points de fusion avec des matériaux stables thermiquement et chimiquement (pas de décomposition ni de volatilisation observées). Ainsi, le choix peut être fait entre les systèmes de moyenne température ou haute température en substituant les cations partenaires de l'anion phosphate. Pour résumer, les phosphates alcalins sont bien adaptés aux températures entre leurs points de fusion ( $630^\circ\text{C}$  pour  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) et  $800^\circ\text{C}$ , alors que les phosphates de métaux divalents et autres (calcium, magnésium, fer etc.) sont propices à la réalisation d'échangeurs thermiques à hautes températures et peuvent être chauffés jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  sans modification chimique notable. De plus, l'incorporation des métaux plus lourds permet d'augmenter la densité des matériaux et ainsi améliorer la capacité de stockage thermique d'énergie. Un exemple est fourni par la pyromorphite (phosphate de plomb) avec une masse volumique de  $7,1 \text{ g/cm}^3$ , valeur bien plus élevée que les masses volumiques des phosphates d'alcalins ou d'alcalino-terreux qui vont de 2 à  $3,5 \text{ g/cm}^3$ .

Une diversité importante de minéraux est connue dans la nature, retrouvés dans les pegmatites ou roches métamorphiques dans les veines de hautes températures, comme par exemple la lazulite,  $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , ou encore la turquoise, ou en général des minéraux de la famille des apatites de formule  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ , mais plus généralement de formule substituée :  $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Pb})_5[(\text{P},\text{As},\text{V},\text{Si})\text{O}_4]_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ , formant des composés qui ont en commun la présence d'un groupe orthophosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ces produits étant relativement rares, il peut être avantageux de les remplacer par des minerais abondants tels les dépôts de roches phosphatées qui servent de matière première pour l'industrie des engrais phosphatés. Ces minerais sont en fait d'anciens sédiments de phosphates d'origine osseuse animale et retrouvés en grande quantité dans certains gisements géologiques. On peut aisément effectuer un mélange de ces minerais bruts disponibles sous forme de poudres avec d'autres phosphates sélectionnés pour leur point de fusion adapté à l'application choisie en stockage thermique. Les minéraux phosphatés sont compatibles entre eux et ne se décomposent pas lors du chauffage de l'ensemble, si bien que le minerai bon marché peut augmenter le volume de phosphate sélectionné pour l'application de stockage

thermique. Il est aussi intéressant de mélanger des phosphates ayant différents points de fusion ou de cristallisation afin d'augmenter les plages de températures où surviennent les phénomènes de cristallisation et libération de l'enthalpie de cristallisation. Le sodium polyphosphate mélangé au minerai brut forme ainsi un produit

5 économique et bien adapté au stockage de grandes quantités d'énergie. Il est aussi possible d'ajouter aux phosphates majoritaires d'autres espèces inertes minoritaires (de préférence, dans une quantité de moins de 50% en masse de la composition totale) afin de réduire encore leur coût ou améliorer leurs capacités en modifiant leurs propriétés physicochimiques, en particulier le talc (silicate de magnésium) ou le sable

10 (silice) modifiant la granulométrie et la facilité à remplir des réacteurs de fusion dans les systèmes de stockage thermique. Ces charges inertes amorphes ou cristallines contenant de la silice aident à la formation des masses qui sont les matériaux de stockage thermique et qui remplissent les réacteurs d'échange thermique et peuvent en réduire le coût. Le quartz est intéressant grâce à son coefficient de dilatation

