



Valorisation énergétique des hydrates : Application à la réfrigération

Anthony Delahaye

► To cite this version:

Anthony Delahaye. Valorisation énergétique des hydrates : Application à la réfrigération. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Sorbonne Universités, 2013. tel-03286925

HAL Id: tel-03286925

<https://hal.inrae.fr/tel-03286925>

Submitted on 15 Jul 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches
—
Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

Soutenance à Irstea d'Antony, le 27 mars 2013

Valorisation énergétique des hydrates : Application à la réfrigération

Par

Anthony Delahaye

(Irstea)

Membres du jury : Daniel Broseta (Rapporteur, Pr. Univ. Pau)
Bertrand Chazallon (Rapporteur, Pr. Univ. Lille 1)
Lounès Tadrist (Rapporteur, Pr. Univ. Marseille)
Farzaneh Arefi-Khonsari (Pr. Univ. Paris 6)
Didier Dalmazzone (Pr. ENSTA-ParisTech)
Laurence Fournaison (DR HDR Irstea)

Résumé

Mes travaux de recherche au sein d'Irstea visent à étudier les hydrates de gaz dans le but de réduire l'impact énergétique et environnemental des systèmes frigorifiques. Ces cristaux, formés d'eau et de gaz, présentent une chaleur latente de fusion élevée. Ils peuvent donc être utilisés pour le stockage de froid et permettre d'optimiser le dimensionnement, la flexibilité et le rendement des installations. En les dispersant en phase liquide, il est également possible de former des coulis d'hydrates capables de transporter leurs réserves de froid dans des systèmes de réfrigération secondaire destinés à limiter l'usage de gaz frigorigènes à effet de serre.

Deux approches ont guidé cette étude de valorisation énergétique des hydrates : l'utilisation d'hydrates comme matériaux de stockage (approche thermodynamique) et la mise en œuvre des coulis d'hydrates pour la distribution de froid (approche rhéologique). Ces travaux ont donné lieu à une production scientifique comptant dix-huit publications et une quarantaine de communications. Ma participation à l'encadrement de thèses et de post-doctorats a largement contribué au développement de ces thématiques, soutenues par le financement de projets collaboratifs pour la plupart en coordination.

Concernant l'approche thermodynamique, nos études calorimétriques ont montré que les hydrates de CO₂ présentent une chaleur latente de fusion élevée (501 kJ.kg_{eau}⁻¹) et des conditions d'équilibre ajustables ($T > 273$ K, $P > 1,4$ MPa). Néanmoins, afin de réduire leurs pressions d'équilibre et ainsi améliorer la viabilité économique du procédé, différents additifs thermodynamiques (tétrahydrofurane, sels d'alkyl-onium) ont été utilisés pour former des hydrates mixtes avec le CO₂, entraînant une diminution de pression de l'ordre de 80 % par rapport à l'hydrate simple de CO₂ tout en conservant une bonne enthalpie de dissociation, supérieure à 330 kJ.kg_{eau}⁻¹. Les hydrates simples/mixtes présentent ainsi un potentiel d'application important pour le stockage de froid à des températures adaptées pour différents procédés frigorifiques (process, ambiance...). Nos résultats ont également confirmé l'intérêt d'utiliser ces structures pour des applications de traitement gazeux (captage, stockage de gaz naturel/CO₂...).

Par ailleurs, les propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates jouent un rôle essentiel sur les énergies de pompage mises en jeu, mais aussi sur les coefficients d'échanges thermiques des fluides, c'est-à-dire sur leur capacité à transférer l'énergie. L'approche rhéologique a consisté à étudier différents coulis d'hydrates (CO₂, sel) dans deux dispositifs basés sur le principe du viscosimètre capillaire (boucles de circulation avec ou sans réacteur agité). Les modèles rhéologiques développés ont montré qu'au-delà de 10 % de cristaux en solution, les coulis d'hydrates étudiés présentent un comportement rhéofluidifiant quel que soit le dispositif. En présence de certains surfactants, leur comportement peut toutefois devenir Newtonien. Par ailleurs, la viscosité apparente et la contrainte seuil des coulis d'hydrates de CO₂ diminue de manière importante lorsque ces derniers sont formés en réacteur agité. Ainsi, l'ensemble des travaux a permis de contribuer à la définition de coulis d'hydrates possédant des conditions d'écoulement adaptées aux applications de réfrigération secondaire.

Les perspectives envisagées visent à compléter ces travaux en les orientant selon les trois axes suivants : l'étude de nouveaux hydrates mixtes ; l'intensification des transferts dans les procédés de formation/dissociation d'hydrates ; l'intégration des hydrates dans les systèmes frigorifiques associée à une évaluation énergétique et environnementale. Un quatrième volet concerne à moyen terme l'ouverture du sujet à d'autres domaines applicatifs, dans le but de caractériser non seulement le niveau de maturité de différentes technologies à base d'hydrates mais aussi le potentiel d'utilisation des hydrates dans des domaines non encore explorés.

Abstract

My research at Irstea aims at studying gas hydrates in order to reduce energy and environmental impact of refrigeration systems. These crystals, formed from water and gas, have a high latent heat of melting. They can thus be used for cold storage in order to optimize design, flexibility and efficiency of facilities. By dispersing hydrates in liquid phase, it is also possible to form hydrate slurries capable of carrying their cold reserves in secondary refrigeration systems dedicated to limit the use of greenhouse gas refrigerant.

Two approaches have directed this work on the use of hydrate energy: the study of hydrates as storage materials (thermodynamic approach) and the implementation of hydrate slurries for cold distribution (rheological approach). This work has resulted in scientific production of eighteen publications and forty communications. My participation in the supervision of PhD thesis and postdoctoral positions has greatly contributed to the development of these themes, supported by the funding of collaborative projects mostly in coordination.

Concerning the thermodynamic approach, our calorimetric studies have shown that CO₂ hydrates have a high latent heat of melting (501 kJ.kg_{water}⁻¹) and adjustable equilibrium conditions ($T > 273$ K, $P > 1.4$ MPa). However, in order to reduce their equilibrium pressures and improve the economic viability of the process, various thermodynamic additives (tetrahydrofuran, alkyl-onium salts) were used to form mixed hydrates with CO₂, resulting in a decrease of pressure of about 80 % compared to single CO₂ hydrate while maintaining good dissociation enthalpy, above 330 kJ.kg_{water}⁻¹. Consequently, single/mixed hydrates have potential applications for cold storage at temperatures appropriate for different cooling procedure (process, air-conditioning...). Our results also confirmed the advantage of using these structures for gas treatment applications (natural gas/CO₂ capture, storage...).

In addition, the rheological properties of hydrate slurries have a strong influence on pumping energy, but also on heat exchange coefficients, i.e. the ability of hydrate slurry to transfer energy. The rheological approach consisted in studying various hydrate slurries (CO₂, salt) in two devices based on the capillary viscometer principle (circulation loops with or without stirred reactor). Rheological models showed that over 10 % of crystals in solution, hydrate slurries have a shear thinning behaviour regardless of the device. In the presence of some surfactants, however, their behaviour may become Newtonian. Moreover, apparent viscosity and yield stress of CO₂ hydrate slurries decreases significantly when they are formed in a stirred reactor. Thus, the present work contributed to the definition of hydrate slurries with flow conditions suitable for secondary refrigeration applications.

The further work aims at completing this study according to the following three directions: the study of new mixed hydrates; the increase of transfers in hydrate formation/dissociation processes; the integration of hydrates in refrigeration systems associated with energy and environmental analysis. A fourth aspect concerns the enlargement of the subject to other application domains, in order to characterize not only the level of maturity of different hydrate-based technologies but also the potential use of hydrates in areas not yet explored.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART : LES HYDRATES ET LA REFRIGERATION.....	3
I.1. LES HYDRATES.....	3
I.1.1. Structure des hydrates.....	4
I.1.2. Domaines d'études des hydrates.....	7
I.2. LA REFRIGERATION SECONDAIRE.....	10
I.2.1. Principe de la réfrigération secondaire.....	10
I.2.2. Les fluides frigoporceurs.....	12
I.3. CRITERES DE VALORISATION DES HYDRATES DE GAZ EN REFRIGERATION.....	17
CHAPITRE II. APPROCHE THERMODYNAMIQUE : ETUDE DES HYDRATES POUR LE STOCKAGE DE FROID.....	19
II.1. ETAT DE L'ART SUR LES DOMAINES D'EXISTENCE DES HYDRATES.....	20
II.1.1. Représentation (T, P).....	20
II.1.2. Représentation (wt, T).....	21
II.2. METHODOLOGIE DE L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....	23
II.2.1. Dispositifs et protocoles de calorimétrie.....	23
II.2.2. Modélisation thermodynamique.....	25
II.3. RESULTATS DE L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....	28
II.3.1. Propriétés thermodynamiques des hydrates de CO ₂	28
II.3.2. Propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CO ₂ + THF.....	30
II.3.3. Propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CO ₂ + sel.....	33
CHAPITRE III. APPROCHE RHEOLOGIQUE : ETUDE DES COULIS D'HYDRATES POUR LE TRANSPORT DE FROID.....	43
III.1. ETAT DE L'ART SUR LA RHEOLOGIE DES COULIS.....	44
III.1.1. Régimes d'écoulements multiphasiques.....	44
III.1.2. Classification rhéologique des fluides.....	45
III.1.3. Rhéologie des coulis.....	46
III.2. METHODOLOGIE DE L'APPROCHE RHEOLOGIQUE.....	49
III.2.1. Dispositifs d'écoulement et protocoles.....	49
III.2.2. Modélisation des propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates.....	52
III.3. RESULTATS DE L'APPROCHE RHEOLOGIQUE.....	55
III.3.1. Propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates.....	55
III.3.2. Comparaison des données de viscosité avec la littérature.....	59
III.3.3. Validité des régimes d'écoulement.....	62
CHAPITRE IV. PERSPECTIVES.....	64
IV.1. STOCKAGE D'HYDRATES.....	65
IV.1.1. Généralisation des travaux sur les hydrates mixtes.....	65
IV.1.2. Intensification des transferts pour le stockage d'hydrates.....	66
IV.1.3. Approche méthodologique en calorimétrie.....	66
IV.2. TRANSPORT D'HYDRATES.....	67
IV.2.1. Coulis d'hydrates mixtes.....	67
IV.2.2. Intensification des transferts dans les coulis d'hydrates.....	68
IV.2.3. Approche méthodologique en rhéologie.....	68
IV.3. ETUDE DES SYSTEMES INTEGRANT LES HYDRATES.....	69
IV.3.1. Intégration des hydrates dans les systèmes énergétiques.....	69
IV.3.2. Evaluation des systèmes énergétiques intégrant les hydrates.....	71
IV.3.3. Elargissement du domaine d'études des hydrates.....	73
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	74

Introduction

Actuellement, jusqu'à 15 % de l'énergie électrique consommée dans les pays industrialisés est consacrée à la production de froid. Différents domaines sont ainsi concernés tels que l'industrie agroalimentaire, la chimie, l'électronique, le transport, le confort de l'habitat... L'amélioration des performances énergétiques des systèmes frigorifiques représente donc un enjeu important dans le contexte actuel de développement durable.

Par ailleurs, les fluides frigorigènes actuels (HFC, hydrofluorocarbures) se classent parmi les gaz fluorés, dont la consommation engendre à l'échelle nationale plus de 2 % des émissions de gaz à effet de serre (GES). En raison de l'expansion du marché de la réfrigération, ce pourcentage risque probablement d'augmenter dans les années à venir.

Dans ce contexte, mes travaux au sein de l'équipe Enerfri (Energétique des systèmes frigorifiques) d'Irstea visent à étudier depuis 2003 les hydrates de gaz dans le but d'améliorer l'efficacité énergétique des installations frigorifiques et de réduire leur impact environnemental. Ces cristaux formés à partir d'eau et de gaz sont principalement étudiés dans le domaine pétrolier en raison de leur capacité à obturer les pipelines. De nombreux travaux ont ainsi été menés sur la gestion des risques liés à ces structures, mais également sur leur valorisation en tant que réserve potentielle de gaz naturel ou comme moyen de capture, de séparation, voire de séquestration de différents types d'effluents gazeux.

Outre leur aptitude à stocker le gaz, les hydrates présentent une densité énergétique importante du fait de leur chaleur latente de fusion élevée, ce qui en fait de bons matériaux à changement de phase pour le stockage de froid. En les utilisant comme réserves d'appoint, ils peuvent ainsi améliorer les caractéristiques des systèmes frigorifiques en termes de dimensionnement, de flexibilité et de rendement énergétique. De plus, ces structures sont stables à température supérieure à 273 K, ce qui permet de limiter les irréversibilités thermodynamiques pour un ensemble de procédés de refroidissement (process, conditionnement, ambiance). Enfin, en les dispersant dans une phase liquide, on peut former des coulis d'hydrates capables de transporter et de transférer les réserves de froid contenues dans les cristaux. Ces fluides neutres vis-à-vis de l'environnement peuvent ainsi être mis en œuvre dans des boucles de réfrigération secondaire, de plus en plus fréquentes dans les applications frigorifiques. Par opposition aux méthodes classiques à détente directe, très consommatrice en frigorigènes, la réfrigération secondaire s'appuie sur l'emploi de fluides neutres pour transporter le froid du lieu de production vers le lieu d'utilisation. Cette méthode permet ainsi de réduire et de confiner les quantités de frigorigène mises en jeu, et par conséquent de limiter leur impact direct sur l'environnement. En raison de leurs excellentes propriétés thermiques (stabilité, coefficient d'échange), les coulis d'hydrates peuvent en outre limiter les pertes exergétiques inhérentes au principe même de réfrigération secondaire basée sur l'emploi d'éléments additionnels (échangeurs de chaleur, pompes de circulation). Par ailleurs, leur densité énergétique élevée permet d'optimiser le dimensionnement des installations (réduction des diamètres de conduites et donc des puissances de pompage). Enfin, le procédé de fabrication des coulis d'hydrates peut reposer sur la simple injection de gaz dans une solution aqueuse refroidie, ce qui permet de s'affranchir des procédés mécaniques consommateurs en énergie (raclage, brossage) et peu fiables généralement utilisés pour les coulis classiques.

A l'origine de mes travaux sur les hydrates, les seules études en réfrigération traitant de ces structures concernaient les hydrates de sels, moins énergétiques que les hydrates de CO₂ et possédant un mode de production de type mécanique, et les hydrates de frigorigènes, écartés en raison de leur impact sur l'environnement. Mes premières études calorimétriques réalisées en 2003 ont permis d'établir l'intérêt lié aux propriétés thermodynamiques des hydrates de CO₂, en particulier leur variation d'enthalpie de fusion élevée et leur température ajustable. Les différents travaux de thèse (Marinhas, 2006 ; Martínez, 2009 ; Mayoufi, 2010 ; Jerbi, 2011 ; Clain, 2010-2013 ; Njikam, 2011-2014 ; Oignet, 2012-2015) et de post-doctorat (Chatti, 2004 ; Lin, 2007 ; Youssef, 2012) que j'ai co-encadrés ont confirmé cet intérêt pour un ensemble de structures et de compositions d'hydrates (clathrates, semiclathrates, simples, mixtes). Les thèses ont régulièrement associé aux études thermodynamiques des caractérisations rhéologiques pour simuler expérimentalement et par la modélisation la mise en œuvre des coulis d'hydrates en écoulement. Ainsi, deux thèmes principaux se détachent du bilan que je présente dans ce document : une approche thermodynamique et une approche rhéologique. La production scientifique associée à ces travaux se décline également selon deux axes dédiés au matériau "hydrate" (Fournaison *et al.*, 2004 ; Delahaye *et al.*, 2006 ; Marinhas *et al.*, 2006 ; Martínez *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008 ; Mayoufi *et al.*, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2012) et au fluide "coulis d'hydrates" (Marinhas *et al.*, 2007 ; Delahaye *et al.*, 2008 ; Delahaye *et al.*, 2010 ; Delahaye *et al.*, 2011 ; Clain *et al.*, 2012). Des travaux complémentaires sur la caractérisation des coulis de glace ont également été valorisés (Guilpart *et al.*, 2006 ; Langlois *et al.*, 2011). Enfin, deux revues bibliographiques ont été publiées dans ce cadre, l'une sur les domaines d'études des hydrates (Chatti *et al.*, 2005) et l'autre plus récente sur les coulis (Youssef *et al.*, 2013). L'ensemble de ces travaux a été soutenu par le financement de plusieurs projets collaboratifs, avec une participation en tant que coordinateur (Energie-CNRS/Hydrates, 2003-2005 ; ADEME/Dynamhydrates, 2007-2010 ; ANR/TES-PCS, 2010-2013 ; ADEME/Mixhyté, 2011-2013) ou contributeur (ADEME/Antisolvant, 2001-2003 ; Energie-CNRS/Ultrahyd, 2007-2010).

Le plan du document est organisé selon quatre chapitres. Le premier propose un état de l'art sur les hydrates et les procédés de réfrigération secondaire, conclu par une présentation des critères de valorisation des hydrates. Les deux suivants constituent le bilan de mes travaux, décliné selon une approche thermodynamique, concernant l'étude des hydrates comme matériaux de stockage, et une approche rhéologique, liée à la mise en œuvre des coulis d'hydrates pour le transport de froid. Enfin, le dernier chapitre présente les perspectives de recherches associées à la valorisation des hydrates pour le stockage et le transport de froid, avec en particulier un éclairage porté sur les problématiques d'intensification des transferts et les approches intégratives.

Chapitre I. Etat de l'art :

Les hydrates et la réfrigération

Dans le cadre des présents travaux concernant la valorisation énergétique des hydrates en réfrigération, il est tout d'abord nécessaire de définir les systèmes envisagés et les applications visées. Ainsi, ce premier chapitre propose une description générale des hydrates, en s'appuyant sur les données de la littérature concernant leurs propriétés structurales. Une présentation des différents domaines d'étude en lien avec les hydrates permet de positionner le sujet par rapport aux travaux de la littérature. Le concept de réfrigération secondaire est ensuite présenté et discuté, avec en particulier une définition des fluides frigoporteurs diphasiques et une analyse des applications de stockage et de distribution de froid. Ce chapitre se termine par une définition des critères de valorisation des hydrates en réfrigération secondaire.

I.1. Les hydrates

Les clathrates (du grec klathron, "fermeture, barrière") sont des structures cristallines composées de molécules dites "accepteuses", liées entre elles par des liaisons hydrogène, formant des cages dans lesquelles sont emprisonnées des molécules dites "invitées" (Jeffrey et McMullan, 1967 ; Davidson, 1973 ; Jeffrey, 1984 ; Englezos, 1993 ; Sloan, 1998 ; Sloan et Koh, 2007). La présence des molécules invitées permet de stabiliser la structure par les interactions (de type van des Waals) formées avec les molécules accepteuses.

Lorsque les cages sont constituées de molécules d'eau, on parle d'hydrates clathrates ou plus simplement d'hydrates. Les cristaux obtenus ont alors un aspect comparable à celui de la glace. Lorsque l'invité est un gaz, on parle d'hydrates de gaz (Figure 1). Ces clathrates sont les plus étudiés dans la littérature. Les hydrates de gaz se forment généralement dans des conditions de basse température et de pression élevée, ce qui explique qu'on les rencontre à l'état naturel dans les fonds marins ou dans le permafrost.

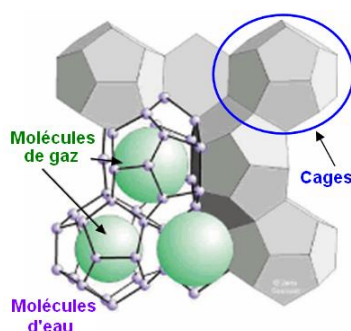


Figure 1. Représentation d'un hydrate de gaz (Marum.de, 2009)

Pour être incluse dans l'édifice formé des molécules d'eau (on parle de composé d'inclusion), la molécule invitée doit obéir à deux critères : dimensionnel et fonctionnel. En effet, le rapport entre le diamètre de la molécule invitée et le diamètre de la cage (auquel on soustrait 2,8 Å dû aux interactions de van der Waals) doit être compris entre 0,76 et 1. En dessous, la molécule est trop petite pour stabiliser la cage, donc la structure ; au dessus, elle est trop volumineuse.

Par ailleurs, les molécules invitées ne doivent pas avoir de groupement amenant à faire des liaisons hydrogène, comme c'est le cas des amides, des carboxylates ou des polyols.

Il existe quatre classes de molécules invitées (Jeffrey et McMullan, 1967) :

- Les composés hydrophobes faiblement solubles dans l'eau (Ar, O₂, CH₄). La formation de l'hydrate revient à "solubiliser" ces composés dans l'eau en phase solide, solubilité beaucoup plus importante qu'en phase liquide ;
- Les gaz acides (dioxyde de carbone, dioxyde de soufre...) fortement solubles dans l'eau et pour lesquels la formation de l'hydrate est en compétition avec l'ionisation ;
- Les composés polaires fortement solubles dans l'eau (tétrahydrofurane, dioxane), généralement des liquides dont la solubilité (miscibilité) augmente par baisse de la température ;
- Les sels d'alkyl-onium (NR₄⁺ avec R : groupement butyle, amyle, etc.). La molécule invitée est un cation et l'anion de compensation prend place dans l'édifice clathrate (semiclathrates). On peut citer le bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB), qui semble par ailleurs former différentes structures selon la concentration en sel dans le mélange.

I.1.1. Structure des hydrates

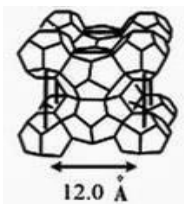
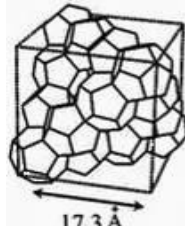
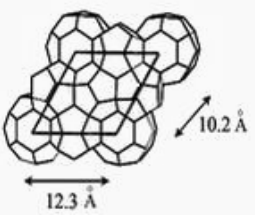
I.1.1.a. Les trois structures clathrates

On distingue trois structures principales d'hydrates clathrates : deux structures de type cubique (sI et sII) et une structure de type hexagonal (sH). Ces variétés se différencient par la géométrie, la taille et le nombre de cages (cavités) contenues dans une maille élémentaire. Cinq motifs polyédriques de base s'assemblent pour former ces trois structures (Tableau 1). Leur stabilité dépend de la taille de la molécule invitée, qui détermine sa capacité à demeurer dans la cavité, et de sa forme, qui lui permet de s'ajuster à la forme de la cavité.

La structure I, constituée de 46 molécules d'eau organisées en 8 cages polyédriques (2 petites, 6 grandes), se forme à partir de petites molécules invitées de diamètre compris entre 4,2 et 6 Å (CO₂, CH₄, H₂S). La structure II, constituée de 136 molécules d'eau organisées en 24 cages polyédriques (16 petites, 8 grandes), se forme à partir de petites molécules invitées de diamètre inférieur à 4,2 Å (O₂, N₂) pouvant occuper les petites et les grandes cages, ou de molécules de diamètre compris entre 6 et 7 Å (C₃H₈, iso-C₄H₁₀) ne pouvant occuper que les grandes cages. Les structures I et II peuvent se former par l'occupation de la petite ou de la grande cavité, ou bien des deux, et par un seul ou plusieurs types de molécule de gaz. En revanche la structure H, constituée de 34 molécules d'eau organisées en 6 cages polyédriques (3 petites, 2 moyennes et 1 grande), nécessite que tous les types de cage soient occupés et requiert donc obligatoirement deux molécules invitées différentes, une molécule relativement large de diamètre compris entre 7 et 9 Å (méthylcyclohexane, néohexane) pour occuper les grandes cavités, assistée par des petites molécules (CH₄, H₂S) pour occuper les petites et les moyennes cavités (Ripmeester et Ratcliffe, 1998).

Sloan (1998) a décrit ces structures et a classifié en fonction de leur taille les molécules invitées associées. Il faut toutefois souligner que le type de structure cristalline dépend aussi des conditions de température et de pression. Par ailleurs, certaines petites molécules (H₂, Ar) forment à très haute pression une structure sII dans laquelle la grande cavité est occupée par des clusters de 2 à 4 molécules de gaz (Mao *et al.*, 2002 ; Tanaka *et al.*, 2004). Enfin, lorsqu'un seul type de molécule occupe les cages, on parle d'hydrates simples ; lorsque les cages sont occupées par des molécules de natures différentes, on parle d'hydrates mixtes.

