

# Modélisation du Changement de Phase dans un Mélange de Paraffines : Application dans le bâtiment

Abdelmajid JAMIL<sup>1</sup>, Tarik KOUSKSOU<sup>2\*</sup>, Youssef ZERAOULI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ecole Supérieure de Technologie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, route d'Imouzzer, B.P. 2427, Fès, Maroc

<sup>2</sup> Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France

\* (auteur correspondant : [tarik.kousksou@univ-pau.fr](mailto:tarik.kousksou@univ-pau.fr))

**Résumé** - Le but de ce travail est d'étudier les caractéristiques thermiques d'un mélange de paraffines (tétradécane-hexadécane). Pour cela, nous avons développé un modèle physique basé sur la formulation enthalpique qui consiste à introduire un terme source dans l'équation d'énergie pour traduire le changement de phase solution solide- solution liquide dans le mélange. La technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) a été utilisée pour valider le modèle physique. Les résultats décrivent la cinétique du changement de phase dans le mélange en fonction de la vitesse de réchauffement et la composition globale (fraction massique en tétradécane).

## Nomenclature

$c$  chaleur spécifique,  $J.kg^{-1}.K^{-1}$

$f_l$  fraction massique liquide

$h_i$  coefficient d'échange thermique,  $W.m^{-2}.K^{-1}$

$R_S$  résistance thermique entre l'échantillon et le plateau,  $K.W^{-1}$

$t$  temps,  $s$

$T$  température,  $K$

$T_{plt}$  température du plateau,  $K$

$x$  concentration massique

## Symboles grecques

$\beta$  vitesse de réchauffement,  $K.s^{-1}$

$\Delta S_i$  surface d'échange thermique,  $m^2$

$\Phi$  flux de chaleur enregistré par le DSC,  $W$

$\Phi_R$  puissance échangée entre le plateau et la cellule de référence,  $W$

$\Phi_S$  puissance échangée entre plateau et la cellule contenant l'échantillon,  $W$

## 1. Introduction

Afin d'améliorer le confort et les besoins énergétiques au sein des bâtiments, l'utilisation des Matériaux à Changement de Phase (MCP) s'avère comme une solution pratique, innovante et respectueuse de l'environnement. En effet, l'intégration des MCP dans la structure du bâtiment permet une régulation thermique intéressante, tant de point de vue énergétique qu'écologique, grâce à l'importance des chaleurs latentes mises en jeu et à la maîtrise des températures du changement d'état des phases de stockage et de déstockage de ces chaleurs. Aujourd'hui, l'accent est mis sur la caractérisation thermophysique de ces matériaux ainsi que sur leur conditionnement. Parmi ces matériaux, les paraffines et leurs mélanges présentent un intérêt particulier grâce à leur chaleur latente importante et à l'absence de la surfusion. Pour éviter l'inconvénient de leur inflammabilité, celles-ci peuvent être conditionnées dans des capsules et mélangées au plâtre ou au béton.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à la caractérisation de ces matériaux, notamment l'étude de leur changement de phase particulier dans le cas d'un mélange de paraffines : tétradécane et hexadécane. Les résultats expérimentaux, obtenus grâce à la calorimétrie à

balayage, seront accompagnés d'une modélisation numérique permettant de décrire les transferts thermiques au sein de ces matériaux, notamment pendant les phases du changement d'état, et d'appréhender la cinétique des transformations afin d'évaluer les performances thermiques.

## 2. Rappel des principes de la calorimétrie à balayage

La calorimétrie à balayage est la technique la plus utilisée et aussi la plus aisée à mettre en œuvre pour les mesures de chaleurs de fusions et de capacités calorifiques [1]. Dans cette technique, le matériau est placé dans un micro-creuset cylindrique en aluminium. L'appareil utilisé dans ce travail est un Pyris Diamond DSC de Perkin Elmer, étalonné en température par la fusion de plusieurs étalons et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du saphir.