15 thermique nul. Par ailleurs, les impuretés colorées présentes dans les phosphates soit naturels, soit synthétiques, peuvent modifier les matériaux de façon constructive, car ces impuretés (le fer, le manganèse et d'autres espèces minérales ou carbonées comme le graphite) peuvent améliorer l'absorption des photons (le noir absorbe plus que le blanc) et aussi améliorer la conductivité thermique.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un matériau à base de phosphate en tant que produit caloporteur ou produit de stockage thermique d'énergie, dans laquelle ledit matériau à base de phosphate est porté à une température d'au moins 130°C et le(s) phosphate(s) dudit matériau à base de phosphate est (sont) constitué(s) de phosphate(s) anhydre(s).  
5
2. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1, dans laquelle ledit matériau à base de phosphate comprend un ou plusieurs orthophosphates, pyro-  
10 phosphates, poly-phosphates, apatites pures ou substituées, et/ou minerais de phosphates, avec un rapport atomique de O/P compris entre 3 et 4.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle ledit matériau à base de phosphate comprend un ou plusieurs sels de métaux alcalins, de  
15 métaux alcalinoterreux et/ou de métaux di- ou trivalents et/ou de métaux de transition.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le matériau à base de phosphate comprend une charge non-phosphate en pourcentage  
20 massique inférieur à 50%.
5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle ladite charge non-phosphate comprend une forme de silice, du talc, du sable, ou d'autres silicates amorphes ou  
cristallins tel que le quartz.
- 25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit matériau à base de phosphate comprend un composant coloré foncé.
7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle ledit composant coloré est un graphite à une teneur comprise entre 1% et 2% en masse.  
30
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle ledit matériau à base de phosphate comprend deux ou plusieurs phosphates avec des points de fusion différents.

9. Système de stockage de l'énergie thermique comportant un réacteur contenant un matériau à base de phosphates, ledit réacteur étant sous forme d'échangeur thermique parcouru par un fluide caloporteur pour évacuer les calories vers au moins une installation consommatrice de chaleur comme une turbine à vapeur ou un local à réchauffer, ledit matériau à base de phosphates et le(s) phosphate(s) dudit matériau à base de phosphate est (sont) constitué(s) de phosphate(s) anhydre(s).

10. Système de stockage de l'énergie thermique selon la revendication 9, dans lequel ledit fluide caloporteur est de l'air comprimé.

10

11. Système de stockage de l'énergie thermique selon la revendication 9 ou 10, dans lequel ledit matériau à base de phosphates comprend le phosphate réfractaire du type apatite ou un mélange apatite/minerai phosphaté fritté, d'origine naturelle ou synthétique.

15

12. Système de stockage de l'énergie thermique comportant un matériau à base de phosphate fondu circulant entre une source chaude d'énergie thermique et un échangeur thermique consommateur d'énergie ledit matériau à base de phosphates et le(s) phosphate(s) dudit matériau à base de phosphate est (sont) constitué(s) de phosphate(s) anhydre(s).

20

13. Système de stockage de l'énergie thermique selon la revendication 12, dans lequel ledit matériau à base de phosphates comprend le  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  et/ou le  $(\text{NaPO}_3)_n$ , avec n compris entre 3 et 16.