Tableau 1. Caractéristiques des structures d'hydrates clathrates

Structures	Cubique I		Cubique II		Hexagonale H		
Références	Pauling and Marsh (1952)		Claussen (1951)		Ripmeester (1987)		
Schéma du réseau aqueux							
Paramètres de maille (Å)*	12.0		17.3		12.3		
Cage j $n_j^{m_j}$ **	petite 5^{12}	grande $5^{12}6^2$	petite 5^{12}	grande $5^{12}6^4$	petite 5^{12}	moyenne $4^35^66^3$	grande $5^{12}6^8$
Schéma de la cage							
Nombre de cages par maille	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
ΔR_m (%)***	3,4	14,4	5,5	1,73	-	-	-
Coordination****	20	24	20	28	20	20	36
$C_{\text{maille}} = \text{H}_2\text{O}/\text{maille}$	46		136		34		

* Paramètre qui varie légèrement avec la température, d'après Tse *et al.* (1987) sur la structure I.

** n_j : Nombre d'atome d'oxygène par face, m_j : nombre de face par cage j

5^{12} : dodécaèdres réguliers ; $5^{12}6^2$: polyèdres à 14 faces, dont 12 pentagones et 2 hexagones ;

$5^{12}6^4$: polyèdres à 16 faces, dont 12 pentagones et 4 hexagones ;

$4^35^66^3$: polyèdres à 12 faces, dont 3 carrés, 6 pentagones et 3 hexagones ;

$5^{12}6^8$: polyèdre à 20 faces, dont 12 pentagones et 8 hexagones

*** Variation de la distance entre un atome d'oxygène et le centre de la cage

**** Nombre d'atomes d'oxygène par cage

I.1.1.b. Les semiclathrates

Fowler *et al.* (1940) ont été les premiers à identifier une famille d'hydrates formés à partir de sels d'alkyl-onium ($R_4A^+X^-$ avec R = méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, iso-amyle..., A = N ou P et X = F, Cl, Br, OH, NO_3 ...). Plus tard, d'autres auteurs ont décrit leurs équilibres de phases et leurs structures (McMullan et Jeffrey, 1959 ; Dyadin et Udachin, 1984 ; Nakayama, 1987 ; Lipkowski *et al.*, 2002 ; Shimada *et al.*, 2005 ; Oyama *et al.*, 2005 ; Rodionova *et al.*, 2008). Ces hydrates se distinguent des clathrates (sI, sII et sH) car les molécules invitées ne sont pas seulement piégées dans les cages, mais participent à la structure elle-même. Ils sont ainsi nommés "semiclathrates". La Figure 2 représente un semiclathrate de TBAB. L'anion Br^- est inséré dans l'édifice aqueux (inclusion hydrophile) et remplace une molécule d'eau. Le cation TBA^+ est situé à l'intersection de quatre cavités (deux $5^{12}6^2$, deux $5^{12}6^3$) qui accueillent les quatre groupements butyles (inclusion hydrophobe commune à tous les clathrates).

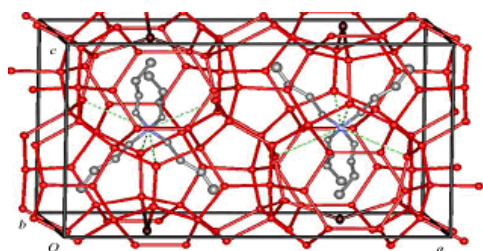


Figure 2. Structure d'un hydrate simple de TBAB de type I (TBAB.38H₂O) (Shimada *et al.*, 2005)

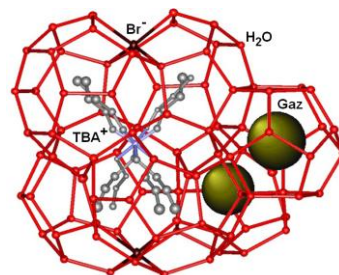


Figure 3. Structure d'un hydrate mixte de TBAB + gaz (Shimada *et al.*, 2005)

De nombreux sels d'alkyl-onium (ammonium, phosphonium) présentent une bonne complémentarité avec les cavités polyédriques et sont capables de former des semiclathrates. Contrairement aux hydrates de gaz, les hydrates de sels sont stables à pression atmosphérique. Toutefois, comme l'ont souligné Shimada *et al.* (2005), les hydrates de sels peuvent piéger du gaz (H_2 , CH_4 , CO_2) dans les petites cages (5^{12}), habituellement vides, de leur structure (Figure 3). Cette découverte a déclenché de nombreuses études sur les semiclathrates, dont les premières concernaient les hydrates mixtes de gaz et de TBAB (Hashimoto *et al.*, 2006 ; Chapoy *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2007 ; Arjmandi *et al.*, 2007 ; Hashimoto *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008) pour diverses applications (séparation/stockage de gaz, stockage d'énergie).

I.1.1.c. Nombre d'hydratation

On représente généralement la composition d'un hydrate par la formule $M I.nb_h H_2O$ (M I : molécule invitée). L'équation chimique de formation/dissociation de l'hydrate s'écrit alors :



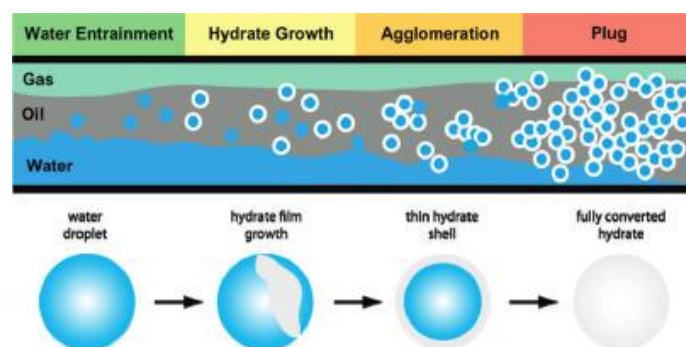
Connaître la structure d'un hydrate permet de déterminer son nombre d'hydratation nb_h qui est le nombre moyen de moles d'eau par mole de molécule invitée M I (gaz, sel...) :

$$nb_h = \frac{n_{H_2O \text{ dans l'hydrate}}}{n_{M I \text{ dans l'hydrate}}} \quad \text{Eq. 2}$$

Le ratio entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de cavités de la maille élémentaire donne une limite inférieure à nb_h , correspondant au cas idéal où toutes les cavités seraient occupées. En réalité, les hydrates de gaz sont des composés non stœchiométriques : ils peuvent se former de manière stable sans que toutes les cages ne soient occupées. Le taux d'occupation des cavités correspond alors à un nombre d'hydratation réel, supérieur au nombre idéal. Ce taux d'occupation est également fonction de la pression, de la température et de la nature des molécules invitées (Sloan, 1998). Pour un hydrate de structure I, si les 8 cavités (2 petites, 6 grandes) de la structure sont occupées, le nombre d'hydratation nb_h est égal à 46/8 soit 5,75 (46 étant le nombre de molécules d'eau par maille). Dans la pratique, pour l'hydrate de CO_2 de structure I par exemple, ce nombre varie entre 6,07 et 8,69 selon les auteurs (Tableau 4). Pour un hydrate de structure II, nb_h vaudra au minimum 136/24 soit 5,67, et 34/6 soit également 5,67 pour la structure H. Certains hydrates, comme ceux formés par le tétrahydrofurane (THF) ou le trichlorofluorométhane (CCl_3F), autrement appelé CFC-11 (R-11), ont un taux de remplissage proche de 100 % et sont considérés comme stœchiométriques. Ces hydrates, dits "modèles" car ils sont stables à pression atmosphérique, ont été substitués aux hydrates de gaz dans de nombreuses études expérimentales (Jakobsen *et al.*, 1996 ; Koh *et al.*, 1996 ; Dalmazzone *et al.*, 2002 ; Fouconnier *et al.*, 2002 ; Fouconnier, 2002 ; Koh *et al.*, 2002 ; Fouconnier *et al.*, 2006). Leurs molécules invitées occupent les 8 grandes cavités de la maille élémentaire de la structure sII, tandis que les petites cavités restent vides. La formule stœchiométrique est alors $THF.17H_2O$ ou $CCl_3F.17H_2O$. De même que les hydrates de THF et de CCl_3F , les hydrates de sels d'alkyl-onium sont considérés comme stœchiométriques.

I.1.2. Domaines d'études des hydrates

Découverts par Sir Humphry Davy en 1811, les clathrates hydrates ont longtemps été étudiés de manière académique (Davy, 1811b ; 1811a ; Faraday, 1823). La recherche s'est intensifiée sur les hydrates de gaz naturel à partir des années 30 lorsque l'industrie pétrolière a cherché à inhiber leur formation dans les pipelines (Hammerschmidt, 1934 ; Deaton et Frost, 1946). En effet, des hydrates peuvent apparaître dans les pipelines en raison de la coexistence d'eau et de gaz naturel dans des conditions de pression et de température favorables, et dans certains cas provoquer des obturations de conduites comme le montre la Figure 4 (Sum *et al.*, 2009).



Des études thermodynamiques ont donc été réalisées afin de caractériser les conditions de formation des hydrates de gaz (van der Waals et Platteeuw, 1959 ; Parrish et Prausnitz, 1972 ; Ballard et Sloan, 2002). La gestion des risques liés au bouchage des pipelines par les hydrates a entraîné de nombreuses études sur leur inhibition (Sloan, 2005), classées selon quatre méthodes principales : chimique, hydraulique, thermique et mécanique (Chatti *et al.*, 2005) :

- L'inhibition chimique, très étudiée dans la littérature, consiste à injecter des additifs thermodynamiques, cinétiques ou dispersifs dans les pipelines afin d'agir sur l'agglomération des hydrates. Les inhibiteurs thermodynamiques (alcools, électrolytes) sont employés pour modifier les conditions d'équilibre des hydrates et ainsi empêcher leur formation (Ng et Robinson, 1985 ; Englezos et Bishnoi, 1988 ; Dholabhai *et al.*, 1997 ; Elgibaly et Elkamel, 1999 ; Makogon *et al.*, 1999 ; Sun *et al.*, 2001 ; Jager *et al.*, 2002). Si la méthode peut paraître efficace, elle nécessite dans la pratique de grandes quantités d'additif, ce qui a freiné son développement. Aussi, plutôt que d'éviter leur formation, des travaux s'appuient sur l'emploi d'inhibiteurs cinétiques (polymères), en faible quantité, dans le but de ralentir la croissance des hydrates et donc leur agglomération (Lederhos *et al.*, 1996 ; Gaillard *et al.*, 1999 ; Kelland *et al.*, 2000 ; Karaaslan et Parlaktuna, 2002 ; Koh *et al.*, 2002 ; Dallimore *et al.*, 2002 ; Talaghat *et al.*, 2009). Une dernière voie consiste à utiliser des additifs dispersifs (antiagglomérants), également en faible quantité, pour favoriser la formation d'hydrates sous forme de coulis et donc limiter leur colmatage (Koh *et al.*, 2002 ; Dallimore *et al.*, 2002 ; Rogers *et al.*, 2007 ; Kelland *et al.*, 2009). Plusieurs études ont ainsi été menées sur la transportabilité de coulis d'hydrates de gaz en boucle de circulation (Nygaard, 1989 ; Austvik et Bjorn, 1992 ; Andersson et Gudmundsson, 1999a ; Huo *et al.*, 2001 ; Peysson *et al.*, 2003 ; Sinquin *et al.*, 2004) ;
- L'inhibition hydraulique consiste à dissocier les hydrates par dépressurisation. Cette méthode est intéressante du fait de la structure poreuse des bouchons d'hydrates (Kelkar *et al.*, 1998 ; Sloan, 2000), mais est inadaptée aux hydrocarbures liquides puisqu'elle entraîne leur vaporisation ;

- L'inhibition thermique consiste à dissocier les hydrates par réchauffement. Cette méthode est possible pour les équipements externes, bien que coûteuse, mais peu adaptée aux équipements sous-marins (Kelkar *et al.*, 1998) ;
- Enfin, l'inhibition mécanique est basée sur l'utilisation de projectiles insérés dans l'écoulement afin de détruire les bouchons d'hydrates (Sloan, 2000).

Les études de transportabilité des coulis d'hydrates, initialement dédiées à la gestion des risques d'agglomération dans les pipelines, ont également permis de promouvoir les procédés de capture de gaz naturel, en particulier le gaz offshore mis en contact avec de l'eau liquide pour former des hydrates mélangés ensuite à une phase porteuse de pétrole brut (Andersson et Gudmundsson, 1999b). L'aptitude des hydrates à piéger le gaz a ainsi orienté les recherches vers des applications de stockage et de transport de gaz naturel (Gudmundsson et Børrehaug, 1996 ; Kohkar *et al.*, 1998 ; Andersson et Gudmundsson, 1999b ; Lee et Holder, 2001 ; Takahashi *et al.*, 2005 ; Takaoki *et al.*, 2005 ; Sum *et al.*, 2009). La valorisation des hydrates s'est également étendue au stockage d'hydrogène, puisque les hydrates peuvent emprisonner l'hydrogène en présence de THF dans des conditions de pressions modérées, soit 5 MPa à 279.6 K contre 300 MPa à 280 K pour l'hydrate d'hydrogène pur (Florusse *et al.*, 2004).

Par ailleurs, les hydrates de CH_4 présents à l'état naturel dans le permafrost et sous les couches sédimentaires des fonds marins (Makogon, 1965 ; Davidson *et al.*, 1978 ; Kvenvolden, 1988b ; Kvenvolden, 1995 ; Kvenvolden et Lorenson, 2001 ; Tréhu *et al.*, 2006), illustrés Figure 5, représentent une importante réserve de gaz, estimée à plus du double des autres réserves de combustibles fossiles (Kvenvolden, 1988a ; Makogon, 1988 ; Collett et Kuuskraa, 1998). Différentes équipes se sont ainsi intéressées au mode d'exploitation de ces gisements (Burshears *et al.*, 1986 ; Holder *et al.*, 1988 ; Lee et Holder, 2001 ; Dallimore *et al.*, 2002 ; Rovetto *et al.*, 2007 ; Taylor *et al.*, 2007). Des approches thermiques, hydrauliques ou chimiques ont été envisagées, mais le procédé le plus original, imaginé par Ohgaki (1996), consiste à injecter du CO_2 pour le substituer au CH_4 dans les hydrates (Figure 6). La réaction d'échange permettrait de récupérer le CH_4 , mais aussi de séquestrer le CO_2 . Cette réaction est thermodynamiquement possible, les hydrates de CO_2 étant plus stables que ceux de CH_4 , mais des études de spectroscopie Raman montrent que la cinétique de réaction est lente (Uchida *et al.*, 2001a). Cependant, l'addition d'azote ou de polymères pourraient permettre d'accélérer la réaction. En s'appuyant sur ces constatations, l'Institut Leibnitz de Kiel a lancé un vaste programme (SUGAR, 2008) dont le but est d'extraire le CH_4 d'hydrates présents dans les fonds marins et d'y stocker de façon sûre du CO_2 provenant de sites industriels. Néanmoins, quelle que soit la méthode employée pour valoriser ces hydrates, l'étape de transport du gaz extrait se heurte aux mêmes difficultés que celles rencontrées classiquement dans les pipelines puisque le gaz en présence d'eau peut à nouveau former des hydrates.

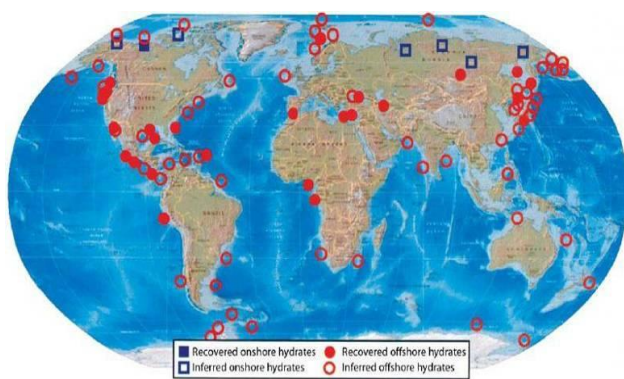


Figure 5. Présence d'hydrates de gaz à l'état naturel (Kvenvolden et Lorenson, 2001 ; Tréhu *et al.*, 2006)

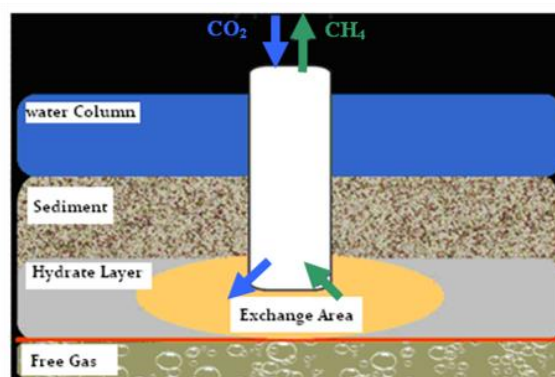


Figure 6. Illustration du procédé de remplacement étudié dans le Projet SUGAR (2008)

D'après Rogers *et al.* (2007), la découverte des hydrates sédimentaires a non seulement entraîné des travaux sur leur exploitation énergétique, mais également dans le domaine environnemental. En effet, si les hydrates de gaz naturel représentent la plus grande source d'hydrocarbures, leur exploitation constitue un risque de déstabilisation des couches sédimentaires pouvant avoir des conséquences sur le réchauffement climatique (Brewer, 2000) et l'écosystème marin (Glasby, 2003). Toutefois, les hydrates peuvent également jouer un rôle positif dans les approches environnementales, comme en témoigne les nombreuses études liées à la séquestration du CO₂ (Uchida, 1998 ; Brewer *et al.*, 1999 ; Lee *et al.*, 2002 ; Kojima *et al.*, 2002 ; Lee *et al.*, 2003 ; Jadhawar *et al.*, 2006 ; Ersland *et al.*, 2009 ; Li *et al.*, 2009a). Les hydrates de CO₂ peuvent en effet se former dans les fonds marins, riches en CO₂, entre 500 et 900 m de profondeur (Kojima *et al.*, 2002), puis couler en raison de leur densité supérieure à celle de l'eau de mer (Holder *et al.*, 1995) jusqu'au plancher océanique où ils se stabilisent sur le long terme (Harrison *et al.*, 1995 ; Lee *et al.*, 2003). La séquestration marine du CO₂ a impliqué différents travaux sur la solubilité du CO₂ en présence d'hydrates (Aya *et al.*, 1997 ; Uchida *et al.*, 1997 ; Yang *et al.*, 2000 ; Kojima *et al.*, 2002) ainsi que sur la cinétique de formation (Englezos, 1992 ; Holder *et al.*, 1995 ; Circone *et al.*, 2003) et la stabilité des hydrates de CO₂ (Harrison *et al.*, 1995 ; Kang et Lee, 2000 ; Circone *et al.*, 2003).

Le caractère sélectif des hydrates a également incité de nombreux chercheurs à les étudier comme moyen de séparation pour le dessalement de l'eau de mer (Parker, 1942 ; Barduhn *et al.*, 1962 ; Ngan et Englezos, 1996 ; Park *et al.*, 2011), le traitement des eaux usées (Garett et Bacher, 1989) ou encore la capture de CO₂ dans les effluents gazeux de combustion (Kang et Lee, 2000 ; Kang *et al.*, 2001 ; Tam *et al.*, 2001 ; Seo *et al.*, 2005 ; Li *et al.*, 2009b). On peut citer en particulier le procédé de séparation haute pression / basse température SIMTECHE, basé sur la formation d'hydrates de CO₂ issus de la combinaison de mélanges gazeux (CO₂, H₂S, H₂...) avec de l'eau pré-refroidie (Tam *et al.*, 2001). Ce procédé produit d'une part un coulis d'hydrates de CO₂ et d'autre part un effluent gazeux riche en H₂S ou H₂. Il vise en particulier les centrales à cycle combiné à gazéification intégrée (CCGI). Un autre procédé de séparation basé sur le même principe s'appuie sur l'utilisation de THF pour abaisser les pressions de formation des hydrates de CO₂ (Kang et Lee, 2000). L'intérêt de ce procédé est qu'il fonctionne à basse pression et dans des gammes de températures modérées (273-283 K).

Enfin, la valorisation des hydrates a été envisagée pour des applications frigorifiques. Les premiers travaux ont ainsi concerné les hydrates de gaz frigorigène (CFC-11, CFC-12 et HFC-134a) en raison de leur aptitude à stocker le froid par chaleur latente (Carbajo, 1985 ; Akiya *et al.*, 1987 ; Mori et Mori, 1989a ; 1989b). Plus tard, des gaz ayant un pouvoir de réchauffement réduit, tels que le CO₂ ou le propane, ont été utilisés pour former des hydrates également adaptés thermodynamiquement aux applications frigorifiques (Matsuo *et al.*, 1999 ; Fournaison *et al.*, 2004). Dans la même période, des travaux ont porté sur les coulis d'hydrates de sels d'alkyl-onium (TBAB) pour le transport et le stockage de froid dans le domaine de la climatisation (Fukushima *et al.*, 1999 ; Ogoshi et Takao, 2004). L'ensemble des travaux de valorisation des hydrates en réfrigération s'appuient sur deux points principaux : d'une part les hydrates présentent des chaleurs latentes de fusion élevées par rapport aux autres matériaux de stockage de froid ; d'autre part, les hydrates sont stables à des températures comprises entre 273 et 293 K, ce qui représente un intérêt pour différentes applications frigorifiques (procédé de refroidissement, entreposage, conditionnement d'air...). Différentes données bibliographiques relatives aux applications des hydrates, en particulier dans le domaine frigorifique, sont fournies dans la suite du document.

I.2. La réfrigération secondaire

La production de froid est nécessaire dans de nombreux secteurs industriels. En premier lieu, le recours au froid dans le domaine agroalimentaire pour la conservation des aliments est un besoin élémentaire de développement. Par ailleurs, d'autres domaines applicatifs ont des besoins en procédés de refroidissement, tels que la chimie, l'électronique, le transport, le confort de l'habitat... Face à la demande croissante, représentant actuellement 15 % de l'énergie consommée, il devient nécessaire de trouver des moyens d'améliorer l'efficacité des systèmes frigorifiques afin de limiter leur consommation énergétique.

Par ailleurs, les fluides frigorigènes de type HFC (hydrofluorocarbures), qui ont progressivement remplacés les CFC (chlorofluorocarbures) et les HCFC (hydrochlorofluorocarbures) depuis le protocole de Montréal (1987), se classent parmi les gaz à effet de serre. Suite à la ratification du protocole de Kyoto (1998), la volonté des pays signataires est de développer de nouveaux fluides plus neutres et dans cette attente, de réduire la charge de fluide frigorigène dans les installations frigorifiques.

I.2.1. Principe de la réfrigération secondaire

Un système frigorifique classique se compose généralement de quatre éléments principaux : un compresseur, un condenseur, un détendeur et un évaporateur (Figure 7 a). Pour produire le froid, un fluide frigorigène est mis en circulation au travers de ces quatre éléments où il subit différentes transformations. Un système de régulation vient compléter l'installation afin de piloter le compresseur de manière à ce qu'il stabilise la température de consigne imposée. C'est au niveau de l'évaporateur que la puissance frigorifique est délivrée, par évaporation du fluide frigorigène. Lorsque le fluide frigorigène présent dans l'évaporateur échange de la chaleur directement avec le milieu à refroidir (enceinte d'un réfrigérateur, pièce à climatiser...), le système est dit à détente directe (Fournaison et Guilpart, 2000).

Tableau 2. Caractéristiques des principaux fluides frigorigènes (Forster *et al.*, 2007)

Nom usuel	Formule chimique	Durée de vie (an)	PRG (100 ans)
CFC-12 ou R-12	CCl_2F_2	100	8100
HCFC-22 ou R-22	CHClF_2	12	1500
HFC-32 ou R-32	CH_2F_2	4,9	650
HFC-125 ou R-125	CHF_2CF_3	29	2800
HFC-134a ou R-134a	CH_2FCF_3	14	1300
HFC-143a ou R-143a	CH_3CF_3	52	3800
HFC-152a ou R-152a	CH_3CHF_2	1,4	140

Bien que n'ayant pas d'impact sur la couche d'ozone, contrairement à leurs prédécesseurs les CFC (chlorofluorocarbures) et les HCFC (hydrochlorofluorocarbures), les fluides frigorigènes HFC (hydrofluorocarbures) actuellement utilisés demeurent néfastes pour l'environnement puisqu'ils sont classés parmi les gaz à effet de serre. Le Tableau 2 présente les données répertoriées par Forster *et al.* (2007) concernant les fluides frigorigènes les plus courants et leur pouvoir de réchauffement global (PRG), défini comme le rapport entre la contribution au réchauffement climatique par effet radiatif d'un gaz sur celle du CO_2 . On constate que l'ensemble des fluides présentés dans le Tableau 2 possèdent un PRG nettement supérieur à celui du CO_2 (égal à 1 par définition). Différents fluides de type HFC couramment employés (R-404a, R-407c, R-410a, R-507...) sont une combinaison des fluides présentés dans le Tableau 2 (R-32, R-125, R-134a, R-143a) et possèdent donc également un PRG élevé.

