

Cristallisation en coulis de glace et d'hydrates

En dessous d'une certaine température, les fluides présentés dans le chapitre précédent, HYCOOL-25 et les solutions de TBAB, cristallisent pour former de la glace ou des hydrates de TBAB.

La température de cristallisation théorique d'un mélange est définie comme la température à partir de laquelle, en l'absence de sous-refroidissement, commencent à apparaître les premiers cristaux solides. Cette température de cristallisation dépend de la concentration de la solution utilisée.

Nous présentons dans ce chapitre les conditions de cristallisation des solutions HYCOOL et des solutions aqueuses de TBAB, puis une description des hydrates de TBAB formés.

1. Cristallisation de Hycool™

La température de cristallisation de la glace, dans une solution aqueuse de Formate de Potassium, dépend de la concentration de cette solution.

1.1. Conditions de Cristallisation

Les conditions de cristallisation des solutions de Formiate de Potassium ont été données par Melinder (1997). Le diagramme d'équilibre correspondant est représenté sur la Figure 2.2-1.

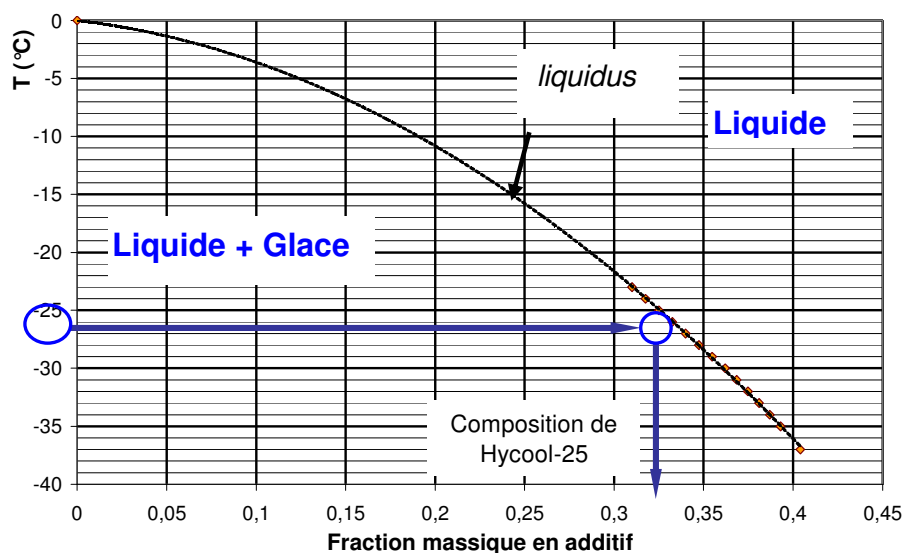


Figure 2.2-1 : Diagramme d'équilibre d'une solution aqueuse de Formiate de Potassium.

La courbe de *liquidus* permet de délimiter les domaines de stabilité de la phase liquide seule et du coulis. Elle fournit la valeur de la concentration en additif de la phase liquide en fonction de la température du coulis si celui-ci est à l'équilibre thermodynamique.

Hycool-25 est une solution de formiate de potassium dont la température de cristallisation commençante est de -25°C . Sa composition est alors fournie par le diagramme d'équilibre précédent (Figure 2.2-1).

La Figure 2.2-2 présente l'évolution de la température au cours du refroidissement d'une solution de Hycool-25. Dans un premier temps, la solution liquide se refroidit, jusqu'à atteindre la température de -25°C . A cette température, qui est la température de cristallisation, les premiers cristaux de glace apparaissent. Le refroidissement de la solution est alors ralenti, la cristallisation étant exothermique.

Le coulis s'enrichit ensuite progressivement en glace au fur et à mesure que sa température diminue.

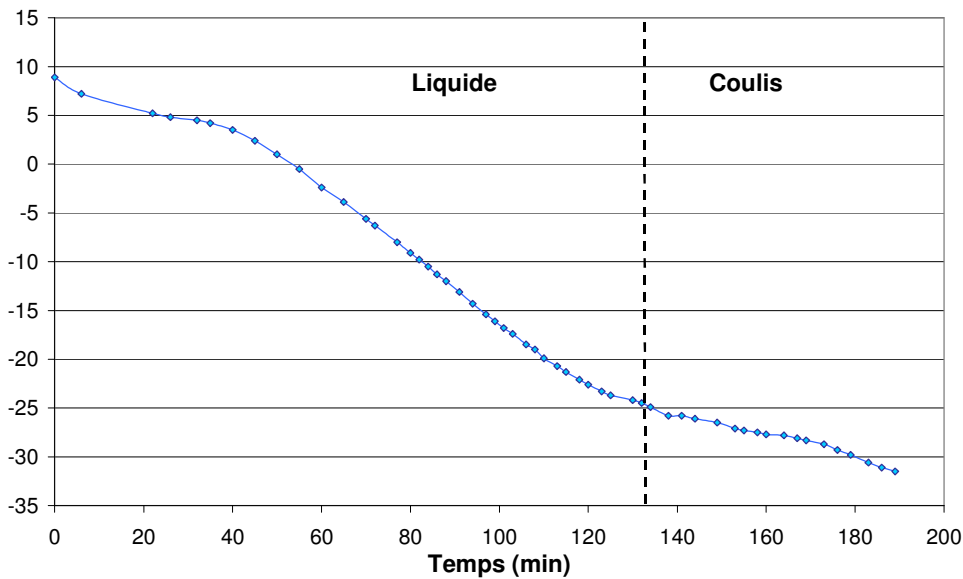


Figure 2.2-2 : Evolution de la température au cours de la cristallisation de Hycool-25

1.2. Fraction massique en glace

A partir du diagramme d'équilibre, on peut calculer la fraction massique en glace d'un coulis de HYCOOL en connaissant la température du mélange et la concentration de la solution initiale. Pour ce faire, il faut passer par un bilan de matière sur la quantité d'eau totale contenue dans les phases liquide et solide. En effet, au fur et à mesure que la glace cristallise, la solution se concentre en additif puisque seule l'eau est transférée vers la phase solide.