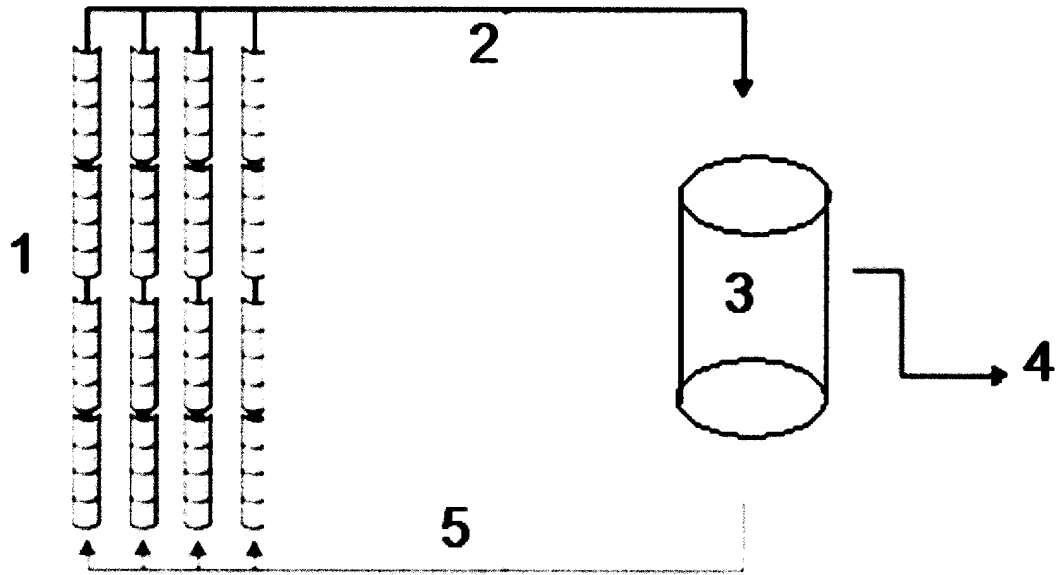


Figure 1

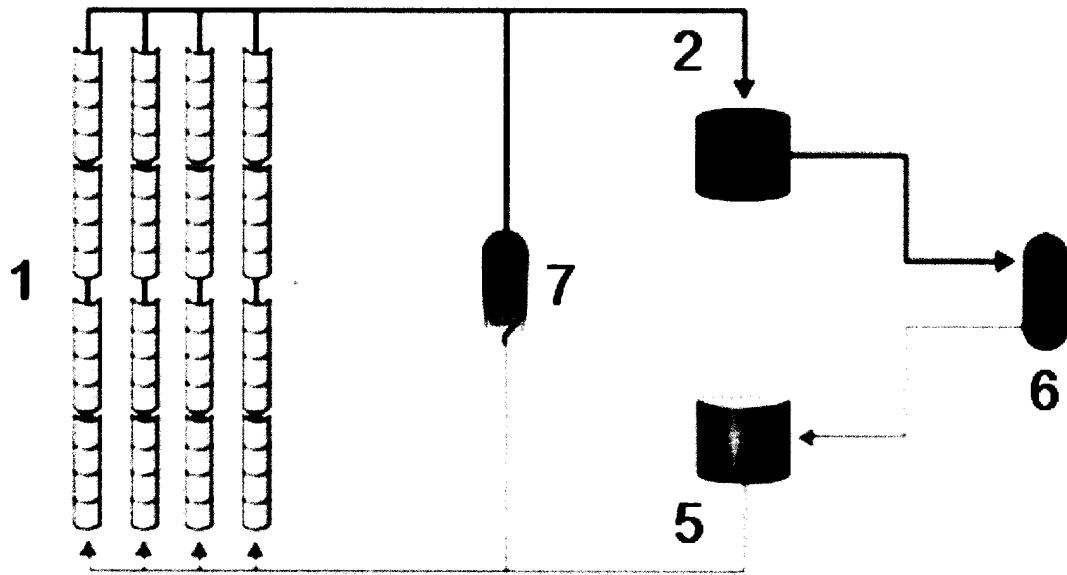


Figure 2.