Depuis une quinzaine d'année, la réglementation internationale (Kyoto, 1998 ; Montréal, 2005) vise à réduire l'emploi des fluides frigorigènes de type HFC dans les installations frigorifiques afin de limiter leur impact sur l'environnement. La réfrigération secondaire fait partie des méthodes qui peuvent permettre d'atteindre cet objectif. En effet, elle s'appuie sur l'utilisation d'un fluide frigoporteur pour transférer le froid du lieu de production (circuit primaire du système frigorifique contenant le fluide frigorigène) vers le lieu d'utilisation (meuble de vente, ambiance climatisée, procédé de refroidissement...). Dans la pratique, le fluide frigoporteur s'écoule grâce à une pompe de circulation dans une boucle secondaire connectée d'une part à l'évaporateur du système primaire de production de froid et d'autre part au milieu à refroidir via un ou plusieurs échangeurs de chaleur supplémentaires (Figure 7 b). On parle alors de système indirect.

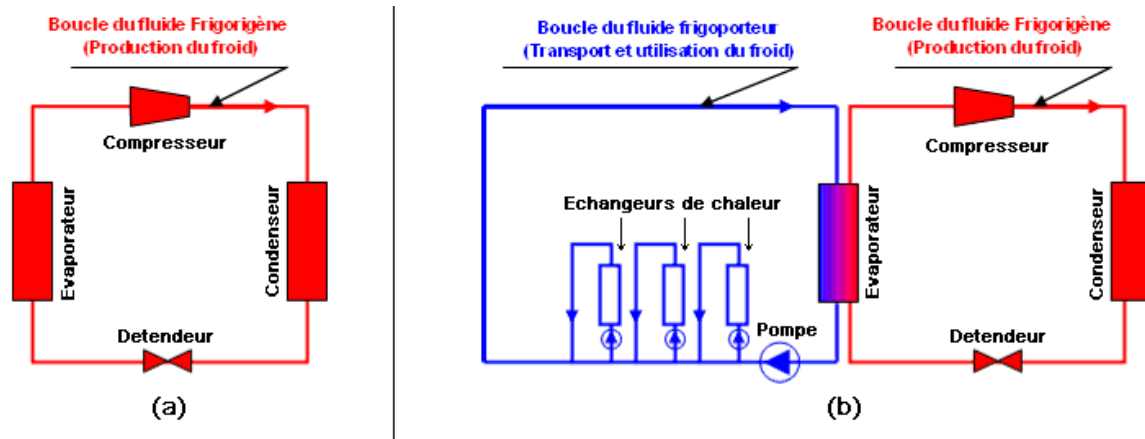


Figure 7. Systèmes frigorifiques à détente directe (a) ou avec boucle secondaire (b)

L'intérêt environnemental des systèmes indirects de réfrigération secondaire est lié au principe même de séparation entre la production et l'utilisation du froid, ce qui se décline selon les avantages suivants :

- Le fluide frigorigène servant à la production de froid peut être confiné en salle des machines, permettant de réduire le volume total du circuit primaire et donc la quantité de frigorigène mise en jeu (par un facteur 10 dans certains cas) ainsi que les risques d'émissions liées aux fuites ;
- Dans le cas des installations où les postes d'utilisation de froid sont multiples (meubles de vente en supermarché), la production de froid peut être centralisée ;
- Le confinement en salle des machines peut permettre l'utilisation de frigorigènes naturels pour lesquels la réglementation est très contraignante en termes de volumes utilisés. Il s'agit par exemple de l'utilisation de l'ammoniac (R-717), du propane (R-290)... ;
- Les frigorigènes remplaçant les CFC et HCFC étant plus onéreux, la réduction des charges de frigorigènes permet également de réduire les coûts d'investissement.

Toutefois, les systèmes indirects présentent des inconvénients par rapport aux systèmes classiques à détente directe, à savoir la présence dans le circuit secondaire d'une pompe de circulation et d'un échangeur de chaleur supplémentaire qui génèrent des pertes exergetiques.

I.2.2. Les fluides frigopORTEURS

Pour qu'un système indirect présente un intérêt environnemental, le fluide frigopORTEUR doit être neutre vis-à-vis de l'environnement et, pour une utilisation efficace, doit répondre aux critères suivants : présenter une densité énergétique élevée ; avoir de bonnes aptitudes à échanger la chaleur véhiculée ; posséder une viscosité suffisamment faible pour assurer sa bonne circulation. Les fluides frigopORTEURS se répartissent en deux grandes familles : les fluides frigopORTEURS monophasiques et diphasiques.

I.2.2.a. Les fluides frigopORTEURS monophasiques

Les fluides frigopORTEURS monophasiques sont actuellement les plus utilisés. Ce sont des substances pures ou des mélanges, de nature organique ou non. Ils ont pour particularité de ne pas changer de phase dans une large gamme de température. Le refroidissement du milieu se fait par augmentation de la chaleur sensible du fluide, ce qui correspond à une augmentation de sa température. Il en existe quatre catégories (Fournaison et Guilpart, 2000) :

- Les gaz, notamment l'air dans de nombreuses applications et l'azote lorsque les niveaux de température sont bas ;
- Les liquides purs (eau), les hydrocarbures liquides et leurs dérivées chlorés ou fluorés, les alcools simples (éthanol, méthanol) et les polyols (éthylène glycol, propylène glycol), d'autres composés organiques (huiles de silicone, composés aromatiques) ;
- Les saumures, solutions aqueuses à base de sels inorganiques comme le chlorure de sodium, utilisés principalement dans l'industrie alimentaire ;
- Les mélanges d'eau et d'antigels à base d'alcools comme l'éthylène glycol ou le propylène glycol, largement utilisés dans l'industrie alimentaire.

La sélection d'un frigopORTEUR monophasique s'appuie à la fois sur sa capacité à véhiculer l'énergie et sa température d'utilisation. Les solutions aqueuses sont les plus utilisées car elles permettent d'abaisser la température de cristallisation en fonction de la concentration du soluté, et ainsi d'accroître le domaine de stabilité à l'état liquide. Toutefois, les variations de température du frigopORTEUR monophasique sont généralement limitées, ce qui induit un débit d'écoulement élevé pour transporter une grande quantité d'énergie.

I.2.2.b. Les fluides frigopORTEURS diphasiques

Le principal avantage des fluides frigopORTEURS diphasiques (FFD) par rapport aux monophasiques est leur capacité à emmagasiner du froid sous forme de chaleur latente, ce qui leur confère une plus grande densité énergétique (Malek et Verney, 1991 ; Fournaison et Guilpart, 2000). En effet, la contribution de la chaleur latente de changement d'état dans les fluides diphasiques est nettement plus importante que celle de la chaleur sensible par variation de température des monophasiques. On distingue les FFD liquide-vapeur et solide-liquide.

Dans le cas des FFD liquide-vapeur, le produit ou le milieu à refroidir cède de l'énergie qui entraîne la vaporisation de la phase liquide du fluide frigopORTEUR. Les avantages de cette technique sont la stabilité de la température du frigopORTEUR et son excellent coefficient d'échange. Néanmoins, une conception particulière des circuits est nécessaire en raison des niveaux de pression élevés (2.5 MPa à 283 K dans le cas du CO₂).

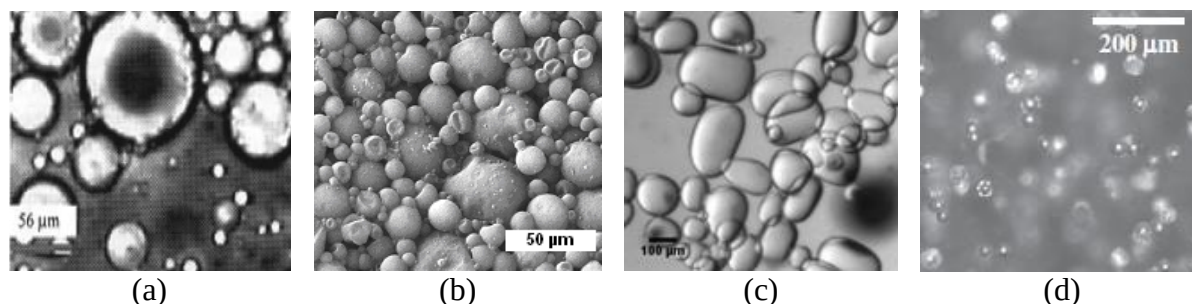


Figure 8. Illustrations à l'échelle microscopique de différents types de coulis : (a) Emulsion de paraffine dans l'eau (Xu *et al.*, 2005) ; (b) Microencapsulés avec enrobage de PMMA (Gschwander et Schossig, 2006) ; (c) Coulis de glace (Stamatiou *et al.*, 2005) ; (d) coulis d'hydrates (Greaves *et al.*, 2008)

Dans le cas des FFD solide-liquide, auxquels on s'intéresse dans ce travail, notamment les coulis d'hydrates, le fluide frigoporteur est composé d'une suspension de particules solides dispersées dans une phase liquide de transport. Ces solides sont appelés matériaux à changement de phase (MCP), car ils fondent dans la gamme de température visée. La phase solide constitue la phase la plus énergétique puisque l'énergie est principalement libérée sous forme de chaleur latente de fusion.

Les avantages des FFD solide-liquide en réfrigération secondaire sont multiples. En effet, leur densité énergétique élevée permet de réduire les diamètres des conduites et/ou les vitesses de circulation du fluide, et donc d'optimiser le dimensionnement de l'installation. Ainsi, à puissance frigorifique donnée, la consommation électrique de la pompe de circulation du réseau secondaire peut alors être réduite, ce qui limite les pertes exergetiques inhérentes au principe du système indirect. Par ailleurs, la température du FFD reste quasi-constante au cours d'un cycle de transport, ce qui limite les irréversibilités thermodynamiques au niveau de l'évaporateur du système primaire et assure une bonne homogénéité de la température du côté utilisateur, et donc un meilleur confort pour les applications de climatisation.

Les systèmes à FFD solide-liquide présentent néanmoins quelques inconvénients, en particulier liés au suivi en ligne de la concentration en solide, essentielle pour la gestion optimale de la viscosité et des échanges thermiques. En effet, la mise au point de capteur de concentration en solide est délicate de par le caractère hétérogène des FFD, et idéalement, les capteurs utilisés doivent pouvoir délivrer des informations indépendantes de la nature des solutés.

Dans les domaines de la réfrigération et de la climatisation, selon le type de MCP employé, les FFD solide-liquide peuvent se présenter sous plusieurs formes (Dumas, 2002 ; Haberschill *et al.*, 2008 ; Zhang *et al.*, 2010 ; Delgado *et al.*, 2012 ; Li *et al.*, 2012a ; Youssef *et al.*, 2013) :

- Les émulsions : constituées de fines particules de MCP (paraffines) dispersées en solution aqueuse et stabilisées par des tensioactifs (anioniques ou non ioniques) ;
- Les coulis microencapsulés : formées de MCP (paraffines) dispersés dans un liquide inerte, chaque goutte étant individualisée par un enrobage plastique ;
- Les coulis de particules stabilisées : constitués de billes millimétriques de gel organique contenant un MCP (paraffines + polymères) dispersés dans l'eau ;
- Les coulis de glace : formés de cristaux de glace dispersés dans une solution aqueuse à base d'alcool ou de sel (Figure 8) et stabilisés à des températures inférieures à 273 K (Guilpart *et al.*, 2006). Les coulis de glace présentent une densité énergétique importante

en raison de la chaleur latente de fusion élevée de la glace (333 kJ.kg^{-1}), nettement supérieure à celle des paraffines (Tableau 3). Cette densité énergétique est beaucoup plus importante que celle d'un fluide monophasique tel que l'eau liquide, soit $4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}$ pour un échauffement de 1 K ;

- Les coulis d'hydrates : constitués de cristaux d'hydrates dispersés dans un liquide porteur (Fukushima *et al.*, 1999 ; Fournaison *et al.*, 2004). Les coulis d'hydrates sont stables à des températures supérieures à 273 K et présentent une densité énergétique élevée en raison de la chaleur latente de fusion des particules d'hydrates comparable voire supérieure à celle de la glace (374 kJ.kg^{-1} pour l'hydrate de CO_2 , cf. Tableau 3). Ils présentent également des propriétés d'écoulement proches de celles des coulis de glace. Les méthodes de génération des coulis d'hydrates de sels sont similaires à celles des coulis de glace. En revanche, elles diffèrent dans le cas des coulis d'hydrates de gaz, puisque ces derniers peuvent se former par injection de gaz en milieu pré-refroidi.

Tableau 3. Exemple de FFD et de MCP appropriés pour la réfrigération secondaire et la climatisation. $T_{f\text{-MCP}}$: température de fusion du MCP ; ΔH_{MCP} : enthalpie de fusion du MCP ; ρ_{MCP} : masse volumique du MCP ; EM : Emulsions ; MEC : microencapsulés ;

FFD	MCP	$T_{f\text{-MCP}}$ (K)	ΔH_{MCP} (kJ.kg^{-1})	ρ_{MCP} (kg.m^{-3})	ΔH_{MCP} (MJ.m^{-3})	Références
	Paraffine pure :					
EM/MEC	Tétradécane ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$)	278,9	227	763	173	Bo <i>et al.</i> (1999)
MEC	Pentadécane ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$)	283,0	206	769	158	Bo <i>et al.</i> (1999)
EM	Hexadécane ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}$)	291,2	236	773	182	Bo <i>et al.</i> (1999)
	Mélange de paraffine :					
MEC	C15-C16	281,1	153	-	-	Abhat (1983)
EM/MEC	RT6	281,1	174	770	134	Huang <i>et al.</i> (2010)
EM	RT10	283,1	152	780	119	Huang <i>et al.</i> (2010)
EM	RT20	295,1	130	750	98	Huang <i>et al.</i> (2010)
EM	Acides + pentadécane	286,4	142	-	-	Zalba <i>et al.</i> (2003)
Coulis	Glace	273,1	333	917	305	Weast <i>et al.</i> (1987)
	Hydrate :					
Coulis	CO_2	271,8-283,1	374	1065	398	Kang <i>et al.</i> (2001)
Coulis	TBAB (type A)	285,1	193	1082	209	Fukushima <i>et al.</i> (1999)
Coulis	TBPB	281,1	204	1140	233	Clain <i>et al.</i> (2012)

Les FFD solide-liquide permettent non seulement de transporter le froid d'un lieu de production (système frigorifique primaire) vers un lieu d'utilisation (ambiance à refroidir), mais ils peuvent également être stockés et servir de réserves d'appoint pour des procédés frigorifiques. La plupart des réalisations industrielles se composent en effet d'un générateur de coulis et d'un réseau de distribution associés à un ou plusieurs réservoirs de stockage contenant du coulis. Ces réservoirs de stockage jouent un rôle prépondérant dans le fonctionnement global du système. Ils permettent en effet de gérer de manière optimale la demande énergétique et de réduire la taille de l'installation. Il est possible par exemple de stocker le froid la nuit en profitant d'une électricité souvent moins coûteuse et d'une meilleure efficacité du système frigorifique primaire (pression de condensation plus basse). Ce froid peut ensuite être restitué pendant la journée lors des pics de consommation, en complément du froid produit par le système primaire (redimensionné à un niveau de puissance inférieur). Ce mode de fonctionnement permet ainsi une amélioration du système en termes d'efficacité énergétique, de flexibilité, de dimensionnement et donc de consommation d'énergie. La partie suivante présente différentes applications de stockage et de distribution de froid par FFD.

1.2.2.c. Applications de stockage et de distribution de froid par FFD

Actuellement, les coulis de glace sont les fluides frigopORTEURS diphasiques les plus répandus, avec une dizaine de réalisations en France et plusieurs centaines à l'échelle mondiale (en particulier au Japon). D'après les travaux de la littérature (Bellas et Tassou, 2005 ; Egolf et Kauffeld, 2005), on trouve les coulis de glace dans les domaines suivants :

- Domaine agroalimentaire : supermarchés, laiteries, fromageries, brasseries, chalutiers, que ce soit pour des réseaux de distribution, le stockage de froid ou pour le refroidissement par contact direct de produits alimentaires ;
- Domaine du transport : refroidissement des avions dans les aéroports pour le transport de froid sur de longues distances vers les lieux de stationnement ;
- Domaine pharmaceutique : refroidissement des parcs pharmaceutiques ;
- Domaine du conditionnement d'air : climatisation et réseaux de distribution de froid.

Les coulis de glace ont commencé à être produits par procédés thermiques au siècle dernier. Initialement composés d'eau et de particules de glace dont le diamètre était compris entre un et plusieurs centimètres, ils étaient principalement utilisés pour refroidir les mines. La production de coulis de glace à cristaux fins ($d_{\text{moy}} \leq 1 \text{ mm}$) a plus tard été appliquée à d'autres systèmes, tels que les meubles de ventes de supermarchés (Egolf et Kauffeld, 2005). Trois types de générateurs sont actuellement commercialisés pour la production de coulis de glace :

- Les générateurs de glace par rupture de surfusion : la phase aqueuse est amenée dans un état de surfusion, c'est-à-dire sans formation de glace à une température inférieure à la température de cristallisation théorique. La surfusion est rompue par une perturbation (mécanique, acoustique...), provoquant ainsi la formation de glace ;
- Les générateurs à surface raclée ou brossée : l'échangeur entre les circuits primaire et secondaire est composé de deux cylindres coaxiaux. Le fluide frigopORTEUR circule à l'intérieur du cylindre interne tandis que le fluide frigorigène circule dans la double enveloppe formée entre les deux cylindres. La chaleur latente de vaporisation du fluide frigorigène refroidit le fluide frigopORTEUR et provoque la cristallisation de la glace sur la paroi du cylindre. La glace formée est prélevée (raclée ou brossée) et mélangée à la phase liquide du frigopORTEUR. Le diamètre caractéristique des particules de glace produites par cette méthode est de l'ordre de 100 à 200 μm . Toutefois, la méthode présente quelques inconvénients, puisque les générateurs à surface raclée ou brossée sont limités en puissance et présentent des niveaux de fiabilité modérés.
- Les générateurs sous vide : il s'agit de former des cristaux de glace directement dans la masse du liquide en abaissant la pression pour atteindre le point triple de l'eau, soit le point où coexistent les trois phases : vapeur (d'eau), liquide (eau + soluté) et solide (cristaux de glace). Pour les frigopORTEURS à base de soluté non volatile, le point triple se situe en dessous de 610 Pa (Lugo *et al.*, 2006). En raison des volumes de vapeur à brasser, les équipements utilisés (turbomachines multi-étagées) sont volumineux et très coûteux. Ils sont plutôt réservés aux applications industrielles de très fortes puissances (>1 MW frigorifique), telles que les systèmes de refroidissement des mines de diamants (Afrique du Sud), et sont donc peu adaptés aux plus faibles puissances rencontrées dans le domaine agroalimentaire (quelques centaines de kW).

La Figure 9 représente l'une des plus importantes réalisations à base de coulis de glace ("ice slurry") appliquée au système de climatisation du building CAPCOM d'Osaka (Kuriyama et Sawahata, 2001). Ce système est composé d'un générateur à surface raclée, de réservoirs de stockage situés au sommet de la tour et d'un réseau de distribution pour les 17 étages.

Les FFD autres que les coulis de glace présentent nettement moins de réalisations à grande échelle. Différentes revues bibliographiques (Zhang *et al.*, 2010 ; Delgado *et al.*, 2012 ; Youssef *et al.*, 2013) répertorient les applications mettant en œuvre les émulsions, les coulis microencapsulés et les coulis d'hydrates. Les coulis de particules stabilisées en sont pour leur part encore au stade de développement.

Les émulsions ont été étudiées par différentes équipes en raison de leurs propriétés thermiques et rhéologiques adaptées aux applications de refroidissement, ainsi que pour leur mode de fabrication relativement simple et leur stabilité dans le temps (Inaba et Morita, 1995 ; Schalbart *et al.*, 2010 ; Kawaji, 2012). La mise en œuvre des émulsions a par ailleurs été réalisée par une équipe de l'institut Fraunhofer UMSICHT (Huang *et al.*, 2009) dans le cadre d'une application de climatisation solaire (puissance installée : 500 kW, 600 m de réseau).

Les coulis microencapsulés ont été testés par Griffiths and Eames (2007) pour le stockage et le distribution de froid dans une chambre climatisée. Ils ont également été utilisés dans une installation à grande échelle dédiée à la climatisation de l'aéroport Narita de Tokyo (Shibutani, 2002). Cette réalisation a été motivée par les prévisions de remplacement des fluides frigorigènes CFC par des HFC dont les performances énergétiques n'étaient pas satisfaisantes sans un changement complet du système frigorifique. Un réservoir de stockage de 970 m³ a ainsi permis au réseau de distribution de bénéficier d'un apport d'énergie supplémentaire en raison de la densité énergétique du coulis microencapsulés.

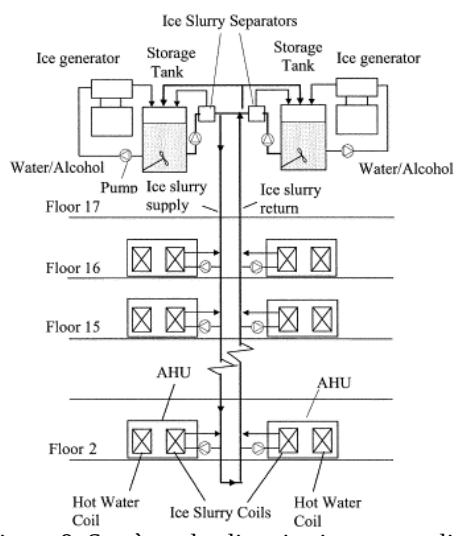


Figure 9. Système de climatisation par coulis de glace pour le building CAPCOM à Osaka, Japon (Kuriyama et Sawahata, 2001)

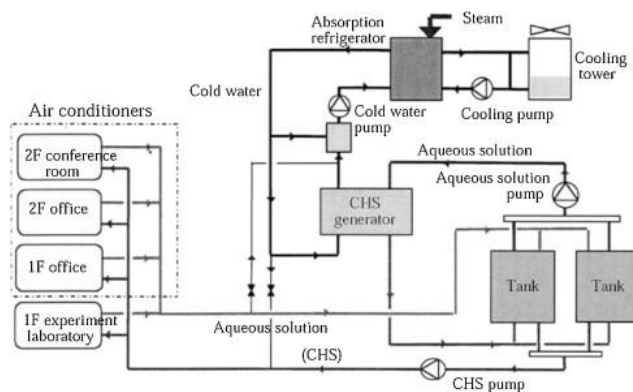


Figure 10. Système de climatisation par coulis de d'hydrates de TBAB pour les bureaux de NKK Corporation au Japon (Takao *et al.*, 2001)

Enfin, les coulis d'hydrates de TBAB ont été développés pour la climatisation d'immeubles de bureaux (NKK Corporation) au Japon (Fukushima *et al.*, 1999 ; Takao *et al.*, 2001 ; Ogoshi et Takao, 2004). La Figure 10 représente le système composé d'un générateur, de réservoirs de stockage et d'un réseau de distribution de coulis d'hydrates. Les auteurs ont travaillé sur des générateurs de type échangeur à surface raclée (Takao *et al.*, 2002) ou à surfusion (Takao *et al.*, 2005). D'après leurs résultats, l'installation à coulis d'hydrates présente une taille réduite (conduits, réservoirs), ce qui pourrait entraîner une réduction de 50 % de la consommation globale d'énergie (diminution de la puissance de pompage).