On obtient alors la loi des moments (Eq. 2.2- 1), qui permet d'exprimer la fraction massique en glace (x_g) en fonction de la fraction massique en additif des phases liquide (x_l), d'une part et de la phase solide (x_s) d'autre part. Puisque la phase solide est composée d'eau uniquement, $x_s=0$.

$$x_g = \frac{x_l - x_0}{x_0 - x_s} = \frac{x_l - x_0}{x_0} \quad \text{Eq. 2.2- 1}$$

La fraction volumique en glace est ainsi déduite de la fraction massique en glace s'il on connaît les masses volumiques respectives des phases liquide et solide (Eq. 2.2- 2).

$$\bar{\Phi} = \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \left(\frac{1-x_g}{x_g} \right) + 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2.2- 2}$$

La Figure 2.2-3 présente l'évolution des fractions massique et volumique en glace d'un coulis de glace obtenu à partir de Hycool-25 en fonction de sa température (Melinder, 2003).

A partir des observations réalisées sur les installations fonctionnant avec des coulis de glace dans le domaine de la réfrigération, on considère qu'il faut produire un coulis de fraction volumique en glace de l'ordre 20%. D'après cette Figure 2.2-3, on constate que l'on peut fournir un coulis de glace avec une telle concentration si l'on se place à une température proche de -35°C . Cette température de fonctionnement est adaptée à l'application de congélation qui a pour objectif de maintenir des produits alimentaires à des températures voisines de -18°C . Ceci justifie alors le fait que l'on utilise Hycool-25.

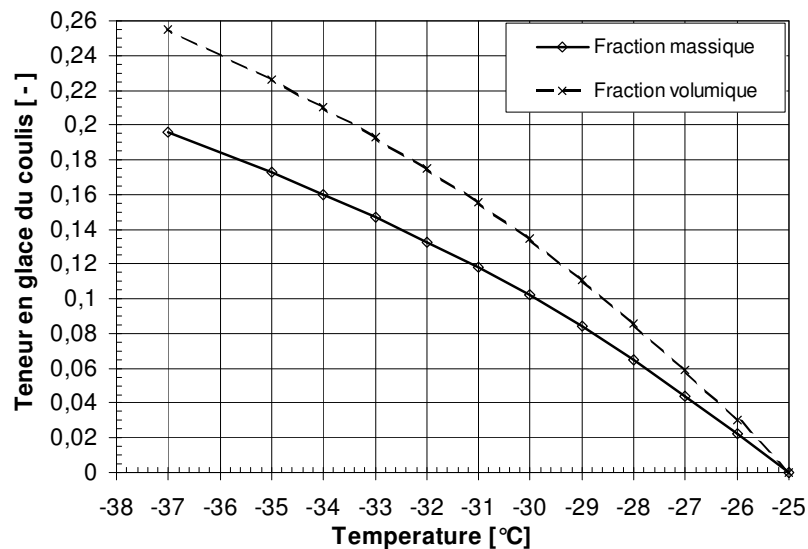


Figure 2.2-3 : Fraction massique en glace d'un coulis de HYCOOL en fonction de sa température

1.3. Masse volumique des coulis de glace

La masse volumique des coulis de glace dépend :

- de la température (θ) ;
- de la masse volumique de la solution liquide (ρ_l) ;

Celle-ci est fournie dans le chapitre précédent.

- de la fraction massique ou volumique en glace (x_g ou Φ) ;

Elles sont connues si le coulis est à l'équilibre thermodynamique, à partir de la mesure de température, grâce à la loi des moments décrite précédemment.

- de la masse volumique de la glace (ρ_s).

Celle-ci s'exprime en fonction de la température sous la forme suivante donnée par l'Eq. 2.2-3.

$$\rho_g(\theta) = 917(1 + 1,73 \cdot 10^{-4} \theta) \quad \theta \in [-30; 0] \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{Eq. 2.2-3}$$

La masse volumique du coulis de glace s'exprime alors en fonction de la fraction massique en glace x_g sous la forme de l'équation 2.2-4 ; et en fonction de la fraction volumique en glace Φ sous la forme de l'équation 2.2-5.

$$\rho_{coulis} = \frac{\rho_l \rho_g}{\rho_g(1 - x_g) + x_g \rho_l} \quad \text{Eq. 2.2-4}$$

$$\rho_{coulis} = \Phi \rho_g + (1 - \Phi) \rho_l \quad \text{Eq. 2.2-5}$$

2. Cristallisation des solutions aqueuses de TBAB

Les solutions de TBAB cristallisent aussi en dessous de températures dépendant de leur concentration initiale. Les cristaux formés sont, cette fois, composés d'eau et de TBAB.

2.1. Conditions de cristallisation sous forme d'hydrates

Dans un premier temps, le diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB. Celui-ci permet de représenter leur domaine de stabilité thermodynamique.