La figure 1 représente la tête de mesure de l'appareil utilisé. Elle est composée de deux plateaux (fours), l'un porte la cellule contenant l'échantillon et l'autre une cellule vide servant de référence. Le principe de fonctionnement de cet appareil est donné par [1-2]. Il consiste qu'à tout instant, les températures des deux plateaux soient maintenues identiques. La figure 2 donne les dimensions des échantillons utilisés. Si un phénomène thermique a lieu dans l'échantillon, l'appareil réagit afin de rétablir l'égalité des températures. La différence, des puissances échangées entre les plateaux et les cellules, qui en découle est enregistrée sous forme de thermogramme :

$$\Phi = \Phi_S - \Phi_R \quad (1)$$

## 3. Diagramme d'équilibre d'une solution binaire à base de paraffine

Dans le cadre de cette étude, on ne s'intéresse qu'aux diagrammes isobares car la pression n'ayant qu'une faible influence sur les liquides et les solides. Lorsqu'on fait varier la température pour obtenir un changement de phase dans une solution solide binaire, le mélange diphasique existe dans tout un intervalle de température. Considérons, par exemple, le réchauffement d'un mélange de paraffines (tétradécane-hexadécane) à pression constante. La composition des phases peut être lue sur la figure 3 [3-4]. La courbe donnant la composition du liquide en fonction de la température à l'équilibre entre le liquide et le solide est appelée courbe du liquidus et celle donnant la composition du solide courbe du solidus.

Considérons un réchauffement continu entre deux températures  $T_A$  et  $T_B$ . Lorsque nous arrivons en  $S_1$ , la première goutte de liquide apparaît et sa composition est celle de  $L_1$ . Au cours du réchauffement, les concentrations solides et liquides du mélange diphasique suivent les courbes du solidus et du liquidus. On observe l'apparition de plus en plus de liquide et la composition à la fois du solide et celle du liquide s'enrichit en hexadécane. Cependant, la composition globale du mélange reste, bien entendu, constante. Lorsqu'on arrive à la température des points  $L_2$  et  $S_2$ , le dernier cristal disparaît.

Les proportions du mélange sous forme liquide et solide peuvent être obtenues grâce à la loi du levier ou règle des moments. Notons  $x_0$  la composition globale du mélange (fraction massique en tétradécane). Si  $m_l$  et  $m_s$  sont respectivement les masses des phases liquides et solide en présence dans le mélange des deux paraffines à la température  $T$ , nous pouvons écrire :

$$M x_0 = m_l x_l + m_s x_s \quad (2)$$

$$M = m_l + m_s \quad (3)$$

$M$  étant la masse totale du mélange. En se basant sur ces deux équations on peut déterminer la fraction liquide totale dans le mélange :

$$f_l = \frac{m_l}{M} = \frac{x_0 - x_s}{x_l - x_s} \quad (4)$$

Lorsque la température varie, la fraction massique  $f_l$  se modifie. La condition d'équilibre entre les deux phases fait que sur les trois variables il n'y en a qu'une qui soit indépendante. On a donc :

$$x_s = G(T) \quad , \quad x_l = F(T) \quad (5)$$

Les courbes représentatives de ces fonctions sont précisément le solidus et le liquidus. A chaque température les compositions chimiques des deux phases sont parfaitement déterminées.

#### 4. Modélisation

Pour étudier la cinétique du changement de phase du mélange binaire dans la cellule calorimétrique, nous avons tenu compte des hypothèses suivantes :

- Les deux phases (liquide et solide) sont en équilibre thermodynamique
- Le nombre de Lewis pour les solutions à base de paraffines étant souvent inférieur ou égale à 100 [5], nous avons supposé que la conduction est le seul mode de diffusion au sein de l'échantillon
- Durant la phase de déstockage (fusion), dans chaque volume de contrôle, la phase liquide et la phase solide sont en équilibre thermodynamique local. La relation entre la concentration liquide et la température est donc définie par les courbes du liquidus et du solidus
- Les propriétés thermophysiques du mélange binaire dépendent de la température et de la fraction liquide dans le mélange.

En se basant sur ces hypothèses, l'équation d'énergie en coordonnées cylindriques, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + \rho_s L_f \frac{\partial f_l}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$$

Lors de la fusion, la chaleur latente absorbée par la formation du liquide est prise en compte via le terme puits d'énergie. Etant donné le couplage de la température et de la fraction liquide via les courbes du solidus et du liquidus, une méthode itérative est nécessaire pour résoudre l'équation 6.