I.3. Critères de valorisation des hydrates de gaz en réfrigération

Afin d'envisager une application des coulis d'hydrates comme fluides frigoporteurs diphasiques en réfrigération secondaire, plusieurs critères essentiels doivent être respectés :

- Des conditions thermodynamiques adaptées : d'une part une pression d'équilibre basse (≤ 1 MPa) essentielle pour la viabilité technico-économique du procédé ; d'autre part une large gamme de température compatible avec les applications envisagées (procédé de refroidissement, conditionnement, entreposage, climatisation...) et la possibilité de travailler à des températures stables permettant de réduire les irréversibilités thermodynamiques du système primaire de production de froid (évaporateur) et de garantir une homogénéité de température côté utilisateur ;
- Une densité énergétique élevée : les hydrates doivent présenter une variation d'enthalpie de changement de phase élevée leur permettant de stocker, de véhiculer et de restituer de grandes quantités d'énergie. Une densité énergétique élevée est essentielle pour limiter les pertes exergétiques liées au pompage et optimiser l'efficacité, la flexibilité et le dimensionnement de l'installation ;
- Des cinétiques de formation et de dissociation favorables : ce critère est lié à l'intensification des transferts et au contrôle de la quantité d'hydrates dans le système. Les cinétiques de formation et de dissociation dépendent des conditions de pression et de température, de la nature du milieu (composition, concentration, présence d'additifs) et de sa mise en forme (volumes et surfaces réactionnels). Pour les applications de stockage de froid, une fraction en hydrates maximale est favorisée, tandis que pour la distribution de froid, un coulis présentant une fraction en hydrates bornée (20-30 %) est préférable.
- Une génération efficace des cristaux d'hydrates : la cristallisation des hydrates ne doit pas être une étape pénalisante du procédé. Des méthodes de fabrication de type non mécanique doivent être privilégiées, contrairement au procédé de génération de coulis de glace par échangeurs à surface raclée ou brossée, limités en puissances et peu fiables. La méthode de génération doit également permettre de former des hydrates avec une distribution en taille (fines particules) permettant d'intensifier les transferts massiques et thermiques ;
- De bonnes conditions d'écoulement : le coulis suffisamment concentré en hydrates (20-30 %) doit s'écouler à un débit minimal pour véhiculer et échanger efficacement l'énergie, sans risque de sédimentation ou de prise en masse, mais avec de faibles pertes de charge pour limiter la puissance de pompage ;
- De bonnes conditions de transfert thermique : le comportement thermique des particules dispersées ne doit pas être limitant (surface interfaciale solide-liquide et coefficient d'échange local suffisamment importants) et les régimes d'écoulement doivent favoriser les échanges thermiques avec le milieu à refroidir. Ce refroidissement est principalement dû à la chaleur absorbée par la dissociation des hydrates (réaction endothermique). Dans le cas des hydrates de gaz, il est nécessaire de gérer les transferts gazeux issus de leur dissociation afin d'assurer un bon comportement thermique du coulis et donc une restitution du froid efficace.

Ces critères ont guidé mes travaux de recherche sur les coulis d'hydrates effectués depuis dix ans. Ma participation à l'encadrement de différentes thèses (Marinhas, 2006 ; Martínez, 2009 ; Mayoufi, 2010 ; Jerbi, 2011 ; Clain, 2010-2013 ; Njikam, 2011-2014) et post-doctorats (Chatti, 2004 ; Lin, 2007 ; Youssef, 2012) a en outre grandement contribué au développement de cette thématique. La première thèse (Marinhas, 2006) et le premier post-doctorat (Chatti, 2004) réalisés sur le sujet, tous deux financés par le même projet (Energie-CNRS/Hydrates, 2003-2005), ont montré que les hydrates de CO₂ possédaient des propriétés thermodynamiques (température, variation d'enthalpie de dissociation) très avantageuses pour les applications de réfrigération secondaire. Cette thèse a également apporté les premières réponses quant à la génération des coulis d'hydrates de CO₂ et à leurs conditions d'écoulement en boucle dynamique. Le second travail de thèse (Martínez, 2009) a consisté à optimiser les propriétés thermodynamiques et rhéologiques des coulis d'hydrates de CO₂ par l'utilisation d'additifs thermodynamiques de type hydratogène ou cinétiques de type surfactant/antiagglomérant. A la suite d'études préliminaires sur les hydrates mixtes de CO₂ et TBAB (Lin, 2007), une troisième thèse (Mayoufi, 2010), soutenue par le projet ADEME/Dynamhydrates (2007-2010), s'est intéressée à un ensemble de sels d'alkyl-onium en raison de leur capacité à former des structures semiclathrates stables à pression atmosphérique et des coulis présentant des propriétés d'écoulement intéressantes. Ces sels en présence de CO₂ ont également permis de former des hydrates mixtes combinant différents avantages (enthalpies élevées, pressions basses, large gamme de températures). La quatrième thèse sur les hydrates (Jerbi, 2011), soutenue par le même projet (ADEME/Dynamhydrates, 2007-2010), a permis la mise en œuvre d'un système pré-pilote de formation d'hydrates en réacteur de type semi-batch et de distribution en boucle dynamique pour l'évaluation des propriétés d'écoulement et de transfert thermique des coulis. Enfin, l'étude d'hydrates en émulsion a été réalisée dans le cadre du dernier post-doctorat (Youssef, 2012), financé par le projet ANR/TES-PCS (2010-2013). Actuellement, trois thèses sont en cours : l'une focalisée sur le couplage entre le stockage et la distribution de froid par coulis d'hydrates (Clain, 2010-2013), avec une ouverture sur les applications multi-températures centralisées (ADEME/Mixhyté, 2011-2013) ; une autre concernant en partie la maîtrise de l'injection de gaz visant à optimiser la taille des cristaux d'hydrates produits en solutions et donc les propriétés d'écoulement et le potentiel de restitution d'énergie des coulis associés (Njikam, 2011-2014) ; enfin, une dernière ayant pour objectif de proposer une étude exergetique des systèmes de réfrigération secondaire intégrant les hydrates (Oignet, 2012-2015).

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à une production scientifique regroupant une vingtaine de publications (Fournaison *et al.*, 2004 ; Chatti *et al.*, 2005 ; Delahaye *et al.*, 2006 ; Guilpart *et al.*, 2006 ; Marinhas *et al.*, 2006 ; Marinhas *et al.*, 2007 ; Delahaye *et al.*, 2008 ; Martínez *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008 ; Delahaye *et al.*, 2010 ; Jerbi *et al.*, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2010 ; Delahaye *et al.*, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2011 ; Langlois *et al.*, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2012 ; Clain *et al.*, 2012 ; Jerbi *et al.*, 2013 ; Youssef *et al.*, 2013 ; Lin *et al.*, 2013) et une quarantaine de communications à des congrès. Cette production s'articule autour de deux thèmes principaux : l'utilisation des hydrates comme matériaux de stockage de froid (approche thermodynamique) et la valorisation des coulis d'hydrates pour la distribution de froid (approche rhéologique). Ainsi, le bilan des travaux présentés dans ce rapport suit cette dichotomie (cf. Chapitre II et Chapitre III).

Chapitre II. Approche thermodynamique : Etude des hydrates pour le stockage de froid

D'après les critères de valorisation présentés dans le chapitre précédent, les coulis d'hydrates peuvent être adaptés à la réfrigération à condition de remplir deux conditions essentielles : être capable de stocker une importante quantité d'énergie frigorifique ; être capable de véhiculer cette énergie et de la transférer au milieu utilisateur. Ces critères constituent les deux axes de recherche présentés dans le cadre de ce rapport. Le premier thème est traité dans ce chapitre selon une approche thermodynamique.

L'aptitude des coulis d'hydrates à stocker l'énergie dépend principalement de la variation d'enthalpie de changement de phase des hydrates et de leur concentration dans le milieu. Le produit de ces deux grandeurs est représentatif de la densité énergétique des coulis d'hydrates. Les conditions d'équilibre thermodynamique et les cinétiques de changement de phases jouent également un rôle essentiel sur la faisabilité du procédé de stockage de froid par coulis d'hydrates.

Les travaux présentés dans ce chapitre constituent une approche thermodynamique liée à l'étude des hydrates comme matériaux de stockage de froid. Les hydrates ont été étudiés en raison de leurs propriétés thermodynamiques favorables aux applications de refroidissement, en particulier leur large domaine de température d'équilibre et surtout leur variation d'enthalpie de dissociation élevée (également appelée dans la littérature "enthalpie de dissociation" ou "chaleur latente de fusion"). La limitation des pressions d'équilibre des hydrates et la connaissance de leur composition ont également motivé l'étude de leurs propriétés thermodynamiques.

Deux outils calorimétriques ont été utilisés pour l'obtention de ces grandeurs : un dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD) développé à Irstea et un dispositif de microcalorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry, ou μ DSC) développé à l'ENSTA. L'intérêt de ces dispositifs expérimentaux est qu'ils permettent d'une part de déterminer les points d'équilibre triphasique liquide-hydrate-vapeur (L_w - H - V) par formation et dissociation d'hydrates, et donc d'établir les diagrammes de phases des mélanges. D'autre part, ces dispositifs permettent de mesurer l'enthalpie de dissociation des hydrates.

A partir des données d'équilibre et d'enthalpie de dissociation, il est possible de déterminer le nombre d'hydratation et donc la composition des hydrates. La détermination du nombre d'hydratation s'effectue par le biais de modèles thermodynamiques. Les équilibres de phases (L_w - H - V) ont également été évalués par une approche de modélisation thermodynamique.

Ce chapitre s'organise selon trois parties principales : une première partie concernant l'état de l'art sur les domaines d'existence des hydrates ; une deuxième partie méthodologique relative aux dispositifs expérimentaux et aux modèles employés ; une troisième partie présentant les résultats obtenus sur les propriétés thermodynamiques des hydrates simples de CO_2 et mixtes de CO_2 + additifs étudiés dans le cadre de ces travaux.

II.1. Etat de l'art sur les domaines d'existence des hydrates

A partir de données expérimentales, généralement obtenues par analyse calorimétrique, ou théoriques, il est possible de représenter les conditions thermodynamiques d'existence des hydrates selon deux formes :

- Par les diagrammes de phases (T, P), à une concentration donnée en molécule invitée. Certains équilibres multiphasiques (hydrates + autres phases : vapeur, liquide et/ou solide) sont indépendants de cette concentration en molécule invitée sur des plages de concentrations restreintes. La représentation (T, P) est usuelle pour les hydrates de gaz. Dans le cas des hydrates de CO_2 , le domaine d'équilibre triphasique eau liquide-hydrate-vapeur ($L_w\text{-}H\text{-}V$) s'étend en température de 271,8 à 283,1°K et en pression de 1,0 MPa à 4,5 MPa ;
- Par les diagrammes de phases à pression fixée (x, T) ou (wt, T), avec x ou wt la concentration molaire ou massique en molécule invitée dans la phase liquide. Cette représentation est courante pour les hydrates à pression atmosphérique (de THF, de sels d'alkyl-onium).

II.1.1. Représentation (T, P)

Les conditions d'équilibre des systèmes eau- CO_2 ont été établies à partir des données expérimentales issues de la littérature (Deaton et Frost, 1946 ; Unruh et Katz, 1949 ; Larson, 1955 ; Robinson et Mehta, 1971 ; Vlahakis *et al.*, 1972 ; Adisasmito *et al.*, 1991 ; Yang *et al.*, 2000). La compilation de ces travaux permet d'illustrer par une représentation (T, P) les diagrammes de phases de ces systèmes selon deux gammes de fraction molaire en CO_2 totale dans le système (X_{CO_2}), l'une dite faible (Figure 11) pour une $X_{\text{CO}_2} \leq 1/(1+nb_h)$, nb_h étant le nombre d'hydratation (I.1.1.c), l'autre dite élevée (Figure 12) pour $X_{\text{CO}_2} \geq 1/(1+nb_h)$. Il existe néanmoins plusieurs équilibres de phases communs aux concentrations en CO_2 faibles et élevées :

- Trois domaines d'équilibre diphasiques : Eau liquide-vapeur ($L_w\text{-}V$) ; CO_2 liquide-eau liquide ($L_{\text{CO}_2}\text{-}L_w$) ; Glace-vapeur ($I\text{-}V$).
- Cinq courbes d'équilibres triphasiques : Eau liquide- CO_2 liquide-vapeur ($L_w\text{-}L_{\text{CO}_2}\text{-}V$) ; Eau liquide- CO_2 liquide-hydrate ($L_w\text{-}L_{\text{CO}_2}\text{-}H$) ; Eau liquide-hydrate-vapeur ($L_w\text{-}H\text{-}V$) ; Glace-hydrate-vapeur ($I\text{-}H\text{-}V$) ; glace-eau liquide-vapeur ($I\text{-}L_w\text{-}V$).
- Deux points quadruples Q_1 (271.8 K, 1.0 MPa) et Q_2 (283.1 K, 4.5 MPa) représentant la coexistence de 4 phases : Glace-hydrate-eau liquide-vapeur ($I\text{-}H\text{-}L_w\text{-}V$) pour Q_1 ; Hydrate-eau liquide-vapeur- CO_2 liquide ($H\text{-}L_w\text{-}V\text{-}L_{\text{CO}_2}$) pour Q_2 .

Dans le cas des hydrates de CO_2 , d'autres équilibres présentant une phase hydrate diffèrent selon que la concentration en CO_2 est faible (excès d'eau) ou élevée (excès de CO_2).

Diagramme de phases (T, P) du mélange eau- CO_2 à faible concentration en CO_2

Pour de faibles concentrations en CO_2 (Figure 11), en plus des équilibres communs précités, les hydrates peuvent être en équilibre diphasique avec l'eau liquide (domaine $L_w\text{-}H$) ou la glace (domaine $I\text{-}H$), ou bien en équilibre triphasique avec les deux (courbe $I\text{-}L_w\text{-}H$). On peut illustrer cela par un refroidissement isobare (avec $P_{Q_1} < P < P_{Q_2}$) fictif partant d'un point dans le domaine $L_w\text{-}V$. Le CO_2 et l'eau disponibles cristallisent sous forme d'hydrates lors de la

baisse de température, puis, lorsque tout le CO_2 a été consommé par la cristallisation, ne restent plus que les phases hydrate et eau liquide (domaine L_w-H). A plus basse température, au-delà de la courbe $I-H-V$, l'eau restante cristallise sous forme de glace (domaine $I-H$).

Diagramme de phases (T, P) du mélange eau- CO_2 à concentration en CO_2 élevée

Pour des concentrations en CO_2 élevées (Figure 12), en plus des équilibres précédemment cités, les hydrates peuvent être en équilibre diphasique avec le CO_2 vapeur (domaine $H-V$) ou le CO_2 liquide (domaine $L_{\text{CO}_2}-H$), ou bien en équilibre triphasique avec les deux (courbe $L_{\text{CO}_2}-H-V$). On peut illustrer cela par une augmentation de pression isotherme (avec $T_{Q_1} < T < T_{Q_2}$) fictive partant d'un point dans le domaine L_w-V . Le CO_2 et l'eau disponibles cristallisent sous forme d'hydrates sous l'effet de la pression, puis, lorsque toute l'eau a été consommée par la cristallisation, ne restent plus que les phases hydrate et vapeur (domaine $H-V$). A plus forte pression encore, au-delà de la courbe $L_{\text{CO}_2}-H-V$, le CO_2 restant se liquéfie (domaine $L_{\text{CO}_2}-H$).

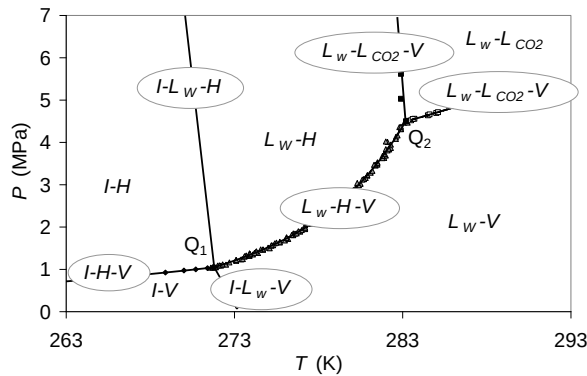


Figure 11. Diagramme de phases (T, P) du mélange eau- CO_2 à concentration en CO_2 faible

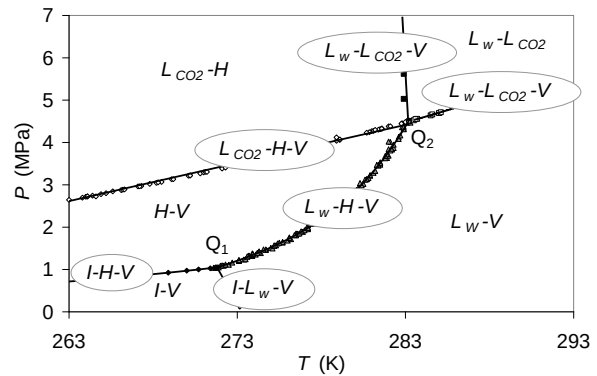


Figure 12. Diagramme de phases (T, P) du mélange eau- CO_2 à concentration en CO_2 élevée

II.1.2. Représentation (wt, T)

La représentation (wt, T) concerne généralement les hydrates à pression atmosphérique, tels que les semiclathrates de sels d'alkyl-onium (Figure 13) ou les clathrates de THF (Figure 14).

Diagramme de phase du mélange eau-sels d'alkyl-onium (TBAB, TBACl, TBAF)

La Figure 13 illustre les diagrammes de phases de mélanges eau-sels d'alkyl-onium tels que le bromure, le chlorure et le fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAB, TBACl et TBAF) compilés par Zhang *et al.* (2010) à partir des données de la littérature (Dyadin et Udachin, 1984 ; Nakayama, 1987 ; Lipkowski *et al.*, 2002 ; Ogoshi et Takao, 2004 ; Darboret *et al.*, 2005 ; Oyama *et al.*, 2005 ; Rodionova *et al.*, 2008). Sur ces diagrammes, chaque point représente la limite de stabilité en température de l'hydrate de sel (TBAB, TBACl ou TBAF) dans un système de composition globale donnée. Ces points définissent une courbe de liquidus, qui délimite le domaine d'existence de l'hydrate (sous la courbe) et le domaine monophasique liquide (au-dessus). Les hydrates de sel sont des composés stœchiométriques dont la composition correspond au maximum de la courbe de liquidus (cas d'une fusion congruente). De part et d'autre de cette composition stœchiométrique, s'étend sous le liquidus le domaine diphasique liquide + solide. Dans ces conditions, lors du refroidissement d'un mélange liquide, le changement de phase s'effectue le long de la courbe d'équilibre et la composition liquide/solide du mélange évolue avec la température. En revanche, pour un mélange liquide à composition stœchiométrique, le changement de phase s'effectue à

température constante (maximum de la courbe). Il s'agit dans ce cas d'un changement de phase congruent, donc sans variation de la concentration en soluté dans la phase liquide lors de la transformation. A la concentration stœchiométrique, le mélange peut donc être totalement converti en hydrate.

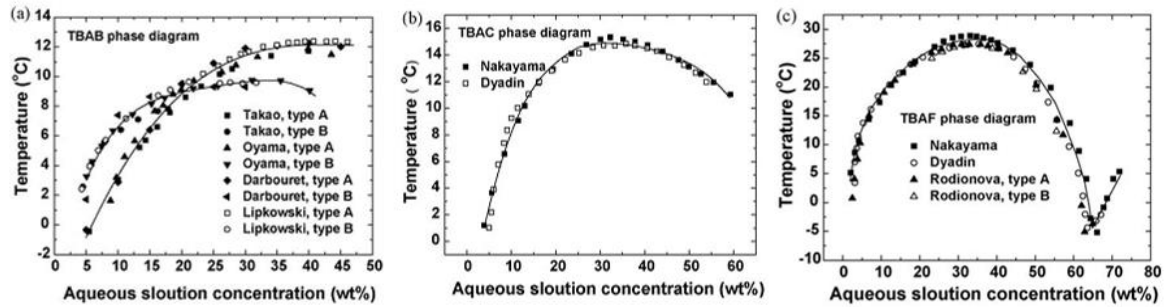


Figure 13. Diagrammes de phases (wt, T) des hydrates de TBAB (gauche), TBACl (centre) et TBAF (droite)

Les diagrammes de phases peuvent être utilisés pour déterminer la fraction en solide d'un mélange diphasique de composition globale donnée à une température donnée. Cette information est essentielle en particulier pour la caractérisation des propriétés d'écoulement de ce type de mélange diphasique étant donné que le comportement rhéologique des suspensions dépend de la teneur en particules solides.

Diagramme de phase du mélange eau-THF

La Figure 14 représente le diagramme de phases du mélange eau-THF à pression atmosphérique pour des concentrations en THF inférieures à 30 % et des températures comprises entre 268 et 278 K (Dyadin *et al.*, 1973 ; Hanley *et al.*, 1989 ; Otake *et al.*, 2000 ; Delahaye *et al.*, 2006). Dans ces conditions, le THF pur se trouve à l'état liquide puisque sa température d'ébullition est de 338 K. De même que précédemment (Figure 13), les points supérieurs représentent la limite de stabilité en température de l'hydrate de THF, dont la composition (stœchiométrique) correspond également au maximum de la courbe de liquidus, ici environ 19 % massique. On constate en outre des points alignés horizontalement (solidus) représentant la limite de stabilité en température (272 K) de l'eutectique glace-hydrate (*I-H*). L'eutectique est un mélange de deux corps purs, ici la glace et l'hydrate de THF, qui fond et se solidifie à température constante. Il se comporte donc comme un corps pur simple lors de son changement de phase. La composition du mélange eutectique dépend de la position du point de concours des deux liquidus et du solidus (ici proche de 4 % massique).

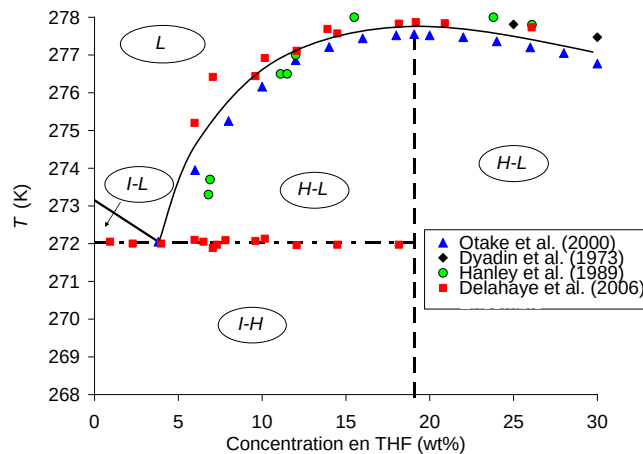


Figure 14. Diagramme de phases (wt, T) du mélange eau-THF à pression atmosphérique

II.2. Méthodologie de l'approche thermodynamique

II.2.1. Dispositifs et protocoles de calorimétrie

II.2.1.a. Analyse thermique différentielle (ATD)

Le dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD, Figure 15) a été développé et décrit dans le cadre de nos premiers travaux sur les hydrates (Fournaison *et al.*, 2004). Il est constitué de deux cellules en verre (volume ~ 40 ml) équipées d'agitateurs magnétiques. L'une d'elles (1) contient le mélange à étudier, l'autre (2) une solution inerte. L'ensemble est plongé dans un bain (3) thermostaté au moyen d'une unité de refroidissement (4). Une pompe seringue (ISCO, 1000 D) alimentée par une bouteille de CO_2 (6) permet d'injecter dans les cellules une quantité de gaz calibrée. L'instrumentation, reliée à une interface d'acquisition (7), comprend deux thermocouples (type T) à l'intérieur des cellules (8) et deux capteurs de pression (9). Huit thermocouples connectés en série mesurent la différence de flux thermique entre les deux cellules (principe de Tian-Calvet) : le signal obtenu est appelé signal ATD. Cette mesure différentielle entre les deux cellules permet d'amplifier les phénomènes thermiques (changements de phase) et de corroborer leur observation visuelle. Le dispositif permet de balayer une large gamme de pression (0-3 MPa) et de température (263-303 K).