2.1.1 Dispositif et protocole expérimentaux

La solution aqueuse de TBAB est contenue dans un bécher double enveloppe en borosilicate de contenance 2000 mL. Dans cette double enveloppe circule un fluide cryogénique issu d'un cryostat MGW Lauda RMS, conçu pour le domaine de température : $-15^\circ\text{C} / +100^\circ\text{C}$. La solution de TBAB est continuellement agitée (400 tr/min) par un agitateur mécanique vertical métallique. La température de la solution est mesurée à l'aide d'une sonde Pt 100 de précision $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Un chronomètre permet de suivre l'évolution de la température au cours du temps. Un LASER est utilisé pour une meilleure observation de la présence ou non de particules en suspension dans la solution. La Figure 2.2-4 présente un schéma de l'installation expérimentale.

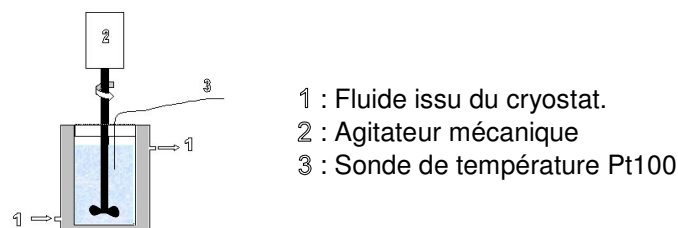


Figure 2.2-4 : Schéma du dispositif expérimental

Le protocole expérimental consiste, dans un premier temps, à former des hydrates par refroidissement de la solution, puis à les dissocier par un réchauffement progressif. Les températures de consigne et de la solution sont relevées au cours du temps. Cette manipulation est répétée pour des solutions de fractions massiques en TBAB comprises entre 5% et 50%.

La formation des hydrates de TBAB est mise en évidence par un saut de température (Figure 2.2-6), mais elle est également facilement observable à l'œil nu, le coulis étant de couleur blanche et complètement opaque. Le LASER ne traverse alors plus la solution. La Figure 2.2-5 est une photographie d'un béccher contenant un coulis d'hydrates de TBAB.



Figure 2.2-5 : Aspect d'un coulis d'hydrates de TBAB

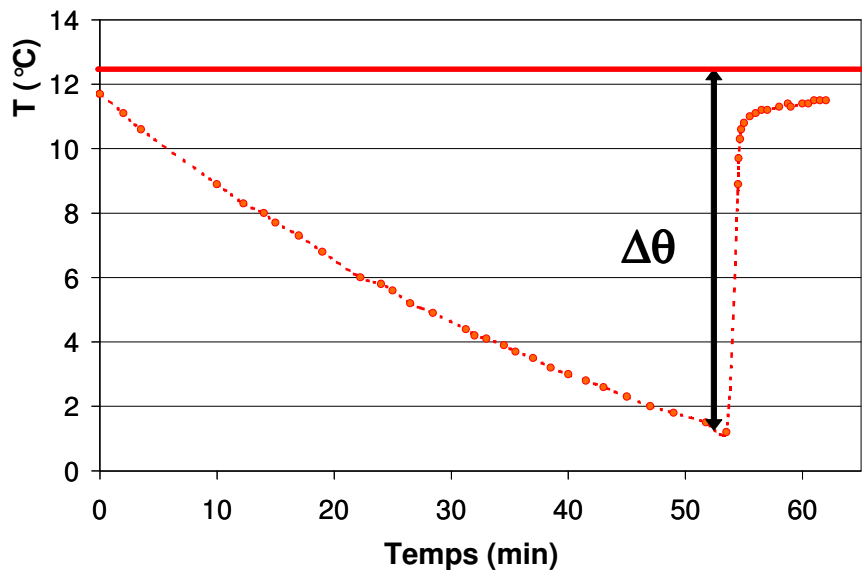


Figure 2.2-6 : Evolution de la température de la solution ($x_0 = 0,35$, $\theta_f = 12,3^\circ\text{C}$) jusqu'à la cristallisation des hydrates de TBAB ($t = 75$ min)

Une fois les hydrates formés, la solution est réchauffée jusqu'à leur totale dissociation. La température de fusion est alors la température à laquelle le dernier cristal d'hydrate présent en solution se dissocie. La Figure 2.2-7 présente l'évolution de la température dans la solution lorsque celle-ci est progressivement réchauffée. Deux régions distinctes peuvent être identifiées sur cette courbe :

- Dans un premier temps, le coulis se réchauffe très lentement ; l'énergie thermique fournie à la solution est consommée non seulement pour élever la température du mélange (chaleur sensible), mais aussi pour dissocier une partie des cristaux (chaleur

latente de dissociation). L'énergie de dissociation étant très importante, une grande quantité d'énergie est nécessaire pour dissocier complètement les hydrates.

- Dans un deuxième temps, lorsque tous les cristaux ont disparu, toute l'énergie transmise à la solution permet de réchauffer la solution liquide. La température augmente alors très rapidement. Le point de changement de pente entre ces zones permet de déterminer la température de fusion du coulis.