3/6

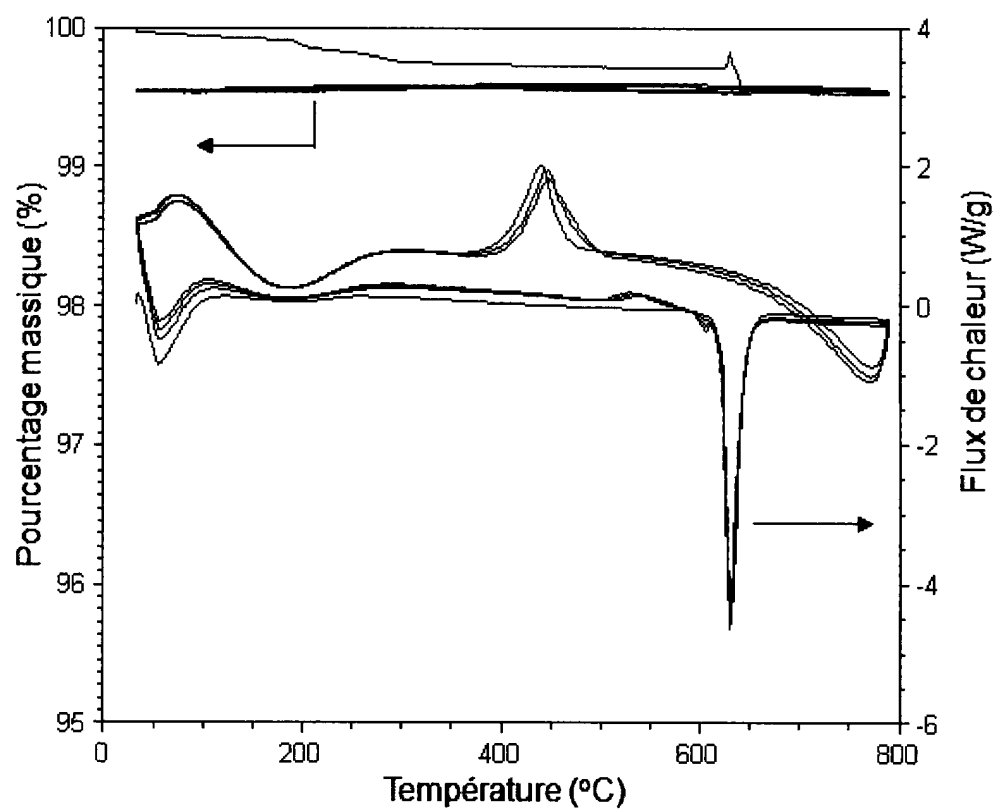


Figure 3.

4/6

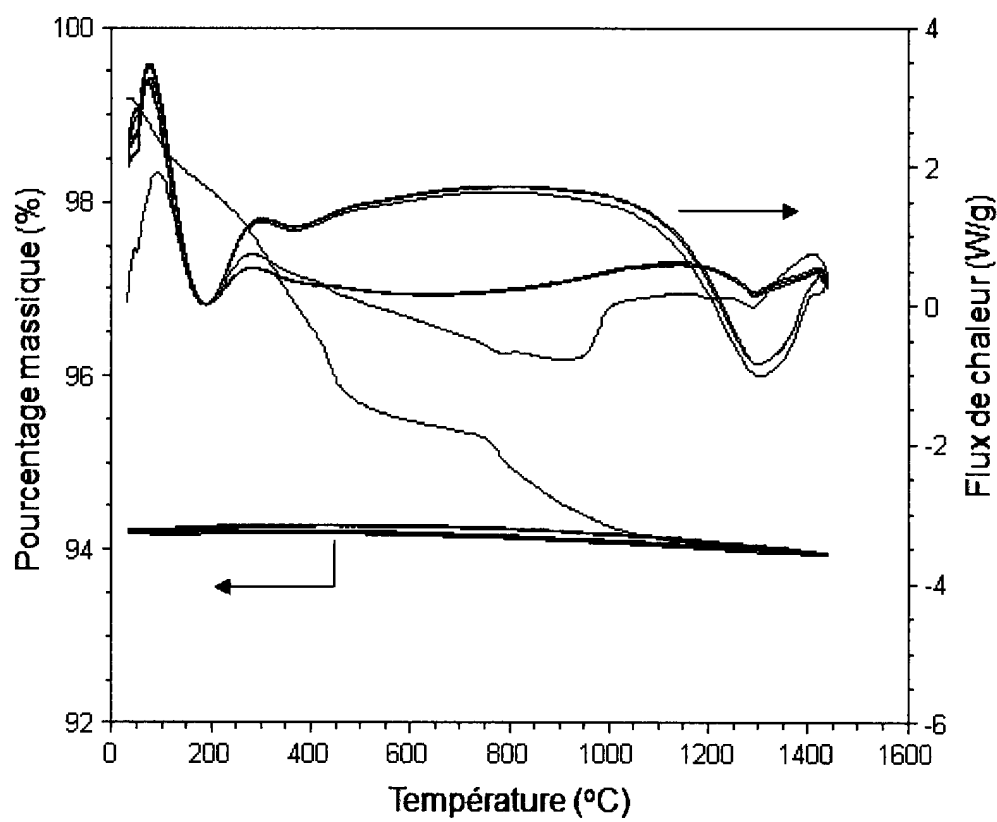


Figure 4.

5/6

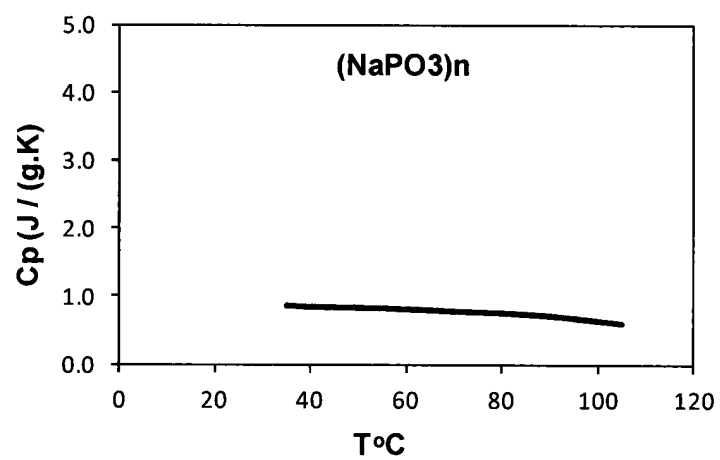


Figure 5.