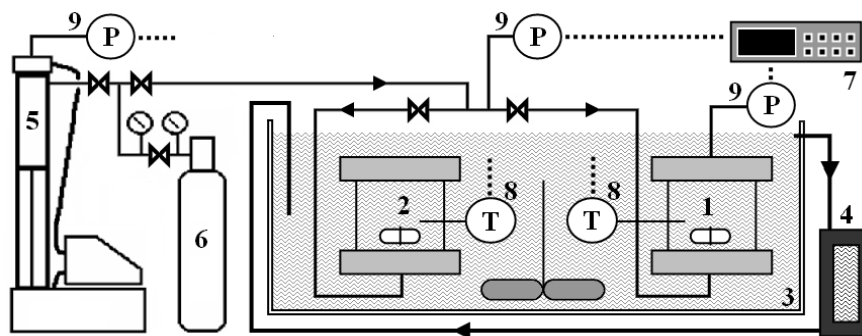


Figure 15. Dispositif expérimental d'Analyse Thermique Différentielle (Fournaison *et al.*, 2004)

Afin d'étudier les changements de phase des hydrates, des cycles thermiques sont appliqués aux cellules. Le mélange de la cellule de référence (2) étant inerte dans les conditions de pression et de température étudiées, tout signal ATD significatif peut correspondre à un changement de phase du mélange de la cellule de mesure (1). Les cellules sont tout d'abord soumises à une rampe de température négative ($-1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) pour refroidir le mélange à étudier (solution saturée en CO_2) jusqu'à une température inférieure à 273 K dans le cas de la formation de mélanges glace-hydrates ou supérieure à 273 K pour la formation d'hydrates seuls. Lorsque la température et la pression sont stables, la cristallisation des hydrates est amorcée par une rupture de surfusion provoquée par une agitation ponctuelle (magnétique). Une partie de l'eau est alors convertie en hydrate pour atteindre un nouvel état d'équilibre. Cette cristallisation, exothermique, s'accompagne d'une différence de flux thermique entre les deux cellules correspondant à un pic d'ATD (Figure 16) et à un pic de température (non représenté, similaire au pic d'ATD). La formation des hydrates entraîne également une baisse de pression (Figure 16), puisqu'elle consomme plus de gaz que la dissolution dans l'eau ($> 10\%$ de CO_2 dans l'hydrate contre $\sim 2\%$ de CO_2 dissous dans le liquide). En système fermé, la formation des hydrates s'arrête lorsque le CO_2 n'est plus en excès par rapport à la quantité de CO_2 correspondant à l'équilibre $L_w\text{-}H\text{-}V$ (II.1.1).

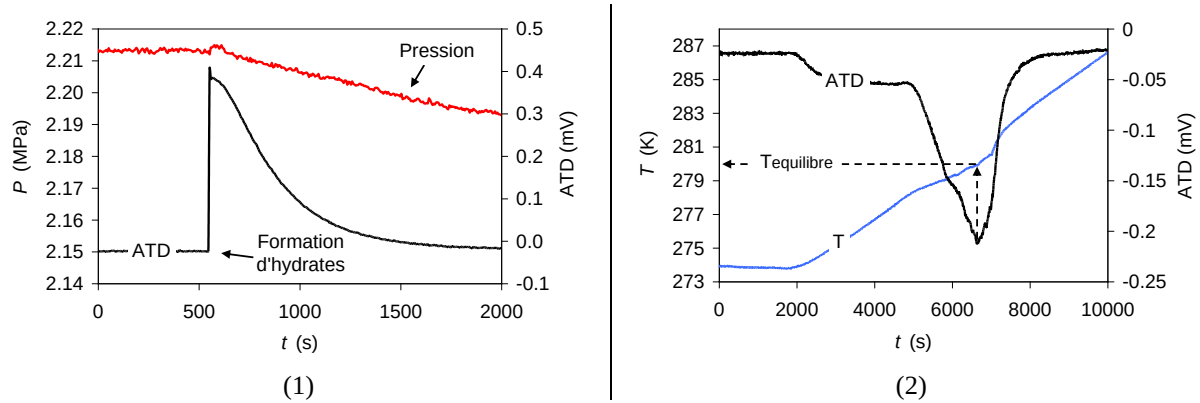


Figure 16. Exemple de mesure d'ATD lors de la formation (1) et la dissociation (2) d'hydrates de CO₂ formés à partir de 20 mg d'eau sous une pression de CO₂ de 2.213 MPa et une température de 274 K

Une fois les hydrates formés et le système stabilisé, les cellules sont soumises à une rampe de température positive (0.05-0.2 K.min⁻¹) afin de suivre la cinétique de réchauffement et de dissociation endothermique des hydrates. Lors de cette dissociation, le signal d'ATD forme un nouveau pic dont l'aire permet de déterminer l'enthalpie de changement de phase des hydrates dissociés (par étalonnage avec l'aire associée à la fusion d'un échantillon de glace de masse connue). Par ailleurs, la position de l'extremum du pic ATD correspond aux conditions d'équilibre triphasique liquide-hydrate-vapeur (L_w-H-V), comme l'illustre la Figure 16.

II.2.1.b. Microcalorimétrie différentielle (DSC)

Le dispositif de microcalorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry, Figure 17) a été développé à l'ENSTA et décrit dans le cadre de nos premières collaborations sur l'étude des hydrates (Delahaye *et al.*, 2006 ; Marinha *et al.*, 2006). Ce dispositif est équipé de deux cellules en acier inoxydable (volume : 200 μ l) contenues dans un four assurant le chauffage, relié à une bouteille d'azote liquide pour le refroidissement. Le four est muni de capteurs de flux thermiques (principe Tian-Calvet). Un capteur de pression équipe la cellule de mesure M. Sa pression est maintenue constante au moyen d'une pompe seringue (ISCO, 100 DM). La cellule de référence R contient de l'air à pression atmosphérique. On utilise pour la mesure des échantillons d'environ 20 μ l de solution à base d'eau distillée et dégazée par ultrason. L'alimentation en gaz est assurée par un capillaire en acier inoxydable permettant d'appliquer à l'échantillon une pression contrôlée de CO₂ (Air Liquide, pureté : 99,995 %_{vol}). Enfin, un balayage à l'azote permet d'éviter la condensation sur le creuset.

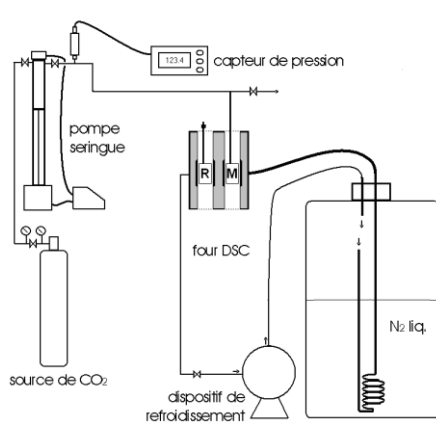


Figure 17. Dispositif expérimental de calorimétrie différentielle (1) et zoom sur la cellule de mesure M (2)

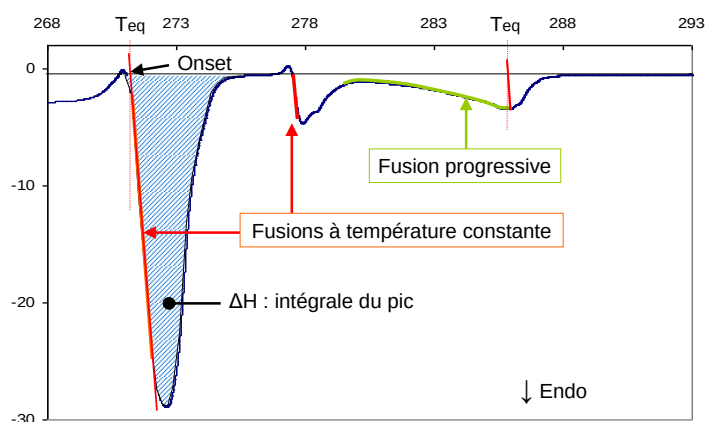


Figure 18. Détermination de l'enthalpie et de la température de dissociation d'un échantillon pour une fusion à température constante ou progressive (exemple d'un mélange CO₂-THF-eau)

L'agitation du milieu accélère la formation des hydrates. Or, contrairement au dispositif d'ATD, les microcellules de DSC n'offrent pas cette possibilité. Afin d'accélérer le processus de formation des hydrates de CO₂ et assurer un taux de conversion élevé, il a été adopté une méthode par cycles successifs de refroidissement et de réchauffement à pression constante (Marinhas *et al.*, 2006). Pour chaque cycle thermique, l'échantillon est refroidi à 255 K, température suffisamment basse pour permettre sa cristallisation totale (glace et hydrate), puis réchauffé jusqu'à une température inférieure à la température de dissociation de l'hydrate. L'échantillon (contenant l'hydrate) est alors refroidi pour entamer un nouveau cycle. Ainsi, lors de chaque cycle, l'eau libre cristallise puis se liquéfie, tandis que l'hydrate s'accumule progressivement, le système étant alimenté en CO₂. Au dernier réchauffement, le mélange est ramené à température ambiante : la quantité résiduelle de glace est calculée à partir de l'aire de son pic de fusion (enthalpie connue). On déduit alors la quantité d'hydrate complémentaire formée et son enthalpie de dissociation par intégration du dernier pic de fusion (Figure 18). La position des pics permet de déterminer les températures d'équilibre. Pour les fusions à température constante (corps pur, composition stœchiométrique, eutectique), le point d'onset du pic donne la température d'équilibre (Figure 18). Pour les fusions progressives (mélanges), différentes méthodes existent, parmi lesquelles la projection de l'extremum du pic progressif parallèlement au front de montée linéaire du pic à température constante.

II.2.2. Modélisation thermodynamique

II.2.2.a. Composition des hydrates de gaz

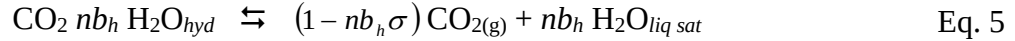
La composition des hydrates est définie par le nombre d'hydratation nb_h , rapport entre le nombre de moles d'eau et de gaz (molécule invitée) dans l'hydrate (Eq. 2). Ce nombre peut être déterminé par différentes méthodes expérimentales telles que la diffraction des rayons X (Udachin *et al.*, 2001), la spectroscopie Raman (Uchida *et al.*, 1995) ou la résonance magnétique nucléaire (Ripmeester et Ratcliffe, 1998), qui n'ont cependant pas été employées pour la présente étude. Des approches thermodynamiques permettent également d'atteindre le nombre d'hydratation. L'une d'elle consiste à mesurer en réacteur la quantité de gaz piégée dans l'hydrate en s'appuyant sur des mesures PVT (pression, volume, température) et un bilan de matière (Kang *et al.*, 2001). Les dispositifs de calorimétrie utilisés pour la présente étude ne permettent cependant pas de mesurer précisément cette quantité de gaz en raison des faibles volumes mis en jeu. Une autre méthode thermodynamique, employée dans le cadre de nos travaux (Marinhas *et al.*, 2006 ; Martínez *et al.*, 2008 ; Mayoufi *et al.*, 2010) et adaptée à nos dispositifs, s'appuie sur les données d'équilibre de phases et d'enthalpie de dissociation des hydrates. Le principe consiste à exprimer l'enthalpie de dissociation des hydrates selon deux unités différentes, l'une exprimée en kJ par mole de gaz dans l'hydrate, déduite des courbes d'équilibre (T, P) liquide-hydrate-vapeur, l'autre en kJ par mole d'eau dans l'hydrate, mesurée par calorimétrie. Le nombre d'hydratation est alors égal au rapport des enthalpies :

$$nb_h = \frac{n_{\text{eau dans l'hydrate}}}{n_{\text{gaz dans l'hydrate}}} = \frac{\Delta H (\text{kJ.mol}_{\text{gaz}}^{-1})}{\Delta H (\text{kJ.mol}_{\text{eau}}^{-1})} \quad \text{Eq. 3}$$

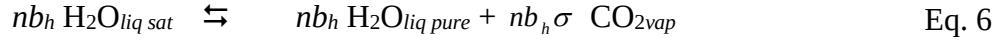
Le calcul de l'enthalpie de dissociation des hydrates ΔH exprimée en kJ.mol_{gaz}⁻¹ à partir des données d'équilibre (T, P) peut être effectué via la relation de Clapeyron (Anderson, 2003) :

$$\Delta H = T \Delta v \frac{dP}{dT} \quad \text{Eq. 4}$$

Dans cette relation ΔH et Δv ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) représentent respectivement les variations d'enthalpie et de volume molaire au cours du changement de phase de type :



Avec la phase liquide saturée en CO_2 définie par :



L'application de la relation de Clapeyron (Eq. 4) requiert donc la connaissance des volumes spécifiques des différentes phases, ainsi que celle de la solubilité σ ($\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$) et de la compressibilité du gaz. En se plaçant au point quadruple Q_1 (271.8 K, 1.0 MPa) où glace, hydrate, eau liquide et CO_2 vapeur coexistent, Anderson (2003) modélise la composition et l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO_2 à partir des courbes d'équilibre et de la relation de Clapeyron.

Lorsque certaines données de la relation de Clapeyron sont indisponibles (cas des mélanges), il est possible de recourir à l'approximation de Clausius-Clapeyron (Larson, 1955), qui néglige dans la variation de volume molaire Δv la part due aux phases denses. Le terme Δv vaut alors ZRT/P (Z : facteur de compressibilité) et la relation de Clapeyron (Eq. 4) devient :

$$-\frac{\Delta H}{ZR} = \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad \text{Eq. 7}$$

En représentant $\ln P$ en fonction de $1/T$ à partir de données d'équilibre, la pente des courbes permet à partir de la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7) de déterminer l'enthalpie de dissociation des hydrates ΔH ($\text{kJ} \cdot \text{mol}_{\text{gaz}}^{-1}$), et ainsi nb_h (Eq. 3). La relation de Clausius-Clapeyron n'est toutefois valable que pour un système monovariant, soit pour les hydrates simples ou mélanges congruents (eutectique, stœchiométrique). Par ailleurs, l'occupation des cages et la composition du gaz doivent être constantes et le changement de volume de la phase dense négligeable devant celui de la phase vapeur (Sloan et Fleyfel, 1992).

Lorsque le gaz est très soluble dans l'eau, comme c'est le cas du CO_2 , les changements de volume de la phase liquide ne sont plus négligeables. Pour tenir compte de ce cas particulier, Yoon et al. (2003) ont proposé une modification de la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7) :

$$-\frac{\Delta H + nb_h \times \Delta H_{dissolutio n}}{\frac{R}{y}(1 - nb_h \sigma)_z - nb_h \frac{P \Delta v}{T}} = \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad \text{Eq. 8}$$

L'expression de Yoon et al. (2003) ou de Clausius-Clapeyron améliorée (Eq. 8) tient compte de l'enthalpie de dissolution du gaz dans l'eau, soit dans le cas du CO_2 (Carroll *et al.*, 1991) :

$$\Delta H_{dissolution} = 106,56 - 6,2634 \cdot 10^4/T + 7,475 \cdot 10^6/T^2 \quad \text{Eq. 9}$$

Le nombre d'hydratation nb_h intervient également dans l'expression de Clausius-Clapeyron améliorée (Eq. 8). Ainsi, la détermination de nb_h nécessite la résolution d'un système d'équations (Eq. 3 et Eq. 8), contrairement au cas où la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7) est appliquée pour déterminer l'enthalpie de dissociation puis nb_h (via l'Eq. 3).

II.2.2.b. Théorie des équilibres de phases appliquée aux hydrates

Les conditions d'équilibre L_w-H-V ont été modélisées dans le cadre de nos travaux (Delahaye *et al.*, 2006 ; Martínez *et al.*, 2008) par une approche basée sur l'égalité des différences de potentiels chimiques de l'eau entre une structure hydrate vide fictive β (sans molécule invitée) et la phase liquide, d'une part, et la structure β et la phase hydrate d'autre part :

$$\Delta\mu^{\beta-L} = \Delta\mu^{\beta-H} \quad \text{Eq. 10}$$

La différence de potentiels chimiques $\Delta\mu^{\beta-L}$ (J.mol^{-1}) (Eq. 10) peut se décomposer en cinq termes d'après Holder *et al.* (1980), correspondant à l'état de référence, l'influence de la pression, l'influence de la température (2 termes) et l'activité de l'eau dans la phase liquide :

$$\frac{\Delta\mu^{\beta-L}}{T} = \frac{\Delta\mu_o^{\beta-L}}{T} + \frac{P \Delta v^{\beta-L}}{T} + \left[\Delta h_o^{\beta-L} - \Delta C_p^{\beta-L} T_{ref} \right] \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) - \Delta C_p^{\beta-L} \ln \frac{T}{T_{ref}} - R \ln a_{\text{H}_2\text{O},\text{liq}} \quad \text{Eq. 11}$$

Les termes $\Delta\mu_o^{\beta-L}$, $\Delta v^{\beta-L}$ ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$), $\Delta C_p^{\beta-L}$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et $\Delta h_o^{\beta-L}$ (J.mol^{-1}) (Eq. 11) dépendent de la structure de l'hydrate (Holder *et al.*, 1980 ; Munck *et al.*, 1988). Le terme $\Delta\mu^{\beta-H}$ (J.mol^{-1}) (Eq. 10) est évalué par l'expression de van der Waals et Platteeuw (1959) :

$$\Delta\mu^{\beta-H} = -RT \sum_j \eta_j \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

Le terme η_j représente le nombre de cages de type j par molécule d'eau dans une maille et le terme θ_{ij} la proportion de cages de type j occupées par l'espèce i (degré de saturation), qui s'exprime par la relation d'adsorption de Langmuir (une molécule de gaz au plus par cage) :

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} f_i}{1 + \sum_k C_{kj} f_k} \quad \text{Eq. 13}$$

La constante de Langmuir C_{ij} (Eq. 13) peut être déterminée dans le cas des hydrates (Parrish et Prausnitz, 1972) par une relation empirique valable entre 260 et 300 K :

$$C_{i,j}(T) = \frac{A_{i,j}}{T} \exp \left(\frac{B_{i,j}}{T} \right) \quad \text{Eq. 14}$$

Les termes $A_{i,j}$ et $B_{i,j}$ (Eq. 14) sont des paramètres ajustables fournis par Munck *et al.* (1988). La fugacité f_i (Pa) de l'espèce i formant les hydrates (Eq. 13) et l'activité de l'eau (Eq. 11) sont calculées à partir de l'équation d'état Redlich-Kwong-Soave associée à la loi de mélange MHV2 (Dahl *et al.*, 1991) combinée au modèle UNIFAC modifié (Larsen *et al.*, 1987).

II.3. Résultats de l'approche thermodynamique

II.3.1. Propriétés thermodynamiques des hydrates de CO₂

Les études calorimétriques des hydrates de CO₂ par ATD (II.2.1.a) et par DSC (II.2.1.b) ont été publiées dans le cadre de nos premiers travaux de valorisation des hydrates en réfrigération (Fournaison *et al.*, 2004 ; Delahaye *et al.*, 2006 ; Marinha *et al.*, 2006). La Figure 19 présente les résultats expérimentaux d'ATD ayant permis d'évaluer l'enthalpie de dissociation d'un mélange glace-hydrate de CO₂ à 507 kJ.kg_{eau}⁻¹ par comparaison avec un échantillon de glace (333 kJ.kg_{eau}⁻¹) produit à partir d'une même masse d'eau. On constate que la contribution énergétique du mélange contenant l'hydrate est supérieure à celle de la glace pure.

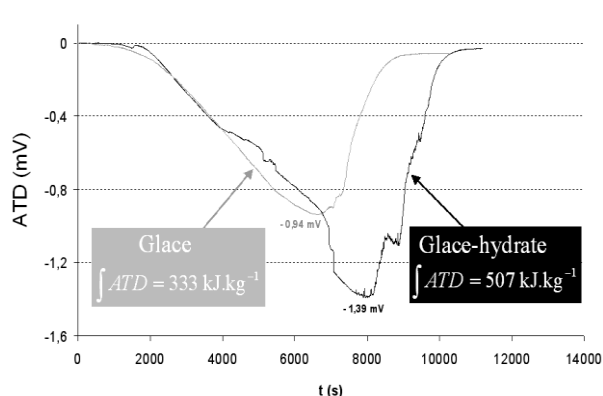


Figure 19. Evolution du flux thermique pour la mesure des enthalpies de dissociation d'un mélange glace-hydrate de CO₂ par ATD (Fournaison *et al.*, 2004)

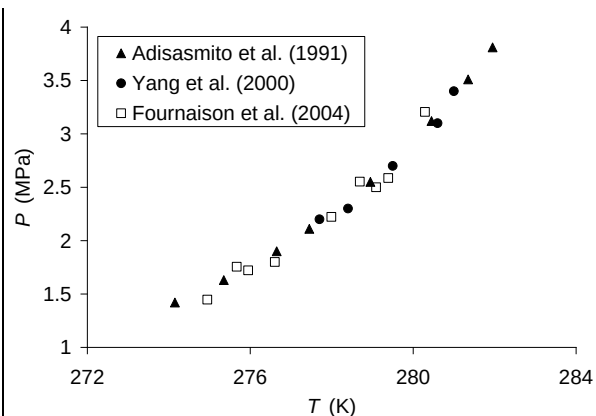


Figure 20. Equilibre Liquide-Hydrates de CO₂-Vapeur : littérature (Adisasmito *et al.*, 1991 ; Yang *et al.*, 2000) ; mesure ATD (Fournaison *et al.*, 2004)

Cette tendance a été confirmée par des mesures de DSC sur un mélange eau-CO₂ (Figure 21). L'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO₂ a été évaluée après une vingtaine de cycles thermiques réalisés pendant une dizaine d'heures (durée inférieure à celle des autres méthodes de calorimétrie classiques). La disparition progressive de l'eau libre due à l'accumulation d'hydrate se traduit par une diminution de la surface des pics de cristallisation et de fusion de la glace cycle après cycle comme le montre la Figure 21.

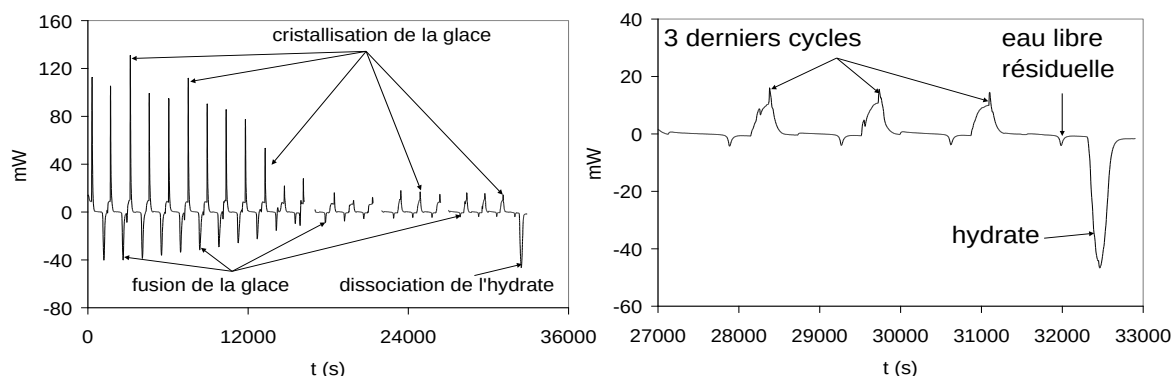


Figure 21. Evolution du flux thermique au cours d'une succession de cycles de refroidissement / réchauffement de 17,54 mg d'eau sous 2.0 MPa de CO₂ par μ DSC multicycle (Marinha *et al.*, 2006)

D'après l'intégration des pics de fusion finaux, le taux de conversion massique de l'eau en hydrate est de 97 %. L'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO₂ est alors estimée

expérimentalement à 9,01 kJ par mole d'eau convertie, correspondant à 501 kJ.kg_{eau}⁻¹, valeur supérieure à l'enthalpie de fusion de la glace (333 kJ.kg_{eau}⁻¹). En considérant un nombre d'hydratation nb_h (Eq. 2) de 7,23, issu des travaux de Kang *et al.* (2001), on obtient une enthalpie de fusion de 374 kJ.kg_{hydrate}⁻¹, soit une enthalpie molaire de 65,16 kJ.mol_{hydrate}⁻¹, (ou kJ.mol_{CO₂}⁻¹, l'hydrate étant unitaire en CO₂, de formule CO₂.7,23 H₂O) en très bon accord avec la valeur de 65,22 kJ.mol_{CO₂}⁻¹ mesurée par les mêmes auteurs (Tableau 4).

