

# Conductivités thermiques des huiles végétales de la température ambiante à 250°C pour une utilisation dans les centrales solaires à concentration comme fluides de transferts.

Jean-François HOFFMANN<sup>1,3,4\*</sup>, Jean-François HENRY<sup>2</sup>, Régis OLIVES<sup>1</sup>, Didier CARON<sup>2</sup>, Mihai CHIRTOC<sup>2</sup>, Xavier PY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire PROMES-CNRS UPR-8521 Université de Perpignan Via Domitia, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, F-66100 Perpignan

<sup>2</sup> GRESPI – EA 4694, Université de Reims, BP 1039, F-51687 Reims Cedex 2

<sup>3</sup> AQYLON, 46-48 rue Renée Clair, F-75892 Paris

<sup>4</sup> EDF – R&D, MFEE – Nouvelles Filières de Production et Thermochimie, 6 Quai Watier, F-78401 Chatou

\* (Auteur correspondant : [jean-francois.hoffmann@promes.cnrs.fr](mailto:jean-francois.hoffmann@promes.cnrs.fr))

**Résumé** : La mesure de la conductivité thermique des liquides en fonction de la température est une opération difficile. Cet article présente une méthode efficace pour mesurer les propriétés thermo-physiques des huiles végétales pour une les applications thermiques. La méthode utilisée se base sur la détection synchrone de la 3<sup>ème</sup> harmonique du courant d'excitation du fil (« méthode  $3\omega$  »). Suite au besoin croissant de trouver des fluides de transferts innovants, la conductivité thermique de différentes huiles végétales (colza, soja, tournesol, palme, coprah, coton et jatropha) a été mesurée dans la gamme de température allant de la température ambiante à 250°C. Les conductivités thermiques obtenues diminuent avec l'augmentation de la température et subissent l'influence de la composition en acides gras. La reproductibilité à long terme est de l'ordre de 1.24% pour toutes les mesures.

## Nomenclature

$c$	capacité calorifique, $J.m^{-3}.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
$C$	facteur de calibration, $\Omega.m^2.W^{-1}$	$\beta$	coefficient de température de R, $K^{-1}$
$d$	diamètre du fil, $m$	$\mu$	longueur de diffusion thermique, $m$
$f$	fréquence, $Hz$	$\rho$	résistivité électrique, $\Omega m$
$F$	amplitude réduite	$\theta$	écart de température, $K$
$I$	intensité du courant, $A$	$\omega$	pulsation de modulation élec., $rad.s^{-1}$
$k$	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
$l$	demi longueur du fil, $m$	$p$	probe = sonde
$r$	rayon du fil, $m$	$s$	sample = échantillon d'huile
$R$	résistance électrique, $\Omega$	$o$	référence
$T$	température, $^{\circ}C$	$Im$	Imaginaire

## 1. Introduction

Les huiles à hautes températures sont largement utilisées comme fluide de transfert dans de nombreuses applications industrielles, y compris les centrales solaires à concentration [1]. Ayant une bonne tenue et longévité en température, les huiles de synthèse possèdent notamment quelques inconvénients non négligeables tels que leurs tarifs (de l'ordre de 6€/L), la toxicité, l'inflammabilité et la pression de vapeur [2]. La tendance d'appauvrissement, des fluides de

transfert non-renouvelables, a déclenché la recherche et le développement sur les fluides de remplacement renouvelables. L'huile végétale en tant que fluide de transfert est une solution prometteuse. Cette huile renouvelable, disponible en grande quantité, de faible coût (de l'ordre de 1€/L) possède des propriétés thermiques et thermo-physiques équivalentes et ne présente aucune pression de vapeur dans sa gamme de fonctionnement. Un besoin réel et croissant est de déterminer de façon précise les propriétés thermiques jusqu'à 250°C, dont la conductivité thermique  $k$ . Actuellement aucune donnée publiée n'existe dans la littérature sur la conductivité thermique des huiles végétales dans cette plage de température. Habituellement les huiles végétales sont considérées comme une matière alimentaire et la conductivité thermique a été mesurée seulement pour comprendre la transformation des aliments. Quelques chercheurs ont mesuré cette grandeur thermique par rapport à cette utilisation [3-7] sur de nombreux échantillons d'huiles végétales. La plage de température explorée n'a que rarement dépassé les 100°C et la composition des huiles n'est généralement pas donnée.