Pour déterminer la fraction de la phase liquide dans le mélange de paraffines, nous avons développé un algorithme basé sur le développement de Taylor d'ordre 1 et qui permet de prédire la valeur de la fraction liquide à l'itération "i+1" à partir de sa valeur à l'itération "i" :

$$f_l^{i+1} = f_l^i + \frac{\partial f_l(T^i)}{\partial T} [T^{i+1} - T^i] \quad (7)$$

L'équation (1) est complétée par les conditions initiales et aux limites suivantes :

- L'hypothèse d'axisymétrie sur l'axe de révolution du cylindre s'écrit sous la forme suivante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=0} = 0 \quad (8)$$

- Les conditions d'échanges thermiques au niveau des parois sont données par :

$$-\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=R_0} = h_1(T - T_{plt}) \quad ; \quad -\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{z=0} = h_1(T - T_{plt}) \quad ; \quad -\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{z=Z_0} = h_2(T - T_{plt}) \quad (9)$$

avec  $h_1$  et  $h_2$  sont des coefficients de transferts convectifs entre la paroi et le mélange binaire.

A l'instant initial, la température est supposée uniforme dans tout l'échantillon et la fraction liquide dans le mélange est calculée en utilisant l'équation 4.

Dans nos expériences, nous nous n'intéressons qu'à des réchauffements continus. La température des deux plateaux  $T_{plt}$  du calorimètre varie suivant une loi linéaire en fonction du temps  $t$  :

$$T_{plt} = \beta t + T_{ini} \quad (10)$$

avec  $\beta$  la vitesse de réchauffement et  $T_{ini}$  la température initiale du mélange paraffinique.

La puissance échangée entre l'échantillon et le plateau à travers toutes les parois (latérale, du bas et du haut) est enregistrée sous forme de thermogramme :

$$\Phi = \sum_i h_i (T_{plt} - T) \Delta S_i \quad (11)$$

Avec  $T$  la température de du MCP au sein de la cellule calorimétrique.

## 5. Résultats

Les coefficients d'échanges convectifs  $h_1$  et  $h_2$  ont été déterminés par simulation. Toutes les autres grandeurs physiques intervenant dans les différentes équations ont été déterminées expérimentalement ou prises dans la littérature. Après ajustement de  $h_1$  et  $h_2$ , on peut obtenir des thermogrammes calculés par le modèle très proches des thermogrammes expérimentaux. Nous donnons sur la figure 4, le thermogramme calculé par le modèle superposé au thermogramme obtenu à l'aide de la DSC, et ce pour  $x_0=0,3$ . Nous constatons que le modèle présente un accord satisfaisant par rapport à l'expérience. La bonne concordance entre les deux thermogrammes a permis de valider le modèle proposé. Ce dernier a été utilisé pour déterminer l'évolution de la température au sein du mélange binaire dans la cellule calorimétrique. Nous remarquons que, pour les vitesses utilisées, les gradients de température sont faibles en dehors du changement de phase. Ces gradients augmentent pendant la fusion de la solution solide et deviennent de plus en plus importants en s'éloignant de la paroi de la cellule. La différence avec la température imposée devient maximale au centre de l'échantillon  $\left(r=0 ; z \approx \frac{Z_0}{2}\right)$  et peut atteindre plusieurs degrés en augmentant la vitesse ou la taille des échantillons comme le montre la figure 5.

Sur la figure 6, nous avons présenté les thermogrammes obtenus par le modèle en fonction de la vitesse de réchauffement  $\beta$ . Ces thermogrammes présentent des pics dont la hauteur et la largeur varient dans le même sens que la vitesse de réchauffement. La pente du pic de fusion reste la même dans les différents cas, alors que les abscisses des sommets des différents pics de fusion augmentent légèrement avec  $\beta$ .

Le modèle permet aussi de calculer la fraction liquide au sein de l'échantillon (figure 7). Nous remarquons que la cinétique et la durée du changement de phase dépendent de la vitesse du

réchauffement  $\beta$ . Cette indication caractérise le pouvoir du stockage ou du déstockage du MCP notamment dans une application dans le domaine du bâtiment. Elle pourrait caractériser le matériau grâce à une capacité thermique massique équivalente qui tiendrait compte du changement de phase.

Sur la figure 8, nous avons présenté l'effet de la concentration  $x_0$  sur la forme du thermogramme. Nous constatons que l'abscisse du sommet de pic du thermogramme diminue et que la largeur du pic augmente en faisant varier  $x_0$  de 0,3 à 0,7. Ceci est dû à la forme du diagramme d'équilibre du mélange binaire. En effet, quand on passe de 0,3 à 0,7, la zone limitée par le liquidus et le solidus diminue et le comportement du mélange binaire se rapproche à celui d'un corps pur.