Les travaux de Kang *et al.* (2001) ont été pris pour référence car ce sont les seuls, à l'exception de nos travaux, à proposer une méthode expérimentale directe pour estimer l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO₂, comme le montrent les données du Tableau 4 répertoriées par Anderson (2003) et plus récemment par Sabil *et al.* (2010). Les autres méthodes de détermination enthalpique reportées dans ce tableau s'appuient sur des techniques indirectes basées sur des modèles d'équilibres de phases (Clausius-Clapeyron, Clapeyron, Miller et Strong) dont les résultats présentent une certaine disparité. La valeur du nombre d'hydratation de l'hydrate de CO₂ proposée par Kang *et al.* (2001) se situe en outre dans la moyenne de la littérature (Tableau 4), ce qui conforte l'intérêt d'utiliser cette valeur pour le traitement des données enthalpiques.

Tableau 4. Valeurs de la littérature relatives à l'enthalpie de dissociation et au nombre d'hydratation de l'hydrate de CO₂ répertoriées par : (a) Anderson (2003) ; (b) Sabil *et al.* (2010). Cases grises : méthode expérimentale pour l'enthalpie. En gras : nos travaux. E : mesure ; M : modèle ; C : Clapeyron ; CC : Clausius-Clapeyron ; CCA : Clausius-Clapeyron amélioré ; LE : Langmuir empirique ; ΔP : variation de pression ; RMN : résonance magnétique nucléaire ; DRX : diffraction de rayons X ; Calo : calorimétrie ; * : déduit de l'Eq. 3

Références	Méthode	T (K)	ΔH (kJ.mol _{CO₂} ⁻¹)	nb_h	ΔH (kJ.mol _{H₂O} ⁻¹)	ΔH (kJ.kg _{hydrate} ⁻¹)
Larson (1955) ^(a)	M CC		60,2	6,07	9,92*	392,8*
Vlahakis <i>et al.</i> (1972) ^{(a) & (b)}	M CC	273,15	59,9	7,30	8,21*	341,5*
Parrish et Prausnitz (1972)	M LE	273,15	-	8,69		
Bozzo <i>et al.</i> (1975) ^(a)	M CC	273,15	58,99	7,30	8,08*	336,3*
Kamath (1984) ^(b)	M CC		80,10	-	-	
Long (1994) ^{(a) & (b)}	M CC		73	-	-	
Skovborg and Rasmussen (1994) ^(b)	M CC	273,65	68,71	-	-	
Uchida <i>et al.</i> (1995) ^(a)	E Raman		-	7,2-7,7	-	
Sum <i>et al.</i> (1997)	E Raman		-	≥ 7,6	-	
Uchida (1998)	M LE	271,67	-	8,55	-	
Aya <i>et al.</i> (1997) ^(a)	E ΔP		-	6-7,8	-	
Ripmeester et Ratcliffe (1998) ^(a)	E RMN		-	≥ 7,0	-	
Yoon <i>et al.</i> (2003) ^{(a) & (b)}	M CCA	273,15	57,66	6,21	9,29*	370,1*
Anderson (2003) ^{(a) & (b)}	M C	271,8	63,6	6,6	9,64*	390,7*
Udachin <i>et al.</i> (2001) ^(a)	E DRX		-	6,20	-	
Kang <i>et al.</i> (2001) ^{(a) & (b)}	E Calo	273,65	65,22	7,23	9,02*	374,5*
Delahaye <i>et al.</i> (2006) ^(b)	E DSC	277,1	65.16 *	-	9,01	374,1*
Marinhas <i>et al.</i> (2006)						

Les présents travaux de calorimétrie ont également permis de confirmer les données de la littérature concernant les propriétés d'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂ (Figure 20), en particulier issues de caractérisations expérimentales, sensiblement plus nombreuses que les données enthalpiques. Le nombre plus important de références bibliographiques traitant des équilibres des hydrates de CO₂ s'explique par les domaines d'intérêt plus vaste (inhibition thermodynamique, procédés de séparation, cf. I.1.2). D'après la Figure 20, les hydrates de CO₂ sont stables à température supérieure à 273,15 K et la zone d'équilibre triphasique contenant les hydrates s'étend sur une large gamme de température (environ 10 K) en comparaison des autres systèmes de type coulis (glace, paraffine...), ce qui présente des perspectives d'application intéressantes pour la réfrigération secondaire.

Bilan sur l'étude des propriétés thermodynamiques des hydrates de CO₂

Ainsi, les hydrates de CO₂ ont été identifiés dans nos premiers travaux comme de potentiels matériaux de stockage de froid en raison de leur enthalpie de dissociation élevée, nettement supérieure à celle des matériaux à changement de phase usuels (Tableau 3). Les hydrates de CO₂ présentent également des températures d'équilibre adaptées (gamme étendue de température supérieure à 273 K) à différentes applications frigorifiques (froid process, conditionnement, ambiance). De plus, les hydrates de CO₂ sont les seuls hydrates de gaz à présenter le double avantage d'une composition neutre vis-à-vis de l'environnement (les hydrates de frigorigène sont donc exclus) et de pressions d'équilibre modérée (les hydrates d'azote instables en-dessous de 15 MPa sont donc exclus). Cette pression modérée, comprise entre 1,4 et 2 MPa selon les cas, mérite néanmoins d'être optimisée afin de rendre les technologies à base d'hydrates de CO₂ économiquement viable. Cela signifie que des moyens permettant de limiter les pressions d'équilibres des hydrates de CO₂ doivent être trouvés.

Cet objectif a orienté nos recherches à partir des premiers travaux réalisés dans le cadre de la thèse de Sandrine Marinha (2006) et présentés dans cette partie (Fournaison *et al.*, 2004 ; Delahaye *et al.*, 2006 ; Marinha *et al.*, 2006). En s'appuyant sur des études concernant les hydrates mixtes appliqués à la séparation de gaz, différents systèmes à base de CO₂ ont ainsi été caractérisés. Ces systèmes présentent des pressions d'équilibre nettement inférieures à celles des hydrates simples de CO₂, ce qui correspond à l'objectif visé. Deux types de systèmes ont été étudiés : un premier système modèle à base de THF, puis un second à base de sels d'alkyl-onium. Ces deux systèmes sont présentés dans la suite.

II.3.2. Propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CO₂ + THF

Dans le cadre de nos travaux, la caractérisation thermodynamique des hydrates mixtes de CO₂ + THF a été initialement motivée par deux éléments : d'une part la possibilité de former des hydrates à des pressions inférieures à la pression de stabilité des hydrates de CO₂ ; d'autre part le potentiel énergétique important de ces structures.

D'après les travaux de Kang *et al.* (2001) concernant les procédés de séparation de gaz à base d'hydrates, une petite quantité de THF peut permettre d'abaisser les pressions d'équilibre des hydrates formés à partir de mélange CO₂ + N₂. Cette première constatation a orienté nos travaux sur l'utilisation de THF appliquée aux hydrates simples de CO₂ dans le but de réduire leur pression de stabilité. De plus, d'après ces mêmes auteurs (Kang *et al.*, 2001), l'ajout de THF peut modifier la structure de l'hydrate (cf. I.1.1), la faisant passer d'une structure I pour l'hydrate de CO₂+N₂ à une structure II pour l'hydrate de CO₂+N₂+THF. Or, d'après Sloan (1998), les hydrates clathrates de structure II peuvent présenter une enthalpie de dissociation supérieure à celle des hydrates de structure I, elle-même déjà importante comme dans le cas de l'hydrate de CO₂ (374 kJ.kg_{hydrate}⁻¹). Cette seconde constatation a confirmé l'intérêt d'étudier de manière approfondie les hydrates de CO₂+THF.

Nos premiers travaux sur les hydrates mixtes de CO₂ + THF (Delahaye *et al.*, 2006) ont été réalisés à l'aide des deux dispositifs de calorimétrie présentés précédemment (cf. II.1) et en s'appuyant sur la modélisation des équilibres de phases appliquées aux hydrates (cf. II.2.2.b). La Figure 22 présente les mesures expérimentales par ATD (II.2.1.a) et par DSC (II.2.1.b) et les résultats de modélisation (II.2.2.b) des conditions d'équilibre liquide-hydrate-vapeur (L_w-H-V) pour des systèmes eau-THF-CO₂ et eau-CO₂. On constate que l'ajout de THF à des mélanges eau-CO₂ permet d'abaisser les pressions (d'augmenter les températures) de formation des hydrates de manière significative. Par exemple, une diminution de pression d'environ 80 % est observée sur une gamme de température comprise entre 274 et 285 K dès les faibles concentrations massiques en THF (4 %).

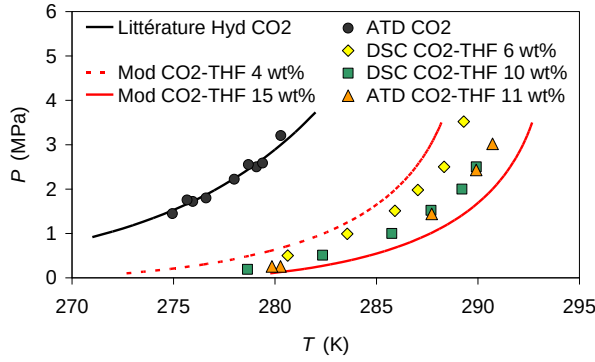


Figure 22. Mesures par ATD (II.2.1.a) et par DSC (II.2.1.b) et résultats de modélisation (II.2.2.b) de conditions d'équilibre L_w - H - V pour des systèmes eau- CO_2 / eau- CO_2 -THF (Delahaye *et al.*, 2006)

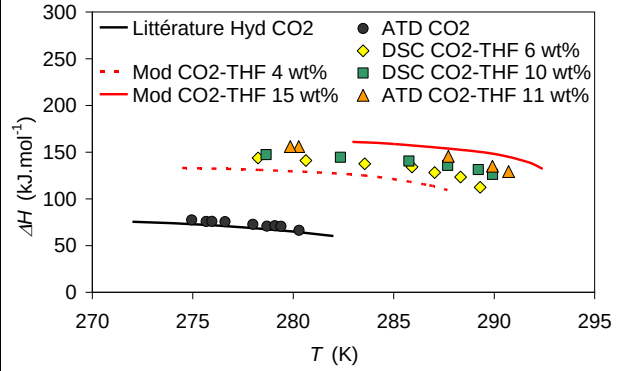


Figure 23. Enthalpies de dissociation d'hydrates mixtes CO_2 -THF calculées par la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7) à partir des données d'équilibre de la Figure 22 (Delahaye *et al.*, 2006)

A partir des données d'équilibre de phases (Figure 22), l'enthalpie de dissociation des hydrates de CO_2 + THF a été évaluée par l'application de la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7, cf. II.2.2.a) et représentée Figure 23. Cette enthalpie de dissociation est exprimée en kJ par mole de CO_2 . Avec cette unité, les valeurs d'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO_2 + THF sont pratiquement doublées par rapport à l'hydrate de CO_2 , même à faible concentration massique en THF (4 %). Cependant, pour les applications de stockage de froid, la valeur d'enthalpie doit être exprimée en kJ par kg d'hydrate (matériau de stockage). Pour cela, la composition de l'hydrate mixte de CO_2 + THF (nombre d'hydratation) doit être déterminée.

On rappelle que l'hydrate de THF simple est un hydrate de structure II constitué de 136 molécules d'eau formant 16 petites et 8 grandes cages. Le THF ne remplissant que les grandes cages (en raison de sa taille), avec un taux de remplissage de 100 % (hydrate stœchiométrique), la formule de l'hydrate de THF simple est : $8\text{THF}.136\text{H}_2\text{O}$ soit $\text{THF}.17\text{H}_2\text{O}$. Dans le cas des hydrates mixtes de CO_2 + THF, le CO_2 ne peut remplir que les 16 petites cages disponibles, avec un nombre d'hydratation minimale de 8,5 (136 molécules d'eau / 16 petites cages). Les hydrates contenant du CO_2 n'étant pas stœchiométriques, le taux de remplissage de ces petites cages par le CO_2 est inférieur à 100 %, et par conséquent le nombre d'hydratation réel n_{bh} ($= n_{\text{eau}} / n_{\text{CO}_2}$, Eq. 2) est supérieur à 8,5.

La méthode de détermination du nombre d'hydratation présentée dans la section II.2.2.a a été appliquée lors des travaux de thèse de Carmen Martínez (2009) sur les hydrates mixtes de CO_2 + THF. L'enthalpie de dissociation d'hydrates mixtes formés à partir de mélanges eau-THF (19 % massique)- CO_2 a tout d'abord été déterminée par DSC (II.2.1.b) puis exprimée en kJ par mole d'eau convertie en hydrates (Martínez *et al.*, 2008). La concentration massique en THF de 19 % correspond à la composition stœchiométrique de l'hydrate simple $\text{THF}.17\text{H}_2\text{O}$. L'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte de CO_2 + THF a également été évaluée à partir des courbes d'équilibre L_w - H - V par l'application de la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7, cf. II.2.2.a) puis exprimée en kJ par mole de CO_2 comme précédemment (Figure 23), mais à la concentration stœchiométrique en THF (19 % massique). Les courbes d'équilibre L_w - H - V utilisées ont été déterminées par DSC (II.2.1.b) et par la modélisation (II.2.2.b). Le rapport des enthalpies (Eq. 3) a alors permis d'obtenir le nombre d'hydratation et ainsi le taux de remplissage par le CO_2 des petites cages de l'hydrate mixte (Figure 24).

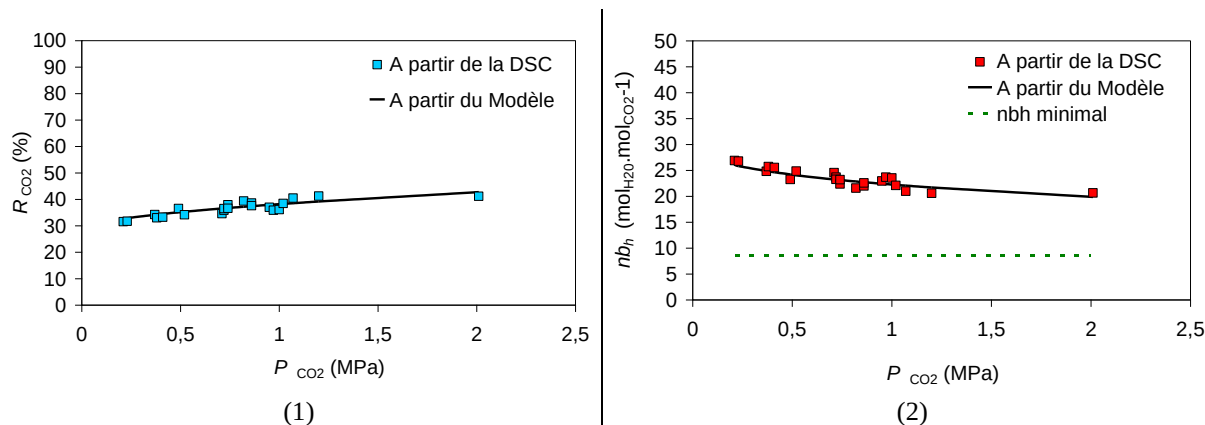


Figure 24. Evolution avec la pression de CO₂ des caractéristiques de l'hydrate mixte de CO₂ + THF à 19 % massique de THF : (1) Pourcentage des 16 petites cavités de l'hydrate remplies par le CO₂ (R_{CO_2}) ; (2) nombre d'hydratation ($n_{bh} = n_{eau} / n_{CO_2}$) et valeur minimale de n_{bh} de 8,5 de l'hydrate.

D'après la Figure 24, le pourcentage de petites cavités remplies par le CO₂ varie entre 32 et 41 % et le nombre d'hydratation n_{bh} ($= n_{eau} / n_{CO_2}$, Eq. 2) entre 26,9 et 20,6 pour une pression variant de 0,2 à 2,0 MPa. Dans ces conditions de pressions, la formule chimique de l'hydrate mixte de CO₂ + THF varie :

- de 5,1CO₂.8THF.136H₂O à 6,6CO₂.8THF.136 H₂O ;
- de 0,6CO₂.THF.17H₂O à 0,8CO₂.THF.17H₂O (formules unitaires en THF) ;
- de CO₂.1,6THF.26,9H₂O à CO₂.1,2THF.20,6H₂O (formules unitaires en CO₂) ;

A partir des données enthalpiques obtenues par DSC (II.2.1.b) et de composition, l'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte de CO₂ + THF a pu être exprimée en kJ par kg d'hydrate comme le montre la Figure 25 et le Tableau 5.

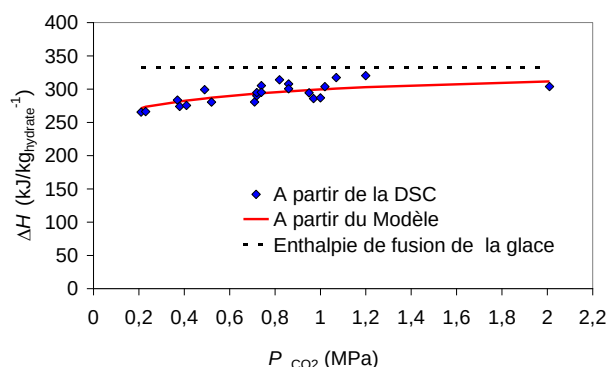


Figure 25. Evolution avec la pression de CO₂ de l'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte de CO₂ + THF à 19 % massique en THF

Tableau 5. Valeurs d'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte de CO₂ + THF (19 % massique) extraites de la Figure 25 ($\Delta H_{\text{glace}} = 333 \text{ kJ.kg}_{\text{eau}}^{-1}$)

P_{CO_2} (MPa)	T (K)	ΔH (kJ.kg _{hyd} ⁻¹)	ΔH (kJ.kg _{eau} ⁻¹)
0	277,5	260	321
0,21	282	265	351
0,52	284	280	373
1,00	287	287	383
1.20	288	320	433
2,01	291	304	410

D'après la Figure 25, l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CO₂ + THF est comprise entre 265 et 320 kJ.kg_{hydrate}⁻¹. Ces valeurs sont inférieures, voire légèrement inférieures pour certaines, à l'enthalpie de fusion de la glace. Le fait que les hydrates de structure II puissent présenter une enthalpie de dissociation supérieure à celle des hydrates de structure I (374 kJ.kg_{hydrate}⁻¹ pour l'hydrate de CO₂) n'a donc pas été confirmé par la présente étude. Toutefois, l'hydrate mixte de CO₂ + THF présente une enthalpie de dissociation nettement supérieure à celle d'autres matériaux à changement de phase stables dans des gammes de température proches (Tableau 3). Il est à noter que l'enthalpie maximale atteinte, soit 320 kJ.kg_{hydrate}⁻¹, correspond à une enthalpie de 433 kJ par kg d'eau.

Bilan sur l'étude des propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CO₂ + THF

Dans le cadre de ce travail, le THF a tout d'abord été utilisé afin de former des hydrates mixtes avec l'eau et le CO₂ à faible pression. Cela a été confirmé par nos premiers travaux sur les hydrates mixtes de CO₂ + THF (Delahaye *et al.*, 2006) avec une diminution de pression d'environ 80 % par rapport à la pression d'équilibre des hydrates simples de CO₂. Les hydrates mixtes de CO₂ + THF sont en effet stables en dessous de 0,5 MPa. Ils présentent en outre des températures d'équilibre compatibles avec les applications de climatisation (entre 281,65 K à 0,2 MPa et 290,85 K à 2,0 MPa pour une concentration massique en THF de 19 %).

Le second intérêt d'utiliser le THF était la possibilité de modifier la structure de l'hydrate de CO₂, la faisant passer d'une structure I (hydrate de CO₂) à une structure II (hydrate de CO₂ + THF), considérée comme plus énergétique. L'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CO₂ + THF a été évaluée selon la pression entre 265 et 320 kJ.kg_{hydrate}⁻¹ (433 kJ.kg_{eau}⁻¹), soit à des valeurs inférieures à celle de l'hydrate de CO₂ de structure I. Toutefois, les hydrates mixtes de CO₂ + THF présentent une enthalpie de dissociation proche de celle de la glace et donc nettement supérieure à celle d'autres matériaux à changement de phase (Tableau 3).

Les propriétés thermodynamiques (équilibre, enthalpie, composition) des hydrates mixtes de CO₂ + THF développés dans le cadre de nos travaux (Delahaye *et al.*, 2006 ; Martínez *et al.*, 2008) ont été prises comme références par différents auteurs, au même titre que ceux de Kang (2001) publiés quelques années auparavant. Les travaux de Sabil *et al.* (2010) ont ainsi validé nos résultats, en particulier les approches enthalpiques plus rares dans la littérature.

Si le THF est généralement utilisé dans la littérature comme fluide modèle pour former des hydrates, en particulier pour ses propriétés thermodynamiques intéressantes (stabilité à pression atmosphérique), il s'agit également d'un puissant solvant qui présente des limites en termes de dangerosité. Bien que les fluides frigoporteurs ne soient pas destinés à entrer en contact avec les utilisateurs, le risque lié à l'inhalation du THF, en cas de fuite par exemple, a orienté nos travaux vers d'autres additifs moins agressifs : les sels d'alkyl-onium. L'étude du THF aura toutefois permis de développer une méthodologie applicable aux hydrates mixtes formés à partir de sels d'alkyl-onium. L'étude de ces sels est présentée dans la section suivante.

II.3.3. Propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CO₂ + sel

De même que les travaux sur les hydrates mixtes de CO₂ + THF, l'étude thermodynamique des hydrates mixtes de CO₂ + sels d'alkyl-onium a été initiée dans le but de former des hydrates à pression réduite (inférieure à la pression de stabilité des hydrates de CO₂) et à fort potentiel énergétique. Les contraintes de sécurité liées aux sels d'alkyl-onium sont en outre réduites, puisque ces sels se trouvent à l'état solide dans les conditions ambiantes et ne présentent pas de risque particulier d'inhalation contrairement au THF.

Comme le décrit la section I.1.1.b, les sels d'alkyl-onium forment des semiclathrates à pression atmosphérique dans lesquels la molécule invitée (ici le sel) n'est pas simplement piégée dans les cages de la structure hydrate, mais prend la place d'une molécule d'eau et participe à cette structure (le cation du sel étant piégé dans les cavités tandis que l'anion fait partie de l'édifice aqueux). Découverts par Fowler *et al.* (1940), les semiclathrates de sels d'alkyl-onium ont tout d'abord été décrits du point de vue structurale et thermodynamique par différents auteurs (McMullan et Jeffrey, 1959 ; Dyadin et Udachin, 1984 ; Nakayama, 1987 ; Lipkowski *et al.*, 2002 ; Shimada *et al.*, 2005 ; Oyama *et al.*, 2005 ; Rodionova *et al.*, 2008).

La stabilité des semiclathrates de sels à pression atmosphérique a permis d'envisager leur application comme matériaux à changement de phase pour le stockage et le transport de froid, en substitution à la glace notamment. Fukushima *et al.* (1999) ont été les premiers à proposer l'utilisation de l'hydrate de TBAB pour des applications de réfrigération. Ces mêmes auteurs ont proposé différents travaux et brevets sur les coulis d'hydrates de TBAB (Hayashi *et al.*, 2000 ; Takao *et al.*, 2001 ; 2002 ; Tanasawa et Takao, 2002 ; Ogoshi et Takao, 2004). D'autres équipes de recherche ont mené par la suite des études sur les propriétés thermophysiques et rhéologiques des coulis d'hydrates de TBAB appliqués à la réfrigération (Darbouret *et al.*, 2005 ; Oyama *et al.*, 2005 ; Wenji *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2010). Si le TBAB a été l'additif promoteur de semiclathrate le plus étudié, les hydrates de TBAF et de TBACl ont fait l'objet de travaux similaires (Dyadin et Udachin, 1984 ; Nakayama, 1987).