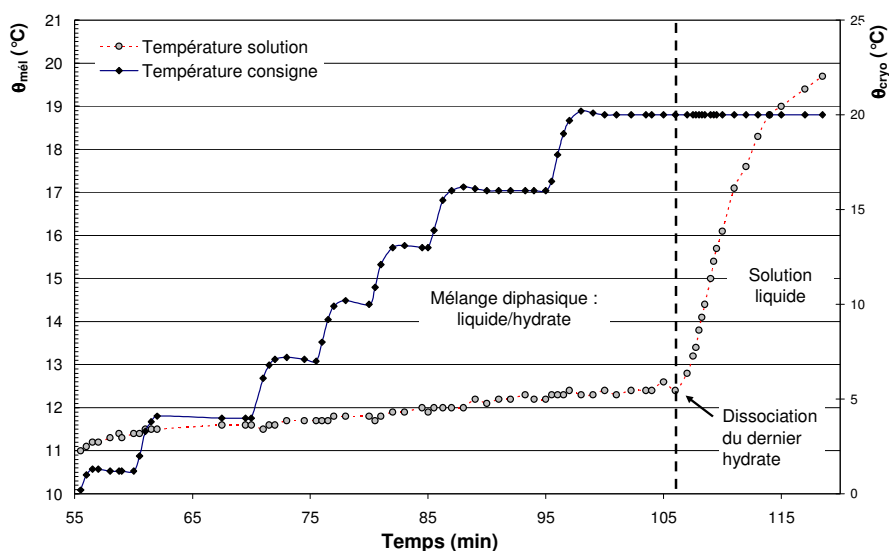


Figure 2.2-7 : Evolution de la température de la solution au cours de la dissociation des hydrates ($x_0 = 0,35$)

2.1.2 Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB

En répétant ce protocole expérimental avec différentes valeurs de concentrations en TBAB, on obtient le diagramme de phase des hydrates de TBAB, qui détermine les conditions de formation de ces hydrates à pression atmosphérique en fonction de la concentration de la solution initiale. Celui-ci est présenté sur la Figure 2.2-8. Nous présentons également sur la Figure 2.2-9 le diagramme d'équilibre publié par Oyama et Shimada (2005). Nos résultats expérimentaux sont pratiquement confondus, sauf en ce qui concerne la valeur du maximum de température, situé à 12,4°C et très plat dans notre cas, tandis que la maximum de température se situe à 12°C pour Oyama *et al.*, et qu'il est plus prononcé.

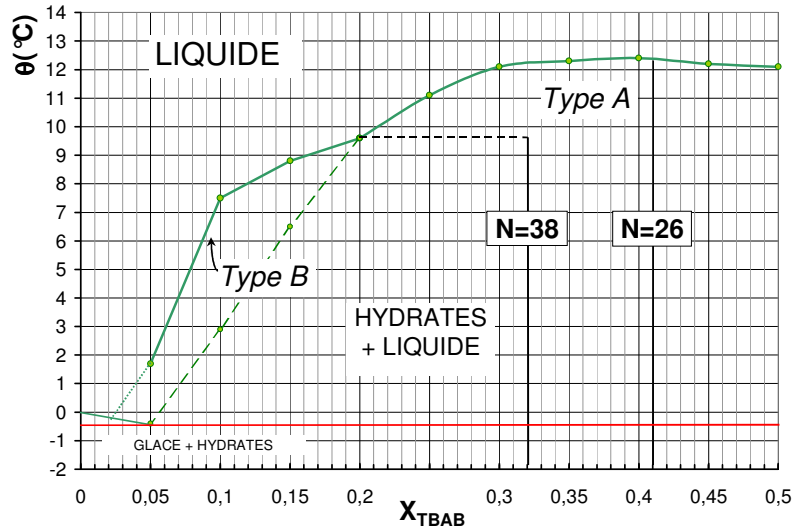


Figure 2.2-8 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB obtenu expérimentalement

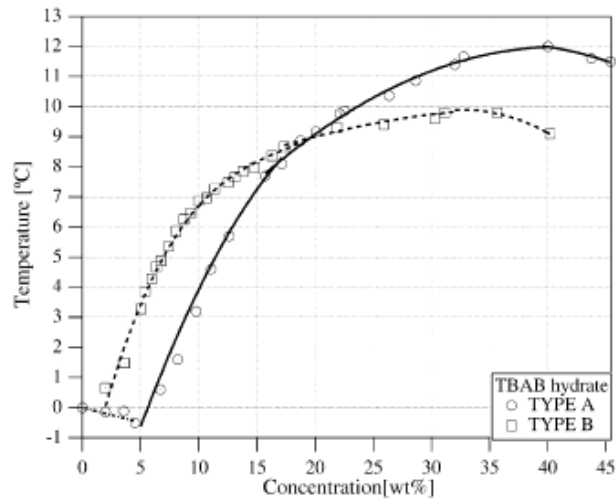


Figure 2.2-9 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB publié par Oyama et al. 2005

Le Tableau 2.2-1 fournit les températures de dissociation mesurées en fonction de la concentration de la solution initiale qui ont permis de tracer le diagramme présenté ci-dessus.

	X_{TBAB}	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
T_{fusion}	Hydrate A	12,1	12,2	12,4	12,3	12,1	11,1	9,6	6,5	2,9	-0,4
[°C]	Hydrate B							9,6	8,8	7,5	1,7

Tableau 2.2-1 : Températures de dissociation mesurées pour les hydrates de TBAB

Ce diagramme met en évidence l'existence de deux enveloppes de phases qui pourraient recouvrir deux types d'hydrates de TBAB qui diffèrent par leur composition, et que nous dénommons A et B.

La courbe d'équilibre de l'hydrate de type A est prolongée avec une ligne discontinue pour des fractions massiques en TBAB inférieures à 20%. En effet, ce domaine de concentration et température correspond au domaine de stabilité des hydrates de type B. Il est cependant possible d'observer des hydrates de type A, qui sont alors dans un état métastable. Ces aspects sont développés ci-après.