## 6. Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de MCP à base de mélanges de paraffines, notamment l'étude de leur changement de phase particulier : (solution solide)/(solution liquide). Les résultats expérimentaux, obtenus grâce à la calorimétrie à balayage, accompagnés d'une modélisation numérique permettent de décrire les transferts thermiques au sein de ces matériaux, notamment pendant les phases du changement d'état. Ils permettent également d'appréhender la cinétique des transformations afin d'évaluer les performances thermiques.

En fonction des performances recherchées, comme par exemple dans le domaine du bâtiment en termes de confort et de besoins énergétiques, il est possible de choisir un MCP adapté : températures de changement de phase, chaleur latente, conductivité thermique, capacité thermique massique, etc. L'application du modèle, avec une étude paramétrique, permettrait ensuite de prédire le comportement thermique du bâtiment et d'optimiser ses performances.

## Références

- [1] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraoui, Nouvelle technique pour la détermination des capacités thermiques massiques par calorimétrie à balayage, SFT2009, Vanne-France.
- [2] T. Kousksou, A. Jamil, S. Gibout, Y. Zeraoui, Thermal Analysis of Phase Change Emulsion, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol 96 (2009) 841-852
- [3] AM. Milhet, J. Pauly, J.A.P. Coutinho, M. Dirand, J.L. Daridon, Liquid–solid equilibria under high pressure of tetradecane + pentadecane and tetradecane + hexadecane binary systems, Fluid Phase Equilibria, 235(2005)173-181
- [4] A. hammami, A. Mehrotra, Liquid-solid-solid behavior of  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}+n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$  and  $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}+n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  paraffinic binary mixtures, Fluid Phase Equilibria 111 (1995) 253-272
- [5] J. Timmermans, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, vol.1, Interscience Publishing Co., New York (1959)

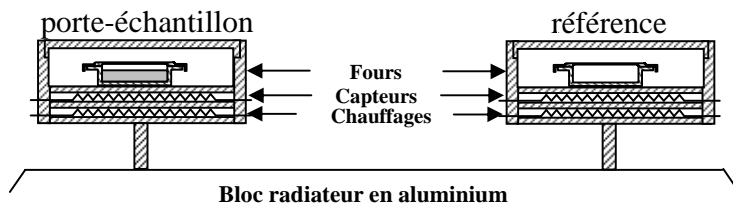


Figure 1 : Tête de mesure du calorimètre



Figure 2 : Cellule porte-échantillon du calorimètre

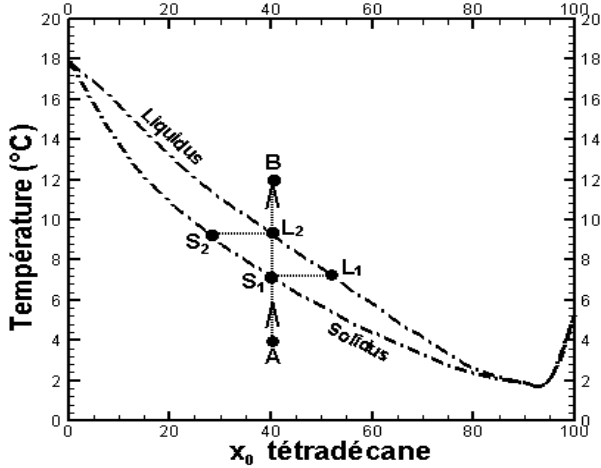


Figure 3 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du mélange tétradécane-hexadécane à pression atmosphérique [4].

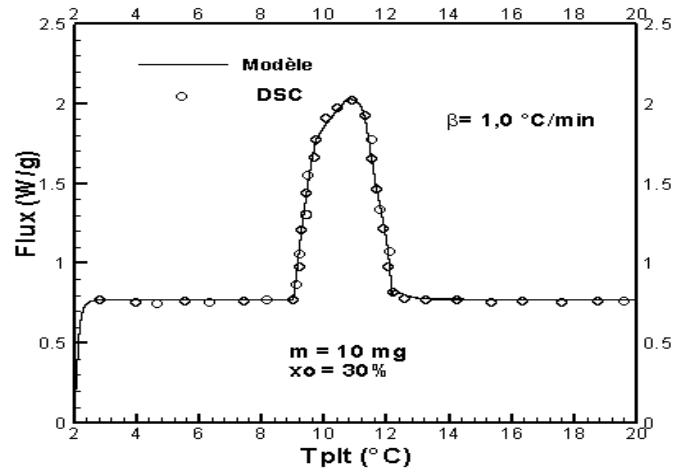


Figure 4 : Comparaison entre les thermogrammes issus du modèle et de l'expérience (DSC)