Les deux principales techniques de mesure de la conductivité thermique des fluides sont la technique transitoire du fil chaud [8] et la technique d'oscillation de température [9]. La méthode du fil chaud (THW) utilise un volume de fluide cylindrique, chauffé électriquement à l'aide d'un fil métallique s'étendant le long de l'axe. Le différentiel de la température du fil dans le temps grâce à la variation du signal électrique du fil permet de mesurer la conductivité thermique du fluide. Cependant des limites de la méthode sont liées à l'hypothèse de longueur infinie pour le fil et l'opposition de la convection naturelle. Ce dispositif expérimental rend la mesure de la conductivité thermique complexe par l'introduction d'erreur malgré les nombreuses corrections.

La seconde technique permet de mesurer la diffusivité thermique par l'envoi simultané d'oscillations de température à partir des deux extrémités d'un volume de fluide cylindrique. Cette méthode est fiable même si les paramètres d'utilisation restent difficiles à sélectionner.

Une méthode similaire à la THW est la méthode  $3\omega$ . D. G. Cahill a proposé cette méthode en 1987 [10] puis l'a mise en place en 1990 [11] pour mesurer la conductivité thermique de matières solides. La principale différence entre les méthodes THW et  $3\omega$  est l'exploitation de la réponse temporelle de la différence de la température dans la première méthode et la réponse en fréquence de la différence de la température pour la seconde. J. S. Powell [12] a utilisé cette technique du fil chaud modulé pour mesurer la conductivité thermique de liquide dès 1991. Tandis qu'A. I. Buzin [13] en 2002, pour une analyse microthermique choisit une sonde thermique, fil de Wollaston excité par un courant alternatif et complètement immergée dans le liquide.

Dans ce travail, nous présentons une méthode efficace pour mesurer la conductivité thermique  $k$  des huiles pour les applications thermiques. Elle est basée sur la méthode du fil chaud en régime périodique associée à une détection synchrone sur la 3<sup>ème</sup> harmonique. En réponse à la nécessité croissante pour les fluides de transfert innovants, la conductivité thermique de différentes huiles végétales a été mesurée dans une plage de température allant de l'ambient à 250°C.

## 2. Théorie

M. Chirtoc et al. [14-15] ont mis en place un instrument de mesure basé sur la méthode  $3\omega$  permettant de caractériser la conductivité thermique des huiles végétales. La sonde thermique (« thermal probe », ThP) utilisée est considérée comme un fil métallique de longueur  $2l$  et de rayon  $r$  immergé totalement dans le fluide à analyser.

Le fil est excité en courant alternatif  $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$ . La température  $\theta(2f, t)$  possède une composante à  $2\omega$  proportionnelle à la puissance  $I^2(t) R_0$ . Pour un fil suffisamment long,  $\theta(2f, t)$  est uniforme le long du fil et sur sa section. Le terme en  $3\omega$  est généré par le produit de l'excitation en courant à  $\omega$  et la variation de la résistance électrique à  $2\omega$ . A basse fréquence (sous le  $kHz$  pour la sonde utilisée), l'énergie thermique stockée par le fil est négligeable et il est possible de considérer que l'intégralité de la puissance dissipée est transmise par conduction dans le fluide.

La valeur du signal  $3\omega$  dépend de la distribution moyenne de la température le long du fil. Pour une source linéique périodique dans un milieu infini homogène en géométrie cylindrique, un facteur  $F$  peut être exprimé [15]. Ce facteur de forme  $F$  est une notation adimensionnée représentant l'impédance de l'interface entre le fil et le liquide et l'impédance thermique de la demi-longueur du fil dans la direction axiale [16].

$$F = \frac{k_p}{k_s} \left(\frac{r}{l}\right)^2 \frac{1}{2} \left( \ln \frac{\mu_s}{1.2594 r} - j \frac{\pi}{4} \right) \quad (1)$$

Le terme  $\mu_s$  indique la longueur de diffusion thermique dans le milieu.

$$\mu_s = \sqrt{\frac{k_s}{c_s \pi (2f)}} \quad (2)$$

Le facteur  $F$  (et donc l'amplitude du signal  $3\omega$ ) est inversement proportionnel à la conductivité thermique de l'échantillon  $k_s$ .