La courbe d'équilibre de l'hydrate de type A est prolongée avec une ligne discontinue pour des fractions massiques en TBAB inférieures à 20%. En effet, ce domaine de concentration et température correspond au domaine de stabilité des hydrates de type B. Il est cependant possible d'observer des hydrates de type A, qui sont alors dans un état métastable. Ces aspects sont développés ci-après.

2.1.3 Aspects Cinétiques

Comme nous l'avons vu sur les Figure 2.2-6 et Figure 2.2-7, la cristallisation et la dissociation des hydrates de TBAB n'ont pas lieu à la même température. pour le cas de la solution de TBAB 20% présenté sur ces figures, la cristallisation commence lorsque la température atteint $-0,9^{\circ}\text{C}$, alors que le dernier cristal d'hydrate disparaît à une température de $9,6^{\circ}\text{C}$. Ceci met en évidence les phénomènes de cinétique qui interviennent lors de la cristallisation des hydrates de TBAB, et justifie de considérer non pas la température cristallisation commençante, mais la température de dissociation du dernier hydrate pour le tracé du diagramme d'équilibre.

Les hydrates de type A et de type B présentent tous deux des retards à la cristallisation (Figure 2.2-10).

Lorsque l'on refroidit la solution de TBAB, et que sa température atteint la température d'équilibre thermodynamique de la solution liquide avec l'hydrate de TBAB, les premiers cristaux n'apparaissent pas instantanément, mais la solution entre dans un état métastable. Avant de commencer à cristalliser, cette solution peut alors être refroidie de plusieurs degrés. Le délai entre le moment où la solution est à la température d'équilibre thermodynamique liquide/solide et le moment où les premiers cristaux apparaissent est appelé « *temps d'induction* ».

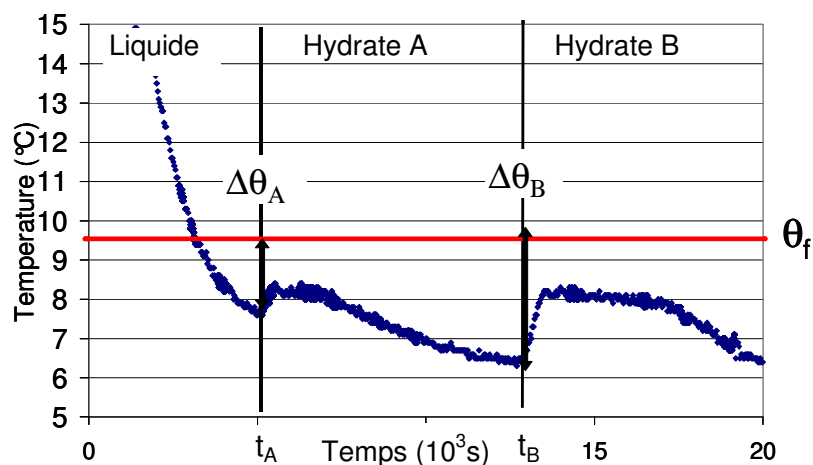


Figure 2.2-10 : Phénomène de sursaturation. $(t_A - t_0)$, $(t_B - t_0)$: temps d'induction ($x_0 = 0,20$)

Ce temps d'induction est souvent aléatoire. Il s'interprète comme le temps nécessaire pour que se forme dans la solution un cluster - ou arrangement moléculaire - de taille suffisante pour initier la cristallisation. Il s'agit alors de *germination homogène*.

Les impuretés présentes dans la solution, ou bien la rugosité des surfaces du récipient, peuvent ainsi jouer un rôle favorable pour la germination. On parle alors de *germination hétérogène*.

Le temps d'induction est dépendant des conditions expérimentales et, d'après les données précédentes, est d'autant plus long que :

- le volume de l'échantillon est petit ;
- la solution est peu agitée ;
- la solution comporte peu d'impuretés ;
- les surfaces du récipient sont lisses et propres ;
- la vitesse de refroidissement est faible ;
- l'écart de température entre les parois du récipient et la solution est faible.

Ce phénomène est à minimiser dans le cas d'un procédé industriel dans la mesure où il induit d'abaisser la température du fluide frigorigène de la boucle primaire à une température nettement inférieure pour refroidir la solution liquide de TBAB en dessous de sa température de cristallisation théorique. L'ensemencement est une des techniques employées pour réduire le temps d'induction.

Enfin, un aspect intéressant concernant les hydrates est le phénomène de « *mémoire de la solution* » en fonction de son histoire. En effet, il a souvent été observé que le temps d'induction nécessaire pour la première cristallisation de la solution est très supérieur à celui d'une seconde cristallisation. Ce phénomène est plutôt avantageux pour le procédé industriel envisagé.

2.2. Description des cristaux d'hydrates de TBAB

Davidson (cité par Francks, 1973) a fourni le premier une description des hydrates d'ammonium quaternaire dont fait partie le TBAB. Cette étude est basée sur des résultats de diffraction par rayons X.

La structure de cet hydrate est proche de celle de la structure hexagonale idéale. Elle est cependant déformée pour s'adapter à la présence d'une grosse molécule telle que $C_{16}H_{36}NBr$. Il s'agit d'un semi-clathrate, ce qui signifie que la molécule de TBAB est située au centre de quatre cavités. Les anions (F^- , Br^-) et cations (N^+) prennent place en des sites occupés par des molécules d'eau dans des structures classiques. Certaines liaisons hydrogène sont alors manquantes, et la géométrie des cavités en est modifiée. La Figure 2.2-11 présente à gauche la structure hexagonale classique, et à droite la structure du semi-clathrate de TBAF. La structure obtenue avec TBAB est identique.