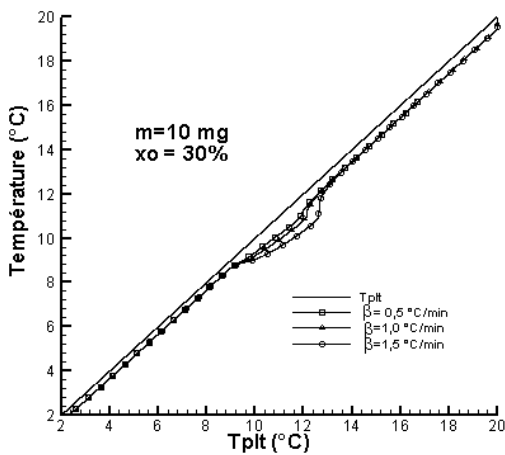


Figure 5 : gradient de température (calculé par le modèle) au centre de la cellule

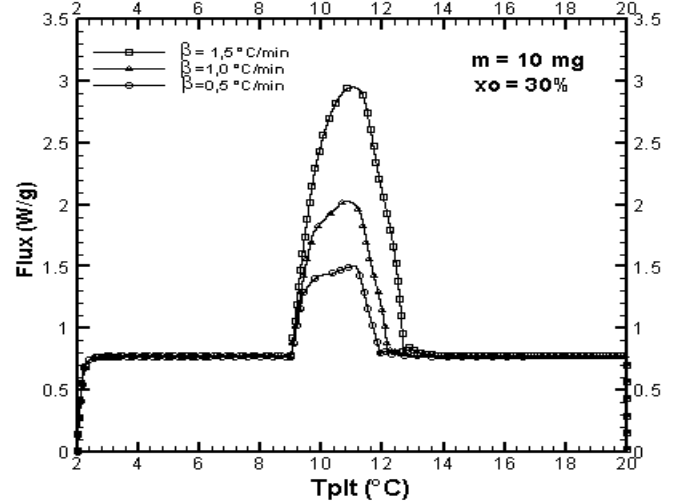


Figure 6 : Effet de la vitesse de réchauffement sur le thermogramme issu du modèle.

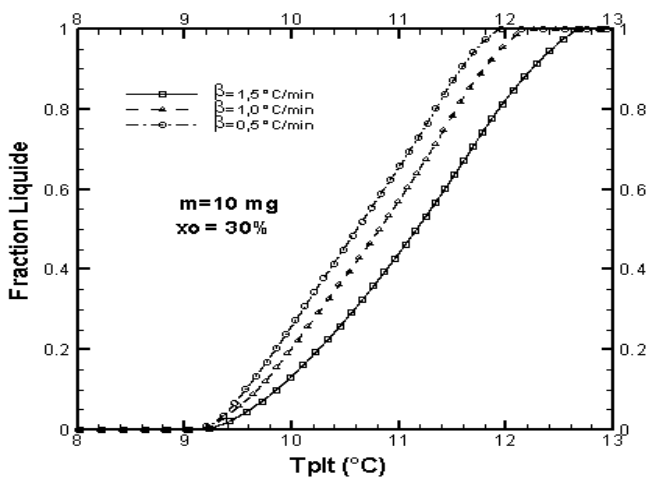


Figure 7 : Fraction liquide (calculée par le modèle) pour différentes vitesses de réchauffement

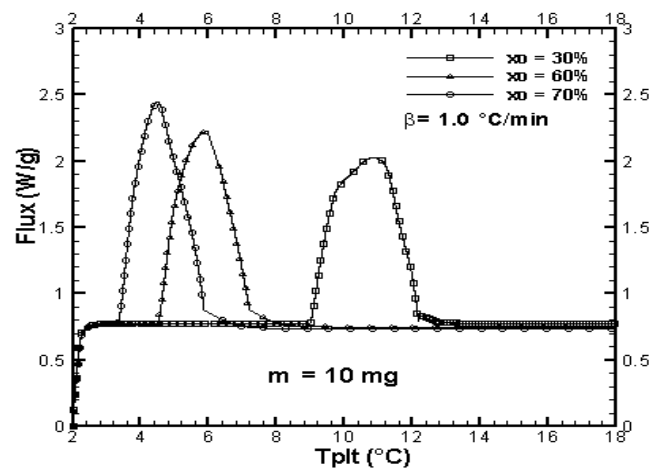


Figure 8 : Effet de la concentration  $x_0$  sur le thermogramme issu du modèle.