Dans ce travail, une attention particulière est portée sur l'évolution de la conductivité thermique d'un liquide de l'ambiante à  $250^\circ C$ . En adoptant un schéma de normalisation qui ne requiert, en principe, qu'une seule et unique fréquence d'étude  $f$ , la conductivité thermique ne dépend que de la partie imaginaire du signal [15].

$$k_s(T) = k_0(T) \frac{Im(F_0)}{Im(F_s)} \quad (3)$$

La détermination de la conductivité thermique d'un liquide est possible grâce à la partie imaginaire et à la conductivité d'un liquide de référence.

### 3. Dispositif expérimental

La sonde thermique est constituée d'un fil de nickel (Ni) et ses caractéristiques sont :

$d$	40 $\mu m$
$2l$	19 mm
$c$	$3.95 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
$k_p$	$90.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\rho$	$6.91 \times 10^{-8} \Omega m$
$\beta$	$5.19 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
$C$	$0.272 \times 10^{-18} \Omega^2 \text{ m}^3 \text{ W}^{-1}$

Tableau 1 : Caractéristique du fil de la sonde thermique.

La première harmonique  $1\omega$  dans le signal de tension est dominante et doit être annulée par un pont de Wheatstone. La sélection de la troisième harmonique  $3\omega$  dans le signal différentiel à travers le pont est assurée par un amplificateur à détection synchrone de type Stanford SR850 (Figure 1). La fréquence de l'étude est de 1 Hz. Le volume de liquide testé est de l'ordre de 25 mL. Les échantillons sont placés dans une étuve à 260°C pour la mise en température de celle-ci.

Par la suite, le récipient est sorti de l'étuve et la sonde thermique est introduite dans l'huile. L'amplitude du signal et de phase ont été enregistrées en continu pendant le refroidissement du liquide jusqu'à la température ambiante. La rampe de la température moyenne était d'environ 2 K / min. Le refroidissement final a été accéléré avec un ventilateur.

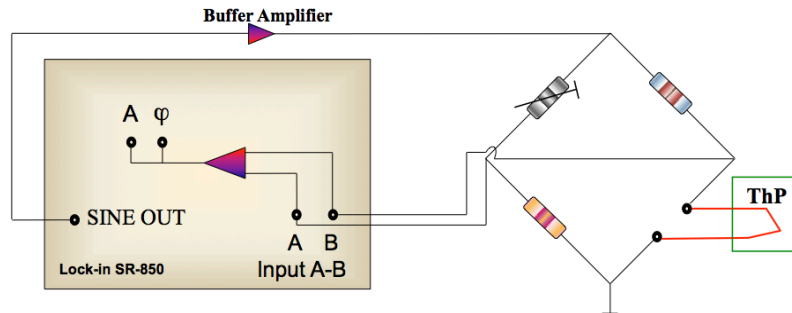


Figure 1 : Dispositif expérimental pour la méthode  $3\omega$  composé d'une sonde thermique (ThP), d'un pont de Wheatstone, d'un amplificateur (Lock-in) et d'un amplificateur tampon.

La référence permettant la détermination de la conductivité thermique par différence relative est une huile synthétique. Cette huile synthétique a été sélectionnée et testée. Il s'agit de l'huile synthétique Jarytherm DBT commercialisée par Arkema dont les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique sont connues pour des gammes de température allant de 0°C à 380°C [17].