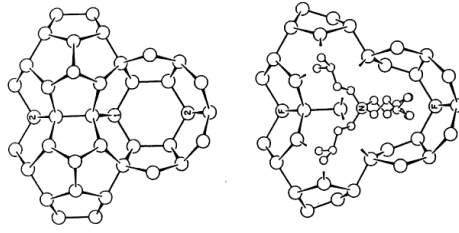


Figure 2.2-11 : Structure d'un hydrate de TBAB déterminée par analyse rayons X : semi-clathrate. (Francks, 1973).

A l'aide de la diffraction des rayons X, Shimada *et al.* (2005) ont récemment publié une structure d'hydrate de TBAB dont le nombre d'hydratation est de 38. La maille élémentaire de cette structure est représentée sur la Figure 2.2-12. Cette maille comporte 76 molécules d'eau et 2 molécules de TBAB. Encore une fois, il s'agit d'un semi-clathrate dans la mesure où les anions et cations occupent des sites réservés à des molécules d'eau dans une structure classique. Des liaisons hydrogène sont donc supprimées (représentées en pointillés sur la Figure 2.2-12) et chaque molécule de TBAB est située au centre de quatre cavités : deux tétrakaïdecaèdres, et deux pentakaïdecaèdres.

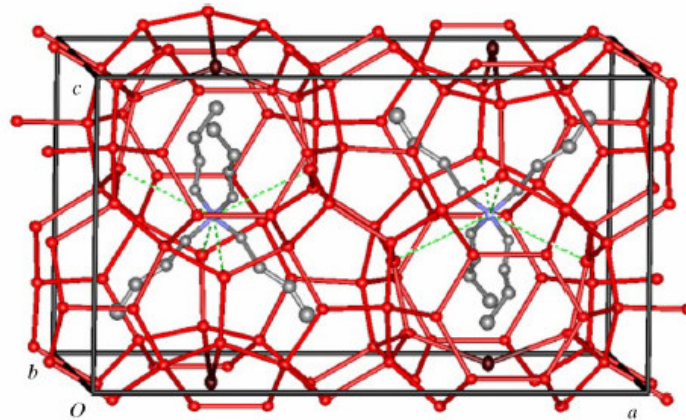


Figure 2.2-12 : Structure de l'hydrate de type B obtenue par analyse rayons X, $N=38$ – (Shimada 2005)

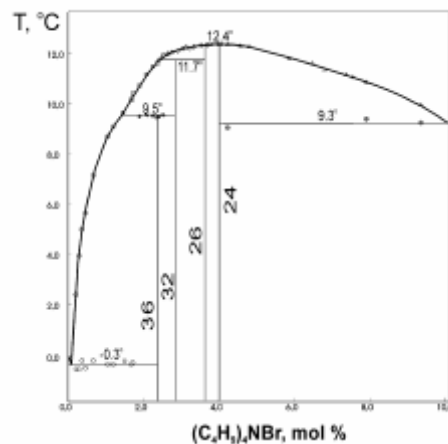


Figure 2.2- 13: Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB publié par Lipkowski *et al.* (2002)

L'importance relative des différences de résultats obtenus selon les auteurs est à souligner, puisque, alors que Shimada *et al.* ne détectent que deux structures différentes d'hydrates de TBAB, Lipkowski *et al.*, en représentent quatre dans le domaine de concentration [0-4,0] %mol. Les chiffres indiqués sur la figure 1.a correspondent aux nombres d'hydratation des structures cristallines.

On définit le nombre d'hydratation (N) d'un hydrate comme le nombre de molécules d'eau impliquées dans la structure cristalline par molécule de TBAB. L'enveloppe de phase semble donc englober plusieurs types de structures qu'il est très difficile de différencier. L'hydrate dénommé A peut aussi bien avoir un nombre d'hydratation $N=24$ ou $N=26$ (Lipkowski *et al.* 2002). L'hydrate dénommé B peut recouvrir des nombres d'hydratation $N=32,36$ (Lipkowski *et al.*, 2002) ou bien $N=38$.

Il faut souligner que les nombres d'hydratation de Lipkowski *et al.* (2002) ne sont pas déterminés par diffraction R_x , mais à partir de bilans massiques et du suivi d'un traceur chimique restant dans la phase liquide. Ses résultats sont donc, a priori, moins précis.

D'autre part, alors, qu'un accord est trouvé sur la composition du point congruent, sa température de changement de phase est, selon les cas, estimée à 12°C ou 12,4°C. Cette différence peut être liée à la méthode expérimentale utilisée. En effet, alors que Lipkowski *et al.* utilisent une méthode d'analyse thermique différentielle, Shimada *et al.* ont eu recours à une mesure de température de dissociation.

Nous retiendrons donc les valeurs de nombres d'hydratation $N=26$ pour l'hydrate de type A, et $N=38$ pour l'hydrate de type B.

Utilisation des diagrammes d'équilibre

La fraction massique en TBAB de l'hydrate, notée x_N , dépend du type d'hydrate considéré. Elle est calculée à partir du nombre d'hydratation et des masses molaires du TBAB et de l'eau grâce à l'Eq.2.2-5. Les valeurs correspondant à chaque hydrate sont données dans le Tableau 2.2-2.