6/6

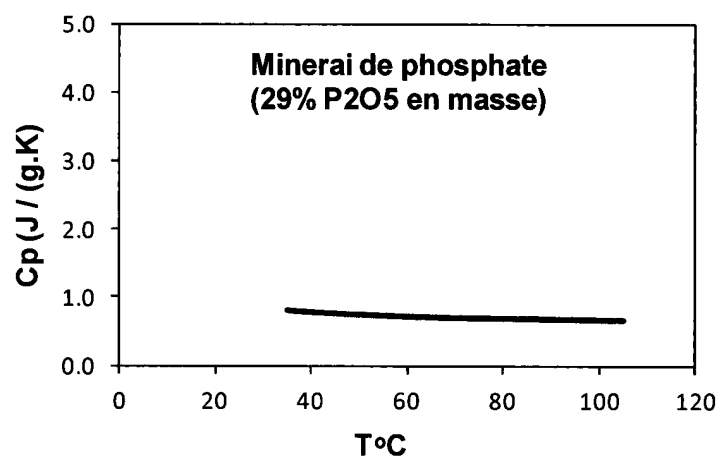


Figure 6.



**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION  
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13*

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 39530	Date de dépôt : 10/06/2015
Déposant : ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE DEVELOPPEMENT DE METHODES ET PROCESSUS INDUSTRIELS "ARMINES" & ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES D'ALBI-CARMAUX	Date d'entrée en phase nationale : 14/12/2016 Date de priorité: 13/06/2014
Intitulé de l'invention : MATÉRIAUX A BASE DE PHOSPHATE DANS DES SYSTÈMES DE STOCKAGE THERMIQUE D'ÉNERGIE	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b> CIB : C09K5/06	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 15/02/2018
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- \*  Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Revendications  
13
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
  - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

D3 : US3719225 ; HOOPER CHEM CORP [US]; 06-03-1973

**Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-13	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-13	Oui
	Revendications aucune	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-13	Oui
	Revendications aucune	Non

D1 : US2827438A  
D2 : US2011120673A1  
D3 : US3719225

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-13, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue des matériaux de stockage de chaleur et une méthode pour le transfert de la



chaleur vers et à partir desdits matériaux. Un mélange comprenant le phosphate du sodium et le phosphate du trisodium est utilisé comme matériau de stockage de chaleur. Il est également indiqué dans D1 que ledit matériau contient du carbone amorphe ou graphitique.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau à base de phosphate est sous la forme anhydre et qu'il est porté à une température d'au moins 130°C.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un matériau à base de phosphate anhydre pour le transfert et le stockage de la chaleur.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Le document D2 décrit des méthodes et des dispositifs d'échange de la chaleur et de stockage de l'énergie thermique. Plus spécifiquement, il s'agit de l'application des matériaux à changement de phase comme matériaux de stockage thermique d'énergie et comme matériaux d'échange de chaleur. Entre autres,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sont indiqués comme matériaux à changement de phase solide-liquide (voir tableau 2).

Le document D3 décrit une composition pour le stockage de la chaleur comprenant 83% NaOH, 8%  $\text{NaNO}_3$ , 5%  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.2%  $\text{MnO}_2$ , 0.8% KOH, 1.5% NaCl et 1.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

L'homme du métier ne trouve aucune incitation dans les documents de l'art antérieur constituer par D1-D3 à utiliser un matériau à base de phosphate anhydre en tant que fluide caloporteur et pour le stockage de l'énergie thermique tel que décrit dans la revendication 1.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-8 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications indépendantes 9 et 12 concernent des systèmes de stockage d'énergie thermique comprenant ledit matériau décrit dans la revendication 1. Par suite, les revendications 9 et 12 sont inventives conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 10-11 et 13 satisfont ainsi en tant que telles aux exigences concernant activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, par dépendance à la revendication 9 et 12.

### **3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.