$$k_0(T) = -8.2406 \times 10^{-5}T + 0.1297 \quad (4)$$

Les huiles végétales testées, différentes par leurs compositions ou par leurs provenances, sont présentées dans le tableau 2 selon leurs compositions en acide gras. Leurs compositions ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse. Une huile peut être composée de plusieurs acides gras différents. Un acide gras peut être différencié d'un autre par la structure de sa chaîne d'hydrocarbure. Un acide gras saturé possède une chaîne carbonée uniquement composée de liaison simple, c'est le cas des acides ayant une désignation finissant par 0 (l'acide Laurique C12 : 0, l'acide Stéarique C18 : 0, ...). L'acide gras est insaturé si une ou plusieurs liaisons doubles se trouvent entre deux carbones, la fin de sa désignation indique le nombre de liaison double. L'huile de colza, de soja et de tournesol sont des huiles raffinées commercialisées en France. L'huile de palme, de coprah, de coton et de jatropha proviennent du 2IE au Burkina Faso.

Nombre de carbone	Acide gras	Colza	Soja	Tournesol	Palme	Coprah	Coton	Jatropha
C 8 : 0	Caprylic					9.88 %		
C 10 : 0	Capric					7.87 %		
C 12 : 0	Lauric					50.03 %		
C 14 : 0	Myristic					16.13 %		

C 16 : 0	Palmitic	4.78 %	11.32 %	6.29 %	41.73 %	7.18 %	26.87 %	16.01 %
C 18 : 0	Stearic	1.35 %	2.93 %	3.44 %	5.56 %	2.03 %	2.52 %	6.05 %
C 18 : 1	Oleic	60.78 %	23.3 %	32.47 %	42.45 %	5.08 %	17.23 %	41.64 %
C 18 : 2	Linoleic	19.22 %	52.37 %	55.36 %	6.71 %	1.21 %	47.88 %	32.53 %
C 18 : 3	Linolenic	8.92 %	5.84 %					
C 20 : 0	Arachidic							
C 20 : 1	Gadoleic	1.3 %						
Others minors fatty acids compositions		3.65 %	4.24 %	2.44 %	3.55 %	0.59 %	5.5 %	3.77 %
Saturé		6.13 %	14.25 %	9.73 %	47.29 %	93.12 %	29.39 %	22.06 %
Mono-insaturé		62.08 %	23.3 %	32.47 %	42.45 %	5.08 %	17.23 %	41.64 %
Polyinsaturé		28.14 %	58.21 %	55.36 %	6.71 %	1.21 %	47.88 %	32.53 %

Tableau 2 : Composition en acides gras des huiles végétales [18].

#### 4. Résultats et discussions

La figure 2 représente la conductivité thermique  $k_0$  de l'huile synthétique Jarytherm DBT en fonction de la température à partir de l'équation (4). L'axe secondaire indique la partie imaginaire expérimentale de l'huile synthétique et de l'huile végétale de colza. Entre les différentes expérimentations, l'écart moyen du signal de l'huile synthétique de référence est de 0,78% sur la partie imaginaire. Les courbes des parties imaginaires des deux huiles associées à la conductivité thermique de la référence permettent de déterminer la conductivité  $k_s$  de l'huile de colza comme présentée dans l'équation (3).