Type d'hydrate de TBAB	A	B
Nombre d'hydratation (N)	26	38
Fraction massique en TBAB dans l'hydrate (x_N)	0,41	0,32

Tableau 2.2-2 : Composition des hydrates de TBAB

$$x_N = \frac{M_{TBAB}}{M_{TBAB} + NM_{H_2O}} \quad \text{Eq. 2.2-6}$$

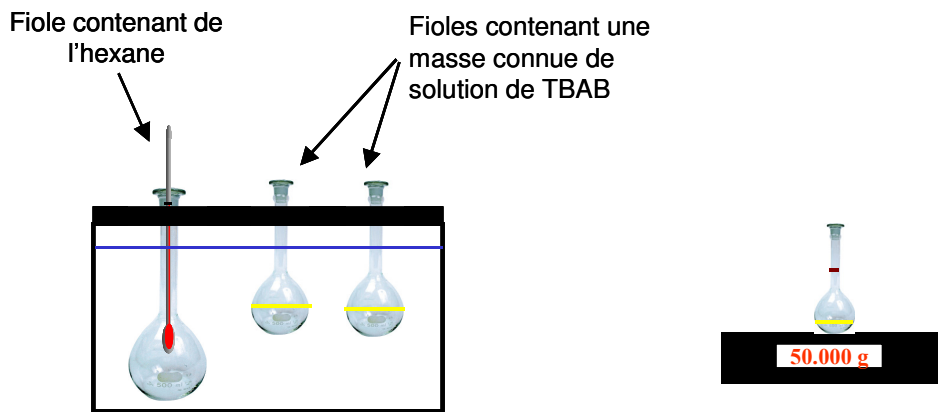
2.3. Masse volumique des hydrates de TBAB

Figure 2.2-14 : Protocole expérimental de détermination de la masse volumique des hydrates de TBAB

Pour déterminer la masse volumique des hydrates de TBAB, la méthode proposée ici consiste à faire cristalliser complètement une quantité connue de solution de TBAB, de concentration initiale connue, dans une fiole jaugée. Lorsque cette solution est entièrement solide, on ajoute de l'hexane, non-miscible à l'eau, de même température que le solide, (de façon à ne pas dissocier les hydrates) jusqu'à ce que le volume total (solide + hexane) soit de 50 ml. On pèse alors la quantité d'hexane ajoutée. Connaissant sa température, on en déduit sa masse volumique et, par conséquent, le volume qu'il occupe. Le volume occupé par le solide est alors le volume complémentaire. Puisque l'on connaît la masse initiale de solution placée dans la fiole, on en déduit la masse volumique du solide.

La Figure 2.2-15 représente l'évolution de la masse volumique de l'hexane en fonction de la température. L'expression correspondante est donnée par Eq. 2.2-7, où M_{hexane} représente la masse molaire de l'hexane ($M_{hexane} = 86,18 \text{ g.mol}^{-1}$), et T la température exprimée en Kelvin.

Cette relation empirique est issue d'une compilation de données expérimentales réalisée par Daubert *et al.* (1994).

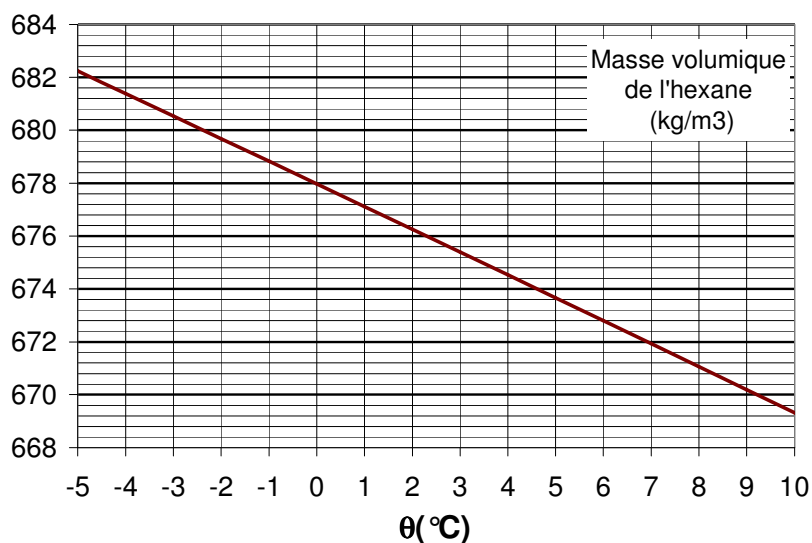


Figure 2.2-15 : Masse volumique de l'hexane liquide en fonction de sa température

$$\rho_{\text{hexane}} = M_{\text{hexane}} A / B \left[1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right]$$

avec $A = 0,70824$ $C = 507,60$ Eq. 2.2-7
 $B = 0,26411$ $D = 0,27537$

□ Cas des hydrates de type A

La masse volumique des hydrates de type A peut être déterminée à partir d'une solution de fraction massique initiale de 41% en TBAB. En effet, à cette concentration, on se place sur le point congruent du diagramme d'équilibre, puisque les hydrates ont même composition que la solution liquide. La solution peut alors cristalliser entièrement sous forme d'hydrates de type A. Le volume de solide mesuré par différence est alors directement le volume des hydrates de type A. Le Tableau 2.2-3 fournit les résultats obtenus.

Fraction massique initiale de la solution de TBAB	Masse échantillon (g)	Masse Hexane (g)	Température (°C)	Volume hexane (mL)	Volume échantillon (mL)	Masse volumique Hydrate A (kg/m ³)
0,41	9,825	27,557	+ 4,4	40,9	9,10	1080
0,41	11,555	26,637	+1,0	39,4	10,65	1080

Tableau 2.2-3 : Détermination de la masse volumique de l'hydrate de type A.