Les semiclathrates de sels d'alkyl-onium contiennent également des petites cages vides susceptibles d'accueillir des molécules de gaz (Figure 3, cf. I.1.1.b). Cette possibilité, évoquée pour la première fois par Shimada *et al.* (2003) à partir de mesures de diffraction des rayons X, a entraîné différents travaux appliqués à la séparation de gaz. Les mêmes auteurs ont ainsi étudié en réacteur la sélectivité des semiclathrates de TBAB vis-à-vis de différents mélanges binaires (Kamata *et al.*, 2004) ou de biogaz (Kamata *et al.*, 2005) et ont constaté leur capacité à piéger en particulier le H₂S issu d'effluents gazeux. Les conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates mixtes de gaz et de sels d'alkyl-onium ont ensuite été étudiées par de nombreuses équipes de recherche dont la nôtre (Hashimoto *et al.*, 2006 ; Chapoy *et al.*, 2007 ; Duc *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2007 ; Arjmandi *et al.*, 2007 ; Hashimoto *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008 ; Sakamoto *et al.*, 2008 ; Fan *et al.*, 2009 ; Deschamps et Dalmazzone, 2009 ; Makino *et al.*, 2010 ; Mohammadi et Richon, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2010 ; Li *et al.*, 2010b ; Mohammadi *et al.*, 2010 ; Deschamps et Dalmazzone, 2010 ; Li *et al.*, 2010a ; Sun et Sun, 2010 ; Chapoy *et al.*, 2010 ; Lee *et al.*, 2010 ; Acosta *et al.*, 2011 ; Paricaud, 2011 ; Sun *et al.*, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2011 ; Zhong *et al.*, 2011 ; Lee *et al.*, 2011 ; Du *et al.*, 2011 ; Meysel *et al.*, 2011 ; Mohammadi *et al.*, 2011 ; Hughes et Marsh, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2012 ; Fujisawa *et al.*, 2012 ; Du *et al.*, 2012 ; Mohammadi *et al.*, 2012). D'après l'ensemble de ces études, les hydrates mixtes de gaz et de sel d'alkyl-onium sont stables à des pressions inférieures à celles des clathrates de gaz sans sel, ce qui peut représenter un intérêt en termes d'efficacité énergétique et/ou de sélectivité pour des procédés de captage de gaz. Le Tableau 6 répertorie ces différents travaux selon les compositions sel/gaz étudiées. On constate que les premières études concernent l'hydrogène et qu'une majorité s'appuie sur le TBAB. L'étude thermodynamique des hydrates de CO₂ + TBAB a été étudiés de façon régulière, nos travaux (Lin *et al.*, 2008) étant parmi les premiers sur le sujet avec ceux de Arjmandi *et al.* (2007) et ceux de Duc *et al.* (2007). D'autres travaux sur les hydrates mixtes de gaz et de sels, non répertoriés dans le Tableau 6, concernent des approches en réacteur visant à évaluer l'efficacité des procédés de stockage et de séparation de gaz via les semiclathrates en termes de capacité de récupération, de sélectivité et de cinétique (Strobel *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2009b ; Shin *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2009 ; Lang *et al.*, 2010 ; Li *et al.*, 2010c ; Li *et al.*, 2010d ; Kim *et al.*, 2011 ; Li *et al.*, 2011a ; Li *et al.*, 2011b ; Li *et al.*, 2012b). On dénombre au final une cinquantaine de publications sur les hydrates de gaz et de sels dont la moitié sur les deux dernières années 2010 et 2011, ce qui montre l'intérêt croissant pour ces structures appliquées aux procédés de séparation/stockage de gaz et aux procédés de stockage d'énergie.

Tableau 6. Travaux sur les conditions thermodynamiques de stabilité des semiclatrates hydrates mixtes de sels d'alkyl-onium et de gaz répertoriés selon les compositions sel/gaz étudiées. Cases grises : travaux sur le CO₂. En gras : nos travaux. * : Auteurs citant nos travaux. TBAB, TBAF, TBACl ou TBANO₃ : bromure, fluorure, chlorure ou nitrate de tétra-n-butylammonium ; TBPB : bromure de tétra-n-butylphosphonium ; TiPAF : fluorure de tétra-iso-pentylammonium ; TBMAC : chlorure de tri-n-butylméthylammonium.

Références	Sel d'alkyl-onium							Gaz				
	TBAB	TBAF	TBACl	TBANO ₃	TBPB	TiPAF	TBMAC	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ S
Hashimoto <i>et al.</i> (2006)	X							X				
Chapoy <i>et al.</i> (2007)	X	X						X				
Li <i>et al.</i> (2007)	X									X		
Arjmandi <i>et al.</i> (2007)	X							X	X	X	X	
Duc <i>et al.</i> (2007)	X								X			
Hashimoto <i>et al.</i> (2008)	X							X				
Lin <i>et al.</i> (2008)	X								X			
Sakamoto <i>et al.</i> (2008)		X						X				
Fan <i>et al.</i> (2009)	X	X							X			
Deschamps et Dalmazzone (2009)*	X								X	X	X	
Makino <i>et al.</i> (2010)			X					X	X	X	X	
Mohammadi et Richon (2010)*	X									X		X
Mayoufi <i>et al.</i> (2010)			X	X	X				X			
Li <i>et al.</i> (2010b)*	X							X	X			
Mohammadi <i>et al.</i> (2010)*	X							X				
Deschamps et Dalmazzone (2010)*	X				X			X				
Li <i>et al.</i> (2010a)*	X	X	X						X			
Sun et Sun (2010)*	X									X		
Chapoy <i>et al.</i> (2010)	X							X				
Lee <i>et al.</i> (2010)*	X	X									X	
Acosta <i>et al.</i> (2011)	X								X	X		
Paricaud (2011)*	X								X			
Sun <i>et al.</i> (2011)*	X									X	X	
Mayoufi <i>et al.</i> (2011)					X				X			
Zhong <i>et al.</i> (2011)*	X									X	X	
Lee <i>et al.</i> (2011)	X								X	X		
Du <i>et al.</i> (2011)*				X					X	X	X	
Meysel <i>et al.</i> (2011)	X								X		X	
Mohammadi <i>et al.</i> (2011)*	X							X	X	X	X	
Hughes et Marsh (2011)						X				X		
Fujisawa <i>et al.</i> (2012)					X			X				
Du <i>et al.</i> (2012)*				X				X				
Mohammadi <i>et al.</i> (2012)*	X								X		X	
Mayoufi <i>et al.</i> (2012)							X		X			
Nombre d'études												
Total : 34	25	5	3	3	4	1	1	13	18	13	10	1

Dans le domaine de la réfrigération, l'utilisation des hydrates mixtes de CO_2 + sels d'alkyl-onium a été initiée par notre équipe (Lin *et al.*, 2008). De même que pour la séparation de gaz, l'intérêt des hydrates mixtes appliqués au stockage et au transport de froid réside dans les conditions de pressions réduites par rapport aux hydrates clathrates de gaz simple. Nos résultats sont présentés Figure 26, où les données d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + TBAB (Lin *et al.*, 2008) réalisés par ATD (II.2.1.a) sont comparées à celles des hydrates mixtes de CO_2 + THF (Delahaye *et al.*, 2006) et des hydrates simples de CO_2 (Sloan, 1998). On observe que l'ajout de TBAB au mélange eau- CO_2 permet d'abaisser les pressions de formation des hydrates de manière significative (diminution d'environ 80 %), tout comme le THF. Nos résultats ont été confirmés par Li *et al.* (2010a) comme le montre la Figure 27. Ces auteurs (Li *et al.*, 2010a) émettent également des réserves quant aux données d'équilibres proposées par Duc *et al.* (2007) qui ne présentent pas de dépendance en concentration de sel, contrairement aux autres travaux de la littérature cités dans le Tableau 6.

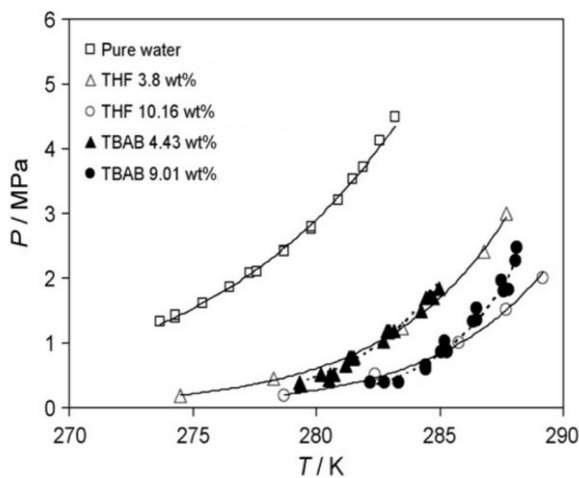


Figure 26. Comparaison des équilibres Liquide-Vapeur-Hydrates mixtes de CO_2 + TBAB obtenus par ATD (Lin *et al.*, 2008), Liquide-Vapeur-Hydrates mixtes de CO_2 + THF (Delahaye *et al.*, 2006), et Liquide-Vapeur-Hydrates simples de CO_2 (Sloan, 1998)

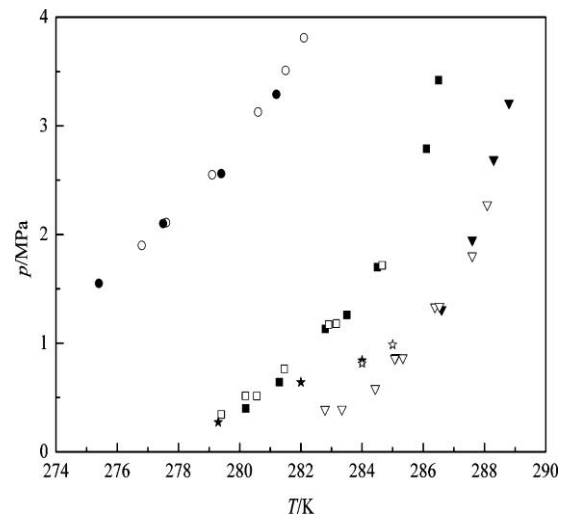


Figure 27. Equilibres Liquide-Vapeur-Hydrates de CO_2 obtenues par Li *et al.* (2010a) (●) et Adisasmito *et al.* (1991) (○), et de CO_2 + TBAB obtenues par Li *et al.* (2010a) à 5 % (■) et 10 % (▼) en masse de sel, comparés à nos données (Lin *et al.*, 2008) à 4 % (□) et 9 % (▽), et à celles de Duc *et al.* (2007) à 5 % (★) et 10 % (☆)

Nos premiers travaux sur les hydrates mixtes de CO_2 + TBAB ont été poursuivis dans le cadre de la thèse de Nadia Mayoufi (2010). La première étape de cette thèse a consisté à sélectionner un ensemble de sels d'alkyl-onium, autres que le TBAB déjà connu, susceptibles de former des hydrates mixtes avec le CO_2 . Ces hydrates mixtes devaient présenter plusieurs avantages pour les applications de stockage de froid, soit une pression de stabilité faible, une gamme de température large et une enthalpie de dissociation élevée. Les sels devaient également être moins contraignants que le THF en termes de sécurité. Plus d'une vingtaine de sels d'alkyl-onium a ainsi été identifiée et une liste réduite de 4 sels non toxiques et formant des hydrates simples à pression atmosphérique dans des gammes de températures visées (273-293 K) a été proposée, soit le TBACl, le TBANO₃, le TBPB et le TBMAC.

- TBMAC (chlorure de tri-n-butylméthylammonium) : la formation d'un hydrate semiclathrate de TBMAC n'a jamais été étudiée dans la littérature avant nos travaux (Mayoufi *et al.*, 2012). Une étude du diagramme de phases de ce système a donc été entreprise tout d'abord sans gaz, puis en présence de CO_2 pour différentes concentrations en sel. Les diagrammes de phase obtenus par DSC (II.2.1.b) sont présentés Figure 28 et Figure 29.

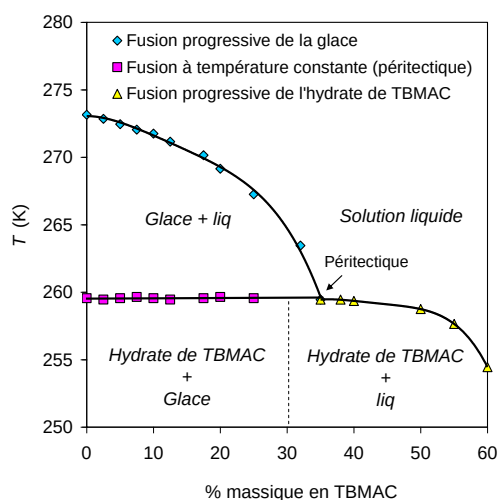


Figure 28. Diagramme de phases du binaire TBMAC- H_2O (Mayoufi *et al.*, 2012)

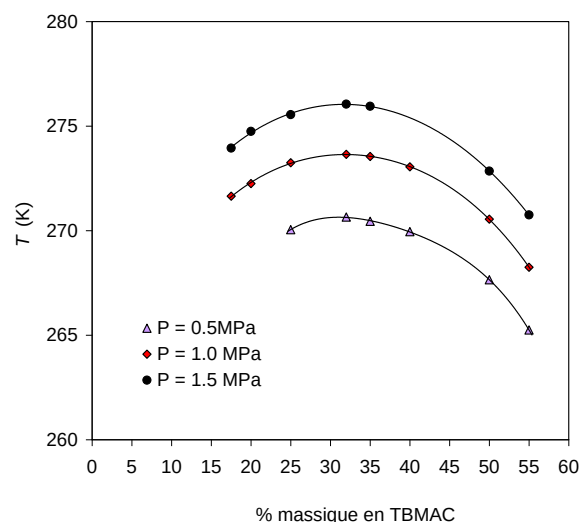


Figure 29. Diagramme de phases du ternaire CO_2 -TBMAC- H_2O à différentes P_{CO_2} (Mayoufi *et al.*, 2012)

Le diagramme de phases du binaire TBMAC- H_2O (Figure 28) montre l'existence d'un hydrate simple de TBMAC à fusion non congruente, dont la composition ne peut être déterminée grâce au maximum de la courbe de liquidus (cf. II.1.2). Afin de déterminer cette composition, des mesures de spectroscopie infrarouge en réacteur ont été réalisées. La composition de l'hydrate a été ainsi estimée à 32 % en masse de TBMAC, correspondant à la formule TBMAC.30 H_2O (cf. Tableau 7). Des essais ont ensuite été réalisés à cette composition en présence de CO_2 et ont abouti au diagramme de phases du ternaire TBMAC- H_2O - CO_2 (Figure 29). D'après ce diagramme, la température de dissociation de l'hydrate augmente fortement en présence de CO_2 , dans un domaine voisin de celui de la glace. Plus surprenant, la composition choisie à 32 % massique correspond à un maximum des courbes de liquidus, ce qui indique cette fois un composé à fusion congruente. L'hydrate de TBMAC serait donc non congruent sans CO_2 , mais congruent avec CO_2 . Cela ne peut s'expliquer par un simple effet de pression, envisageable seulement au-delà de plusieurs dizaines de MPa (Dyadin et Udachin, 1984), et justifie l'hypothèse d'une "enclathration" du CO_2 dans les cavités disponibles de la matrice aqueuse qui augmenterait la stabilité de l'hydrate par les interactions moléculaires CO_2 -eau, comme c'est le cas avec d'autres semiclathrates (ex : TBAB) ;

- TBACl (chlorure de tétra-n-butylammonium) : Dyadin et Udachin (1984) ont montré que le TBACl forme un semiclathrate de formule TBACl.30 H_2O à fusion congruente dont la température de dissociation est 288,2 K. Contrairement aux semiclathrates de TBAB abondamment étudiés en présence de divers gaz (Tableau 6), la capacité des semiclathrates formés par d'autres sels de la même série d'inclure d'autres molécules dans leur structure n'avait pas été démontrée en 2007 au moment du démarrage de la thèse de Nadia Mayoufi (2010). L'existence d'un hydrate mixte de CO_2 + TBACl a été évoquée pour la première fois par Makino *et al.* (2010) un mois avant la publication de l'article de Mayoufi *et al.* (2010). Nos travaux ont été réalisés uniquement à la concentration

stœchiométrique en TBACl de 36,2 % massique, correspondant à la formule de l'hydrate simple $\text{TBACl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (cf. Tableau 7) ;

- TBANO_3 (nitrate de tétra-n-butylammonium) : de même que le TBACl, Dyadin et Udachin (1984) ont montré que le TBANO_3 forme un semiclathrate de formule $\text{TBANO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ à fusion congruente dont la température de dissociation est 278,5 K. L'hydrate mixte de $\text{CO}_2 + \text{TBANO}_3$ a été étudié pour la première fois dans le cadre de nos travaux (Mayoufi *et al.*, 2010). Nos travaux ont été réalisés uniquement à la concentration stœchiométrique en TBANO_3 de 39,4 % massique, correspondant à la formule de l'hydrate simple $\text{TBANO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (cf. Tableau 7) ;
- TBPB (bromure de tétra-n-butylphosphonium) : dans leurs travaux sur les semiclathrates de sels d'alkyl-onium, Dyadin et Udachin (1984) présentent les diagrammes binaires des systèmes $\text{H}_2\text{O} - \text{iAm}_k\text{Bu}_{(1-k)}\text{PBr}$. Le premier de ces systèmes ($k = 0$), soit le système eau-TBPB, présente un hydrate avec un nombre d'hydratation de 32,4 et une fusion congruente à 282 K. En remplaçant un premier groupement butyle par un isoamyle ($k = 1$), un hydrate similaire se forme, ayant son point de fusion à 289 K. Au-delà, les diagrammes font apparaître un comportement de phase complexe et des hydrates à haut point de fusion (297 K ~ 303 K). Le premier système eau-TBPB a été retenu pour notre étude, la température de dissociation de l'hydrate simple de TBPB (289 K) semblant idéalement située pour une application frigorifique. A priori, aucun hydrate mixte de gaz + TBPB n'a été rapporté préalablement au travail de thèse de Nadia Mayoufi (2010) et à l'article de Mayoufi *et al.* (2010). Nos travaux ont été réalisés à différentes concentrations en TBPB ainsi qu'à la concentration stœchiométrique massique de 37,1 %, correspondant à la formule de l'hydrate simple $\text{TBPB} \cdot 32,4\text{H}_2\text{O}$ (cf. Tableau 7). La Figure 30 représente le diagramme de phases des hydrates simple de TBPB et mixtes de $\text{CO}_2 + \text{TBPB}$ pour différentes concentration en sel et différentes pressions en CO_2 .

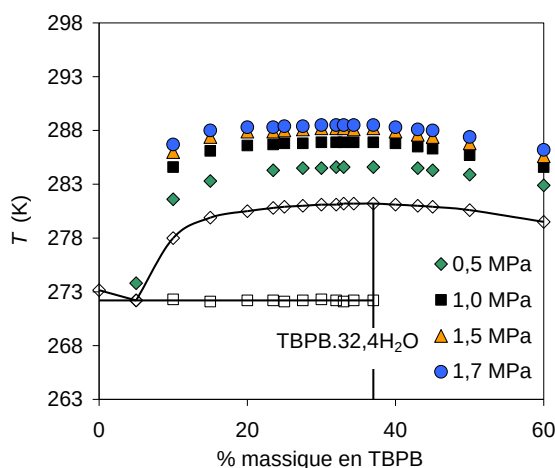


Figure 30. Diagramme de phases (T , %massTBPB) du ternaire TBPB- H_2O - CO_2 à différentes P_{CO_2} (Mayoufi *et al.*, 2011)

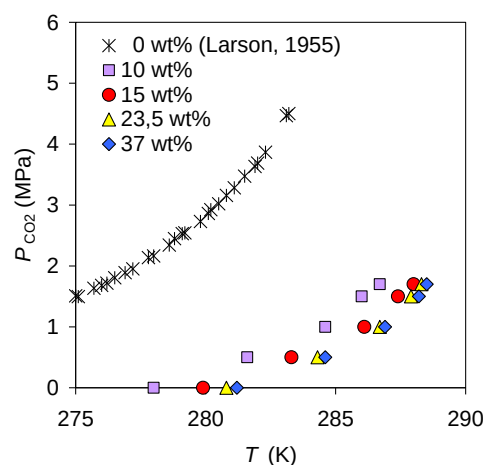


Figure 31. Diagramme de phases (T, P) du ternaire TBPB- H_2O - CO_2 à différentes concentrations massiques en TBPB (Mayoufi *et al.*, 2011)

Un récapitulatif des résultats obtenus par DSC (II.2.1.b) sur les hydrates simples de sel et mixtes de $\text{CO}_2 + \text{sel}$ est proposé dans la suite. Le Tableau 7 regroupe les enthalpies et les températures de dissociation mesurées avec les hydrates simples de sels, ainsi que des données de la littérature. Les enthalpies ont été déterminées par DSC en kJ par kg d'eau puis convertie en kJ par kg d'hydrate, les compositions des hydrates simples étant connues.

Tableau 7. Enthalpies et températures de dissociation à pression atmosphérique des hydrates de sels d'alkylium (TBMAC, TBACl, TBANO₃, TBPB, TBAB), de l'hydrate de THF et de la glace. $w_{\text{sel/THF}}$: fraction massique en sel/THF. ^a nc : fusion non congruente ; * : présente étude.

Système	$w_{\text{sel/THF}}$ (-)	T_{diss} (K)	ΔH (kJ.kg _{hydrate} ⁻¹)	ΔH (kJ.kg _{eau} ⁻¹)	Références
Glace	0	273,1	-	333	Weast <i>et al.</i> (1987)
*THF.17H ₂ O	19,0	277,5	260	321	Martinez <i>et al.</i> (2008)
TBAB.26H ₂ O (A)	40,0	285,1	193	324	Oyama <i>et al.</i> (2005)
TBAB.38H ₂ O (B)	32,0	283,0	200	294	Oyama <i>et al.</i> (2005)
TBAB.26H ₂ O	40,0	284,8	195	324	Deschamps et Dalmazzone (2009)
TBACl.30H ₂ O	36,2	288,1	201	315	Nakayama <i>et al.</i> (1987)
*TBACl.30H ₂ O	36,2	287,6	205	321	Mayoufi <i>et al.</i> (2010)
*TBPB.32,4H ₂ O	37,1	281,1	204	324	Mayoufi <i>et al.</i> (2010)
TBPB.34,4H ₂ O	35,0	282,4	214	329	Suginaka <i>et al.</i> (2012)
*TBANO ₃ .26H ₂ O	39,4	278,4	175	288	Mayoufi <i>et al.</i> (2010)
*TBMAC.30H ₂ O	32,0	259,5 (nc)	170	250	Mayoufi <i>et al.</i> (2012)

D'après le Tableau 7, nos données d'enthalpie concernant les hydrates de TBACl et TBPB sont en bon accord avec la littérature (Nakayama, 1987 ; Suginaka *et al.*, 2012). On constate par ailleurs que les hydrates de TBACl, de TBPB et de TBAB sont ceux qui possèdent l'enthalpie de dissociation la plus élevée. De plus, dans la plupart des cas, exception faite de l'hydrate de TBMAC à bas point de fusion, l'enthalpie exprimée en kJ par kg d'eau se rapproche fortement de la chaleur de fusion de la glace.

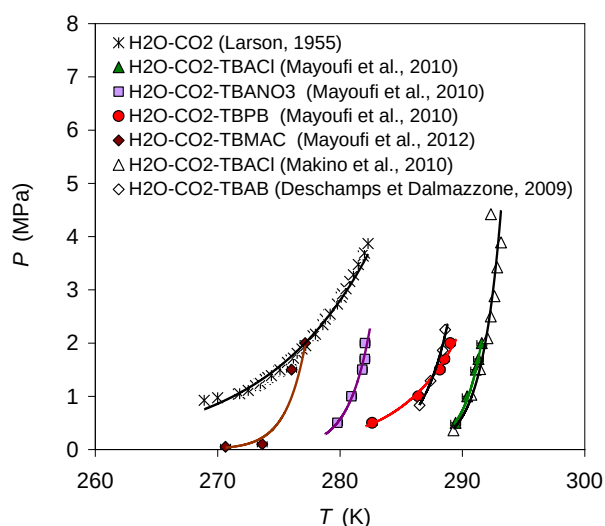


Figure 32. Conditions d'équilibre $Lw-H-V$ des systèmes eau- CO_2 , eau-TBMAC- CO_2 , eau-TBACl- CO_2 , eau-TBANO₃- CO_2 , eau-TBPB- CO_2 et eau-TBAB- CO_2

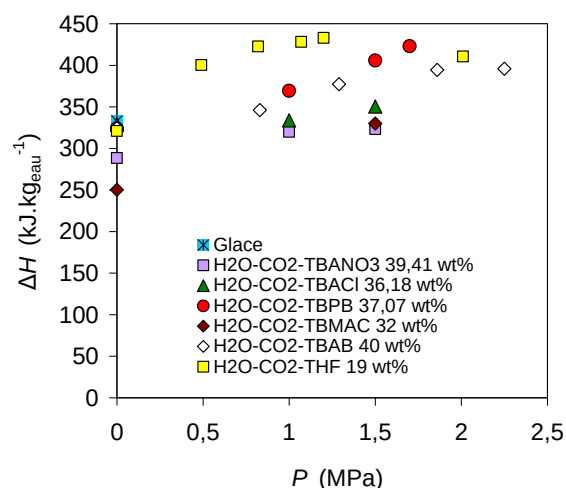


Figure 33. Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de CO_2 + TBMAC, de CO_2 + TBANO₃, de CO_2 + TBPB, de CO_2 + TBACl, de CO_2 + TBAB et de CO_2 + THF exprimées en $\text{kJ.kg}_{\text{eau}}^{-1}$

La Figure 32 regroupe des données d'équilibre (T - P) obtenus par DSC (II.2.1.b) pour les 4 hydrates mixtes de CO_2 + TBMAC, de CO_2 + TBACl, de CO_2 + TBANO₃ et de CO_2 + TBPB (Mayoufi *et al.*, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2012), ainsi que des données de la littérature (Deschamps et Dalmazzone, 2009 ; Makino *et al.*, 2010). Ces hydrates mixtes ont été formés avec une concentration en sel correspondant à la composition des hydrates simples, soit la concentration stœchiométrique dans le cas du TBPB, du TBACl, du TBANO₃ et du TBAB. D'après la Figure 32, chacun des sels étudiés (TBMAC, TBACl, TBANO₃, TBPB, TBAB) permet d'abaisser la pression et/ou d'augmenter la température de stabilité des hydrates contenant du CO_2 de manière significative. A pression modérée, entre 0,5 et 1,5 MPa, la température de stabilité des hydrates mixtes étudiés semble adaptée pour une

valorisation comme MCP dans des procédés de stockage de froid : entre 270 et 282 K pour les hydrates de CO_2 + TBMAC et de CO_2 + TBANO₃, entre 281 K et 289 K pour les hydrates de CO_2 + TBPB et de CO_2 + TBAB, et au-delà de 289 K pour l'hydrate de CO_2 + TBACl.