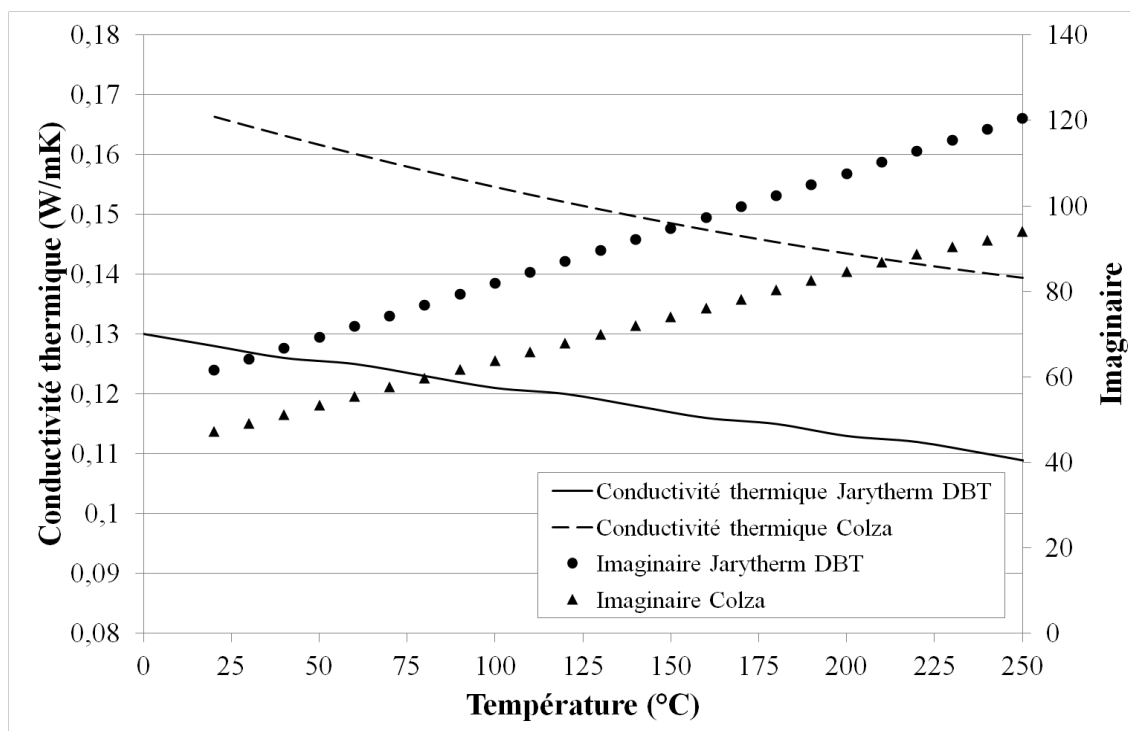


Figure 2: Courbes de la conductivité thermique ainsi que les résultats expérimentaux des parties imaginaires pour l'huile Jarytherm DBT et l'huile végétale de colza.

Les conductivités thermiques de quatre huiles végétales sont tracées sur la Figure 3. Les huiles de colza, coprah et jatropha ont une plage de température de 25°C à 250°C. L'huile de palme a une gamme de température de 40°C à 250°C, car cette huile est solide en dessous de 40°C. Il est à noter que la nature de la composition en acides gras des huiles végétales impacte sur le profil de la conductivité de ces dernières. Ces huiles végétales sélectionnées sont sensiblement différentes par leurs compositions en acides gras.

Pour toutes les huiles végétales, la conductivité thermique diminue avec l'élévation de la température. Cependant l'huile de coprah, qui est une huile saturée à 93.12%, décroît plus fortement d'environ 8% par rapport aux huiles moins saturées. D'après la Figure 3, les huiles possédant une part significative d'acides gras insaturés ont une conductivité thermique plus élevée. L'huile végétale de colza, étant insaturée à 90.22%, détient la conductivité la plus importante à 250°C et sa diminution est moins brusque. Pour les huiles végétales pourvues d'approximativement la même quantité d'acides gras saturée et insaturée, comme l'huile de palme et de jatropha, les ordres de grandeur de la conductivité thermique ainsi que son évolution au cours de l'augmentation de la température restent sensiblement identiques.

Comme la conductivité thermique dépend principalement de la température, l'équation suivante a été adoptée pour corréler les valeurs de conductivités thermiques expérimentales (équation 5).

$$k_s(T) = aT^2 + bT + c \quad (5)$$

Cette équation du second degré comprend trois paramètres ajustables en fonction des huiles a, b et c.