□ Cas des hydrates de type B

Pour déterminer la masse volumique de l'hydrate de type B, il faut se placer à une concentration et une température telles que cet hydrate apparaisse. On réalise alors les hypothèses suivantes :

H1 : Lorsque l'hydrate de type B apparaît, tout l'hydrate de type A, qui est dans un domaine de métastabilité, disparaît. Ainsi, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, seuls les hydrates de type B et la glace peuvent être présents dans le solide obtenu.

H2 : Les proportions glace / Hydrate B dans le solide dépendent de la concentration initiale de la solution. Un bilan matière sur le TBAB permet d'exprimer la fraction massique en glace dans le solide (x_g) en fonction de la fraction massique en TBAB initiale (x_0) et de la fraction massique en TBAB dans l'hydrate de nombre d'hydratation N (x_N).

Fraction massique initiale de la solution de TBAB (x_0)	Masse échantillon (g)	Masse hexane (g)	Température (°C)	Volume échantillon (mL)	Fraction massique en glace dans le solide (x_g)	Masse volumique solide total (kg/m ³)	Masse volumique Hydrate B (kg/m ³)
0,20	10,852	26,486	+ 2,3	10,82	0,39	1003	1070
0,32	13,202	25,470	+ 1,0	12,38	0,00	1067	1070

Tableau 2.2-4 : Détermination de la masse volumique de l'hydrate de type B.

Remarque : L'hexane qui est maintenu à la même température, négative, que les solutions de TBAB pendant toute la durée de cristallisation, se réchauffe rapidement lorsque la fiole est

sortie du bain thermostaté. Ceci explique que la température de l'hexane, mesurée lorsque le volume est ajusté dans la fiole jaugée, soit positive.

Des mesures ont été réalisées avec deux solutions aqueuses de TBAB de concentrations initiales différentes ($x_0=0,20$ et $x_0=0,32$). Dans le premier cas, on obtient un solide composé de glace et d'hydrates de TBAB de type B. Dans le second, seul l'hydrate de TBAB de type B cristallise puisque nous nous sommes dans les conditions stoechiométriques. Les masses volumiques obtenues avec les deux solutions dans les deux cas sont très proches. Ceci conforte les différentes hypothèses réalisées au préalable.

2.4. Masse volumique des coulis d'hydrates de TBAB

Comme pour les coulis de glace, lorsque l'on connaît la masse volumique des hydrates de TBAB ainsi que la masse volumique des solutions liquides de TBAB en fonction de la température et de la concentration, il est aisé de calculer la masse volumique du coulis d'hydrates en fonction de la température.

La loi des moments, qui permet de calculer la fraction massique en hydrates de TBAB s'écrit en fonction des fractions massiques en TBAB de la solution initiale (x_0), et des phases liquide (x_l) et hydrate (x_N) (Eq. 2.2-8). La fraction volumique (Φ) en hydrate est alors déterminée à l'aide de la relation Eq. 2.2-9.

$$x_H = \frac{x_0 - x_l}{x_N - x_l} \quad \text{Eq. 2.2-8}$$

$$\Phi = \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \left(\frac{1 - x_g}{x_g} \right) + 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2.2-9}$$

Les équations Eq. 2.2-10 et Eq. 2.2-11 expriment la masse volumique des coulis d'hydrates en fonction des fractions massique ou volumique en hydrate.

$$\rho_{coulis} = \frac{\rho_l \rho_H}{\rho_H(1-x_H) + x_H \rho_l} \quad \text{Eq. 2.2-10}$$

$$\rho_{coulis} = \Phi \rho_H + (1 - \Phi) \rho_l \quad \text{Eq. 2.2-11}$$

3. Propriétés énergétiques

L'énergie mise en jeu par le changement de phase solide/liquide joue un rôle déterminant sur la performance du procédé industriel visé.

Les propriétés thermo-physiques de la glace sont largement disponibles, tabulées et corrélées. En ce qui concerne celles des hydrates de TBAB, par contre, les seules références que nous ayons jusqu'à présent sont un rapport technique de la société NKK (Obata, 2003) ainsi qu'une publication de Oyama *et al.* (2005).

Les valeurs publiées sont présentées dans le Tableau 2.2-5, et comparées à celles de la glace.

Propriétés	Valeurs mesurées		Glace
	Hydrate de Type A	Hydrate de Type B	
Masse volumique (kg/L)	1,08	1,03	0,92
Capacité thermique (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2,22	-	2,06
Enthalpie de fusion (kJ.kg ⁻¹)	193 ^a 193,2 ±8,5 ^b	205 ^a 199,6 ±5,3 ^b	333
Conductivité thermique (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	-	-	2,1

^a : Obata *et al.* 2003

^b : Oyama *et al.* 2005

Tableau 2.2-5 : Propriétés thermophysiques de la glace et des hydrates de TBAB

On peut alors remarquer que, même si elle est relativement importante, l'enthalpie de dissociation des hydrates de TBAB vaut environ 2/3 de celle de la glace. On peut donc s'attendre à ce que les performances énergétiques d'un système de production de froid fonctionnant avec des hydrates de TBAB soient inférieures à celles des installations utilisant des coulis de glace.

Les enthalpies de dissociation des hydrates de TBAB en font cependant des matériaux à changement de phase intéressants d'un point de vue énergétique. De plus, la proximité des enthalpies de dissociation des deux types d'hydrates facilite le dimensionnement des installations de production de froid. En effet, l'apparition de l'un ou l'autre des hydrates a *a priori* peu d'importance sur l'énergie frigorifique disponible.