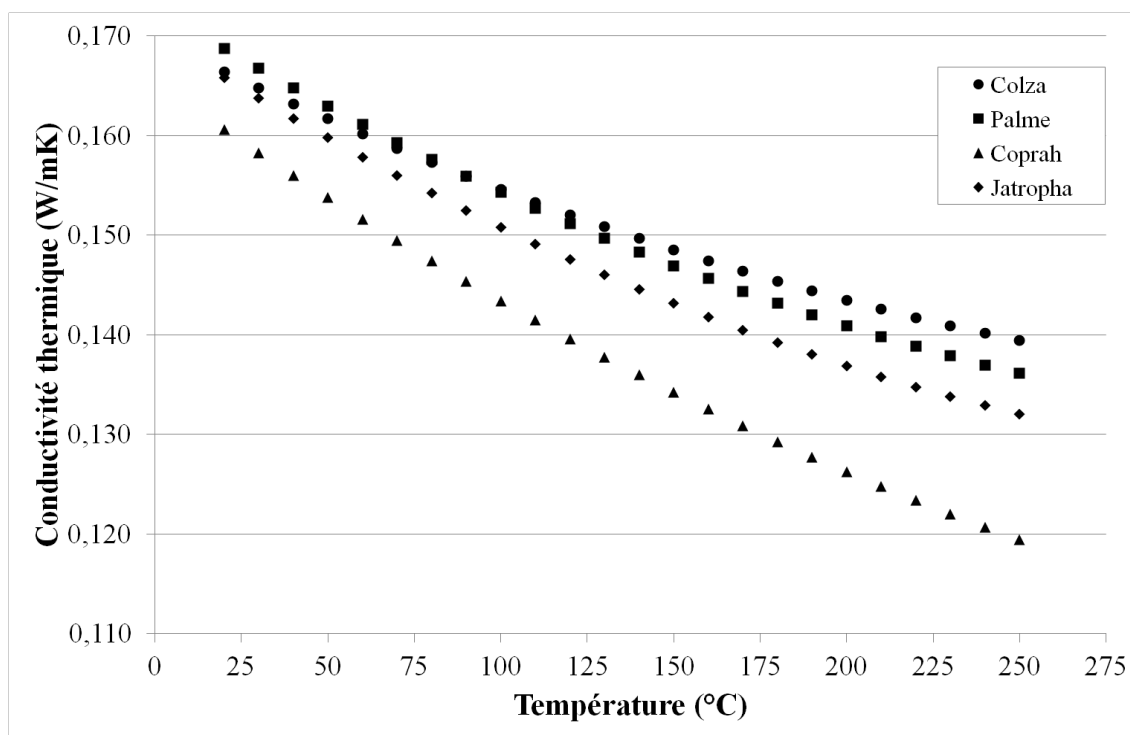


Figure 3 : Résultats expérimentaux des conductivités thermiques de quatre huiles végétales.

Le tableau 3 regroupe les paramètres ajustables de la corrélation de la conductivité thermique pour les différentes huiles végétales. L'écart moyen des mesures du signal est d'environ 1,24% à long terme de la température ambiante à 250°C.

<i>Echantillons</i>	<i>a</i> (x 10 <sup>-7</sup> Wm <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> )	<i>b</i> (x 10 <sup>-4</sup> Wm <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )	<i>c</i> (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	<i>r</i> <sup>2</sup>	<i>Gamme de Température (°C)</i>
<i>Colza</i>	2.0041	- 1.7136	0.1698	0.99214	25 to 250
<i>Soja</i>	0.9210	- 1.5628	0.1702	0.99486	25 to 250
<i>Tournesol</i>	3.5050	- 2.2316	0.1706	0.99214	25 to 250
<i>Palme</i>	2.5771	- 2.1130	0.1729	0.99382	40 to 250
<i>Coprah</i>	2.3713	- 2.4304	0.1654	0.99567	25 to 250
<i>Coton</i>	1.0507	- 1.6129	0.1686	0.99214	25 to 250
<i>Jatropha</i>	2.7516	- 2.2132	0.1702	0.99222	25 to 250

Tableau 3 : Coefficients *a*, *b* et *c* pour l'équation du second degré pour la conductivité thermique des huiles végétales. *r*<sup>2</sup> représente le coefficient de détermination.

## 5. Conclusion

Les huiles végétales comme alternative aux fluides de transferts classiques sont une solution prometteuse pour les centrales solaires à concentration. La méthode du fil chaud modulé (3 $\omega$ ) présente une grande précision pour la mesure de la conductivité thermique de liquide [14]. Outre un volume minimum, l'instrument de mesure est compact, réutilisable et de faible coût. Du fait des petits volumes (25 mL) et de la très faible élévation en température de la sonde (inférieure à 1°C), ce dispositif permet la mesure de *k* sur des liquides en fonction de la température en évitant les problèmes liés à la convection naturelle. Les mesures de conductivité thermiques des huiles végétales de la température ambiante à 250°C répondent à un véritable besoin industriels avec la multiplication de l'utilisation des oléagineux en tant que fluides caloporteurs par exemple. La nature périodique du signal et l'utilisation d'une détection synchrone permettent d'obtenir écart moyen à long terme de 1,24% sur la conductivité soit environ  $\pm 1,8 \times 10^{-3} \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

## Références

- [1] D. Barlev, R. Vidu, and P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011), 2703–2725.
- [2] X. Py, Y. Azoumah, and R. Olives, Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18 (2013), 306–315.
- [3] E. E. Woodams and J. E. Nowrey, “Literature Values of Thermal Conductivities of Foods,” *Food Technol.*, 22 (1968), 494–502.
- [4] M. S. Qahou, R. I. Vacon, and Y. S. Touloukian, “Thermal Conductivity of Foods,” *ASHRAE Trans.*, 78 (1972), 165–183.
- [5] J. A. Balderas Lopez, T. Monsivais Alvarado, G. Galvez Coyt, A. Munoz Diosdado, and J. Diaz Reyes, “Thermal characterization of vegetable oils by means of photoacoustic techniques,” *Rev. Mex. Fis.*, 59 (2013), 168–172.
- [6] A. Turgut, I. Tavman, and S. Tavman, “Measurement of Thermal Conductivity of Edible Oils Using Transient Hot Wire Method,” *Int. J. Food Prop.*, 12 (2009), 741–747.

- [7] J.N. Coupland, D.J. McClements, Physical properties of liquid edible oils, *JAOCs* 74, 12 (1997); 1559.
- [8] J.J. De Groot, J. Kestin, H. Sookiazian, Instrument to measure the thermal conductivity of gases, *Physica* 75 (1974) 454–482.
- [9] P. Bhattacharya, S. Nara, P. Vijayan, T. Tang, W. Lai, P.E. Phelan, R.S. Prasher, D.W. Song and J. Wang, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 49 (2006), 2950-2956.
- [10] D.G. Cahill, R.O. Pohl, Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau, *Phys. Rev. B* 35 (8) (1987) 4067–4073.
- [11] D.G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3omega method, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (2) (1990) 802–808.
- [12] J.S. Powell, *Meas. Sci. Technol.* 2 (1991), 111-117.
- [13] A. I. Buzin, P. Kamasa, M. Pyda and B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* 381 (2002), 9-18.
- [14] M. Chirtoc, J. F. Henry, A. Turgut, S. Tavman, I. Tavman, C. Sauter, J. Pelzl, Fil chaud en régime périodique: application de la méthode  $3\omega$  à la mesure de propriétés thermophysiques de nanofluides, Congrès annuel SFT 07, 781-786, Île des Embiez, 29 mai - 1 juin 2007.
- [15] M. Chirtoc and J. F. Henry, "3omega hot wire method for micro-heat transfer measurements: from anemometry to scanning thermal microscopy (SThM)", *Eur. Phys. J., Spec. Top.*, 153, 343-348 (2008).
- [16] A. Turgut, C. Sauter, M. Chirtoc, J. F. Henry, S. Tavman, I. Tavman, J. Pelzl, AC Hot Wire. Measurement of Thermophysical Properties of Nanofluids with 3 Omega Method, *Europ.Phys. J. SpecialTopics*, 153 (2008), 349-352.
- [17] Arkema, Jarytherm DBT. ( page consultée le 12/01/2015).  
<http://www.arkema.fr/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/hydrogen-peroxide/hydrogen-peroxide-product-tds-fr-jarytherm-dbt.pdf>
- [18] G. Vaitilingom, Qualité combustible des carburants : influence des caractéristiques particulières des huiles végétales terrestres et marines sur leur comportement en tant que remplaçant des produits pétroliers, Habilitation à Diriger des Recherches, Université d'Orléans, France, 2013.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'agence nationale de la recherche et des technologies (ANRT) pour son support financier dans le cadre de la convention CIFRE 2012/1516.