La Figure 33 regroupe nos données d'enthalpie de dissociation déterminées par DSC en kJ par kg d'eau pour les différents hydrates mixtes de CO_2 + TBMAC, de CO_2 + TBANO₃, de CO_2 + TBPB et de CO_2 + TBACl ainsi que celles de l'hydrate mixte de CO_2 + TBAB issue de la littérature (Deschamps et Dalmazzone, 2009) et celle précédemment déterminée de l'hydrate mixte de CO_2 + THF (Martínez *et al.*, 2008). On constate que, pour chaque sel étudié, l'inclusion de gaz pour former un hydrate mixte accroît l'enthalpie par rapport à l'hydrate simple correspondant, et ce d'autant plus que la pression augmente. Par ailleurs, l'hydrate mixte de CO_2 + TBPB présente la plus grande enthalpie de dissociation comparée aux autres sels présentés Figure 33, y compris l'hydrate à base de TBAB déjà employé, sans gaz, comme matériau de stockage de froid pour la climatisation (cf. I.2.2.c).

Afin de pouvoir exprimer l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de gaz + sel en kJ par kg d'hydrate, il est nécessaire de déterminer leur composition. Comme précédemment dans le cas des hydrates de CO_2 + THF, la composition des hydrates mixtes a été déduite par la méthode des rapports d'enthalpies décrite précédemment (Eq. 3). L'enthalpie de dissociation exprimée en $\text{kJ.mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ a été évaluée par la relation de Clausius-Clapeyron (Eq. 7, cf. II.2.2.a) appliquée aux courbes d'équilibre (T - P) liquide-hydrate-vapeur (L_w - H - V) de la Figure 32. Comme les pressions de stabilité des hydrates sont faibles en présence de sel, le facteur de compressibilité a été pris égal à 1. La relation de Clausius-Clapeyron n'étant valable que pour un système monovariant, elle a été appliquée pour des concentrations en sel correspondant aux compositions des hydrates simples : TBMAC.30H₂O, TBACl.30H₂O, TBANO₃.26H₂O et TBPB.32H₂O. En traçant les droites représentatives de $\ln P$ en fonction de $1/T$ pour chaque système, on détermine $-\Delta H/R$ d'après la pente de chaque droite (relation de Clausius-Clapeyron, Eq. 7), ce qui permet de déduire l'enthalpie de dissociation de l'hydrate ΔH en $\text{kJ.mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$. Le Tableau 8 regroupe les différentes valeurs d'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes à base de sels exprimées en $\text{kJ.mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ (relation de Clausius-Clapeyron) et en $\text{kJ.mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ (mesures DSC, déduites de la Figure 33), ainsi que leurs nombres d'hydratation à 1 et 1,5 MPa de CO_2 issus du rapport des enthalpies (Eq. 3).

Tableau 8. Détermination du nombre d'hydratation à partir de la méthode des rapports d'enthalpies (Eq. 3) et de l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CO_2 + sel exprimée selon différentes unités. w_{sel} : fraction massique de sel dans l'hydrate sans $\text{CO}_2 = m_{\text{sel}}/(m_{\text{sel}}+m_{\text{eau}})$. nb_h : nombre d'hydratation ($= n_{\text{eau}}/n_{\text{CO}_2}$)

Sel	w_{sel} (-)	ΔH ($\text{kJ.mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$)	ΔH ($\text{kJ.mol}_{\text{eau}}^{-1}$)		ΔH ($\text{kJ.kg}_{\text{eau}}^{-1}$)		nb_h (-)		ΔH ($\text{kJ.kg}_{\text{hydrate}}^{-1}$)	
			P_{CO_2} (MPa)		P_{CO_2} (MPa)		P_{CO_2} (MPa)		P_{CO_2} (MPa)	
			1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5
TBACl	0,362	450	6,01	6,31	334	350	75 ± 25	72 ± 24	208	219
TBPB	0,371	144	6,65	7,30	369	406	21,6 ± 2	19,7 ± 2	215	237
TBANO ₃	0,394	370	5,76	5,82	320	323	65 ± 21	64 ± 22	189	191
TBMAC	0,32	125	-	5,93	-	330	-	21 ± 2	-	199

La principale faiblesse de la relation de Clausius-Clapeyron est de négliger la part de gaz issue de la dissociation des hydrates qui reste dissoute dans la phase liquide. L'incertitude résultante sur le nombre d'hydratation été évaluée (Mayoufi *et al.*, 2010) en supposant que la solubilité de CO_2 en solution saline était égale à la solubilité de CO_2 dans l'eau pure. Même si les incertitudes sont importantes, les valeurs de nombre d'hydratation permettent de comparer les formules brutes des différents hydrates et ainsi leur capacité de stockage de gaz. A 1,0 et 1,5 MPa, les formules des hydrates mixtes de CO_2 + TBANO₃ et de CO_2 + TBACl ne varient

quasiment pas, la formule de l'hydrate de CO_2 + TBPB varie peu, tandis que celle de l'hydrate de CO_2 + TBMAC a seulement été déterminée à 1,5 MPa :

- $0,4\text{CO}_2.\text{TBACl}.30\text{H}_2\text{O}$ à 1,0 et 1,5 MPa ;
- $1,5\text{CO}_2.\text{TBPB}.32,4\text{H}_2\text{O}$ à 1,0 MPa et $1,6\text{CO}_2.\text{TBPB}.32,4\text{H}_2\text{O}$;
- $0,4\text{CO}_2.\text{TBANO}_3.26\text{H}_2\text{O}$ à 1,0 et 1,5 MPa ;
- $1,4\text{CO}_2.\text{TBMAC}.30\text{H}_2\text{O}$ à 1,0 et 1,5 MPa.

Il est intéressant de constater que la quantité de gaz incluse dans la structure semiclatrate varie fortement d'un hydrate à l'autre. Ainsi, les structures formées à partir des additifs TBMAC et TBPB stockent nettement plus de gaz que celles obtenues avec TBANO_3 ou TBACl . On note également une grande dispersion des valeurs d'enthalpie de dissociation rapportées à une mole de gaz (3^{ème} colonne du Tableau 8). Dans le cas des procédés de traitement gazeux, on cherche à minimiser ces valeurs d'enthalpie. Sur ce critère, les additifs TBMAC et TBPB s'avèrent de nouveau les plus performants, puisque les enthalpies mises en jeu pour stocker puis restituer une quantité donnée de gaz avec ces additifs sont les plus faibles.

Concernant les procédés de stockage de froid, en revanche, on cherche à maximiser l'enthalpie de dissociation rapportée à la masse totale d'hydrate mise en jeu. A partir des compositions d'hydrates et des données enthalpiques obtenues par DSC (II.2.1.b), les enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de CO_2 + sel ont pu être exprimées en kJ par kg d'hydrate comme le montre le Tableau 8 pour des pressions de 1,0 et 1,5 MPa. Les valeurs d'enthalpie reportées varient entre $199 \text{ kJ.kg}_{\text{hydrate}}^{-1}$ pour l'hydrate de CO_2 + TBMAC et $237 \text{ kJ.kg}_{\text{hydrate}}^{-1}$ pour l'hydrate de CO_2 + TBPB, avec une dispersion par conséquent beaucoup moins importante que dans le cas de l'enthalpie rapportée à la quantité de gaz. Les valeurs d'enthalpie de dissociation rapportées à la masse d'hydrate sont inférieures à l'enthalpie de fusion de la glace mais restent supérieures à l'enthalpie de dissociation d'autres matériaux à changement de phase stables dans une même gamme de température (Tableau 3).

Cependant, il est utile de s'interroger sur l'intérêt de rapporter l'enthalpie de dissociation à la masse totale de l'hydrate. En effet, l'enthalpie ramenée à la masse d'eau est également significative puisqu'elle fait référence à la structure aqueuse de l'hydrate et par conséquent au volume occupé par cette structure. Or, la notion de volume stocké peut être déterminante selon le procédé envisagé. Pour affiner l'analyse, il serait utile d'exprimer l'enthalpie de dissociation par unité de volume d'hydrate, comme pour les données rapportées dans le Tableau 3 (cf. I.2.2.b) concernant entre autres les hydrates de sels simples. Toutefois, la détermination de la masse volumique des hydrates mixtes, nécessaire pour le calcul, n'a pas été abordée dans ce travail, en particulier en raison d'un manque d'information concernant l'influence des molécules invitées sur la déformation de la structure des hydrates. En première approximation, l'enthalpie de dissociation rapportée à la masse d'eau peut donc être un bon critère de comparaison. Dans le cas présent, ces valeurs d'enthalpie varient entre $330 \text{ kJ.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ pour l'hydrate de CO_2 + TBMAC et $406 \text{ kJ.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ pour l'hydrate de CO_2 + TBPB, ce qui représente une gamme enthalpique du même ordre voire supérieure à celle de la glace et donc adaptée pour des applications de stockage de froid.

Bilan sur l'étude des propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CO₂ + sel

Dans le cadre de ce travail, des sels d'alkyl-onium ont été utilisés en remplacement du THF pour former des hydrates mixtes avec l'eau et le CO₂ à faible pression et à potentiel énergétique élevé. Nos travaux (Lin *et al.*, 2008 ; Mayoufi *et al.*, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2012) ont montré que les hydrates semiclatrates de TBMAC, de TBPB, de TBANO₃, de TBAB et de TBACl étaient capables d'accueillir des molécules de gaz dans leurs structures. L'hydrate de TBMAC avec ou sans gaz et les hydrates mixtes de CO₂ + TBPB et de CO₂ + TBANO₃ n'avait jamais été étudiés avant nos travaux. Concernant les hydrates mixtes de CO₂ + TBAB et de CO₂ + TBACl, nos études furent publiées dans la même période que les premiers travaux de la littérature. D'après nos résultats, conformes à ceux d'autres auteurs, les hydrates mixtes de CO₂ + sel sont stables en dessous de 0,5 MPa, soit à des pressions nettement inférieures à la pression d'équilibre des hydrates simples de CO₂. Par ailleurs, selon le sel employé, la température de stabilité des hydrates mixtes varie de 270 à 300 K, ce qui représente un potentiel d'application multiple dans le domaine du refroidissement.

Les compositions des hydrates mixtes de CO₂ + sel ont été déterminées et leurs enthalpies de dissociation évaluées pour des pressions de 1,0 et 1,5 MPa entre 199 kJ.kg_{hydrate}⁻¹ et 237 kJ.kg_{hydrate}⁻¹, soit à des valeurs inférieures à celles de l'hydrate de CO₂ + THF et de la glace. Toutefois, rapportée à la masse de la structure aqueuse, les valeurs d'enthalpie des hydrates mixtes de CO₂ + sel varient entre 330 kJ.kg_{eau}⁻¹ et 406 kJ.kg_{eau}⁻¹, ce qui représente un potentiel important d'application pour le stockage de froid en comparaison d'autres matériaux à changement de phase connus (Tableau 3). La valeur de 406 kJ.kg_{eau}⁻¹ est attribuée à l'hydrate de CO₂ + TBPB qui semble donc présenter parmi les différents systèmes étudiés les meilleures aptitudes pour les applications de réfrigération visées. Les autres matériaux testés dans notre étude ne sont pas sans intérêt pour autant. Ainsi, on peut avancer que l'hydrate mixte de CO₂ + TBACl présente un potentiel intéressant pour des applications à des températures de l'ordre de 288 à 293 K, par exemple dans le domaine du bâtiment.

L'étude thermodynamique des hydrates mixtes présentent également un intérêt pour des applications autres que le stockage de froid. La littérature s'intéresse en effet aux hydrates de CO₂ + sel appliqués à la séparation de gaz en raison de leur capacité à stocker le gaz de manière sélective dans des conditions de pression modérées. Cette stabilité à basse pression peut en effet s'avérer utile puisque la compression des gaz représente toujours une part importante du bilan énergétique. S'ils ne concernent pas directement ce domaine, nos travaux sur les hydrates de CO₂ + sel (Lin *et al.*, 2008 ; Mayoufi *et al.*, 2010) ont cependant été pris comme références dans une quinzaine de publications associées à la séparation de gaz. D'après nos résultats, le TBMAC et le TBPB semblent les plus appropriés parmi les additifs étudiés pour des applications de captage de gaz, principalement en raison de leur capacité de stockage très importante et des faibles enthalpies mises en jeu pour stocker ou restituer le gaz. Il est d'ailleurs intéressant de constater que le TBPB est le plus indiqué pour les procédés de stockage de gaz et de froid, car il possède respectivement une faible enthalpie de dissociation par mole gaz et une forte enthalpie de dissociation par mole d'eau. De plus, dans le domaine de la séparation et du stockage de gaz, on cherche des températures de dissociation des hydrates proches de l'ambiante, ce favorise l'usage du TBPB par rapport au TBMAC.

Finalement, nos travaux ont montré que la formation d'hydrates mixtes de gaz stabilisés par un additif du type TBAB pouvait se généraliser à différents sels analogues. Compte tenu du nombre important de sels capables de former des semiclatrates (Dyadin et Udachin, 1984), notamment la série des halogénures de tétra-isoamyl-onium, il est possible que d'autres hydrates mixtes de gaz et de sel non répertoriés dans la littérature soient accessibles.

Chapitre III. Approche rhéologique : Etude des coulis d'hydrates pour le transport de froid

Le chapitre précédent a proposé une approche thermodynamique établissant que les hydrates pouvaient stocker d'importantes quantités de froid de par leur enthalpie de dissociation élevée et présenter des conditions de stabilité en pression et en température adaptées à de multiples applications frigorifiques. D'autres critères de valorisation des hydrates en réfrigération répertoriés dans la section I.3 concernent la capacité des coulis d'hydrates à véhiculer l'énergie et à la transférer à un milieu utilisateur. Le présent chapitre s'intéresse à ces critères par le biais d'une approche rhéologique des coulis d'hydrates en écoulement.

Les coulis d'hydrates de sel (TBAB) ont été développés pour la première fois au Japon et utilisés dans des installations de distribution de froid pour la climatisation (Fukushima *et al.*, 1999). Depuis, plusieurs équipes s'intéressent aux coulis d'hydrates de sel ou de gaz pour des applications dans le domaine du froid. Si les méthodes de fabrication des coulis d'hydrates de sel sont semblables à celles des coulis de glace, elles diffèrent dans le cas des coulis d'hydrates de gaz, puisque ces derniers peuvent se former par injection de gaz.

L'enjeu lié aux propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates est primordial pour leur application en réfrigération secondaire. En particulier, il est nécessaire de connaître l'influence de la présence des particules d'hydrates dispersées en phase liquide sur les propriétés d'écoulement. La quantité de particules, mais aussi leur distribution en taille et leur évolution au cours du temps (croissance, agglomération) peuvent en effet modifier les propriétés d'écoulement des coulis. Ces propriétés (viscosité) jouent un rôle essentiel sur la capacité des coulis à véhiculer le froid et par conséquent sur les énergies de pompage mises en jeu. Les propriétés d'écoulement ont par ailleurs une influence sur les coefficients d'échanges thermiques des fluides et donc sur leur capacité à transférer l'énergie (fusion des hydrates).

En fonction des régimes d'écoulement, les pertes de charge induites par la circulation d'un fluide sont contrôlées par les caractéristiques rhéologiques telles que la viscosité apparente en régime laminaire et par le coefficient de frottement en régime turbulent (Sinquin *et al.*, 2004). Dans le cadre de ce chapitre, on s'intéresse à la relation entre la quantité d'hydrates en suspension et les paramètres rhéologiques qui régissent la viscosité apparente du coulis. La taille des particules et les phénomènes cinétiques ne sont pas traités dans cette approche rhéologique. Les coulis étudiés sont formés à partir d'hydrates caractérisés dans le chapitre précédent, soit les hydrates de CO₂ et les hydrates de sel. Les coulis d'hydrates mixtes sont également évoqués dans ce chapitre. Enfin, l'influence d'additifs de type surfactant et antiagglomérant sur la rhéologie des coulis d'hydrates a été évaluée.

Afin d'étudier la rhéologie des coulis d'hydrates, deux boucles dynamiques développées à Irstea ont été utilisées. La première, simplement constituée d'éléments tubulaires, a permis de produire nos premiers modèles rhéologiques. La seconde, couplée à un réacteur de formation d'hydrate, a permis de mettre en perspective nos premiers résultats.

Ce chapitre s'organise selon trois parties principales : une première partie concernant l'état de l'art sur la rhéologie des coulis ; une deuxième partie méthodologique présentant les boucles dynamiques et les modèles développés ; une troisième partie relative aux résultats obtenus sur les propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates.

III.1. Etat de l'art sur la rhéologie des coulis

III.1.1. Régimes d'écoulements multiphasiques

Les coulis d'hydrates étudiés dans le cadre de ce travail sont des suspensions de cristaux d'hydrates en phase aqueuse. Les résultats généraux concernant les suspensions leur sont donc applicables. Les écoulements de suspension se distinguent classiquement selon trois régimes en fonction de la distribution en taille des particules dans le liquide et des vitesses d'écoulement : les régimes pseudo-homogènes, hétérogènes et stratifiés (Figure 34) :

- Pseudo-homogène : pour des diamètres de particules faibles par rapport au diamètre de la conduite, des masses volumiques proches entre particules solides et phase liquide et des vitesses d'écoulement élevées ($u_{d2} \leq u_d$). Les particules restent alors en suspension et le régime s'approche de celui de la phase liquide seule ;
- Hétérogène : pour des diamètres de particules importants par rapport au diamètre de la conduite, des différences de masse volumique élevées entre particules et liquide et des vitesses d'écoulement intermédiaires ($u_{d1} \leq u_d \leq u_{d2}$). Les particules ont alors tendance à se concentrer près d'une paroi de la conduite ;
- Stratifié : ce régime est caractérisé par des vitesses d'écoulement faibles ($u_d \leq u_{d1}$). Deux cas particuliers se distinguent (Figure 35) :
 - Lit mouvant : la fraction solide près d'une paroi est égale à la fraction de compactage maximal, formant un lit de particules en contact se déplaçant à la même vitesse. Dans le reste de la conduite, l'écoulement est hétérogène ;
 - Lit stationnaire (ou régime de saltation) : lorsque le débit est trop faible pour permettre le mouvement de toutes les particules, une partie des particules est immobilisée et forme un lit stationnaire à la paroi de la conduite. Au-dessus de ce lit, des particules se déplacent en bloc comme dans un lit mouvant.

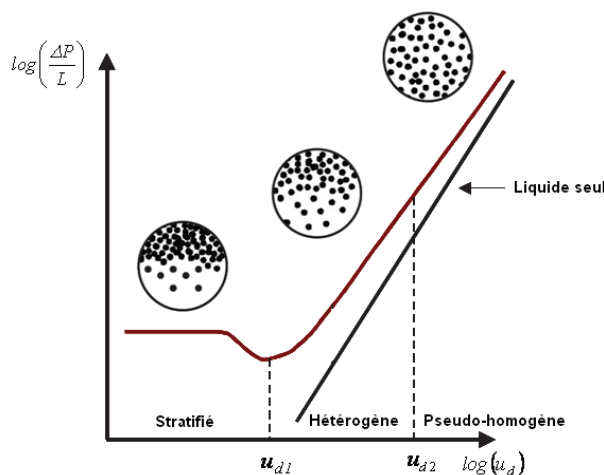


Figure 34. Régimes d'écoulement des suspensions (Turian et Yuan, 1977)

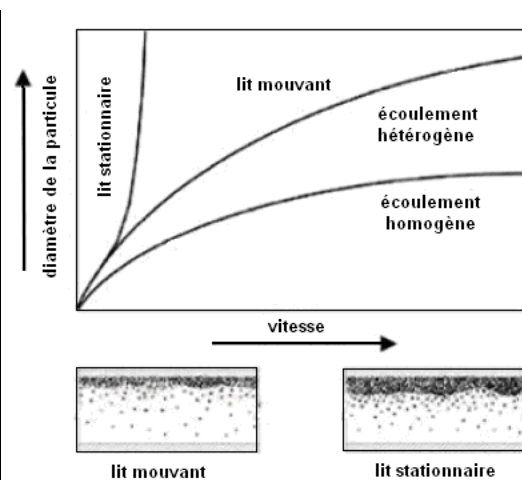


Figure 35. Types d'écoulement dans une conduite horizontale (Egolf et Kauffeld, 2005)

III.1.2. Classification rhéologique des fluides

Le comportement rhéologique d'un fluide peut être décrit par la relation entre la contrainte de cisaillement τ (Pa) qui lui est appliquée et le taux de déformation (également appelé vitesse de déformation ou de cisaillement) $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) résultant (Steffe, 1992 ; Doraiswamy, 2001) :

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad \text{Eq. 15}$$

Cette relation spécifique permet de distinguer trois grandes classes de fluides :

- Les fluides de Pascal (ou parfaits), pour lesquels la contrainte est toujours nulle ;
- Les fluides Newtoniens, pour lesquels la déformation est proportionnelle à la contrainte. Le facteur de proportionnalité μ (Pa.s) est la viscosité dynamique :

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 16}$$

- les fluides non-Newtoniens, pour lesquels à chaque couple $(\tau, \dot{\gamma})$ correspond une valeur du rapport $\tau/\dot{\gamma}$ différente, appelée viscosité apparente μ_{app} . Le comportement de ces fluides peut être décrit selon le modèle général de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 17}$$

Ce modèle (Eq. 17) dépend des 3 paramètres suivants :

- L'indice de comportement n , qui définit le caractère Newtonien ($n = 1$) ou non-Newtonien (pseudoplastique-rhéofluidifiant, dilatant-rhéopaississant...) ;
- L'indice de consistance k , ou viscosité plastique lorsque n est nul ;
- La contrainte de cisaillement minimale τ_o (contrainte seuil, seuil de plasticité). Certains fluides présentent une structure résistant, comme un solide, à une contrainte inférieure à τ_o . Au-delà, la structure est détruite et le fluide se met en mouvement. La contrainte τ_o serait liée à des interactions entre particules (Nguyen et Boger, 1985) et associée à la stabilité du fluide (Liu *et al.*, 2012).

Différents modèles rhéologiques sont répertoriés dans le Tableau 9. Il en existe d'autres, tels que les modèles d'Ellis, de Casson, de Sisko, ou encore l'équation de Shangraw.

Tableau 9. Modèles rhéologiques pour les fluides visqueux issus du modèle de Herschel-Bulkley et illustrations

	$\tau_o = 0$	$\tau_o \neq 0$	Rhéogrammes	
$n = 1$	Newtonien : $\tau = \mu \dot{\gamma}$	Plastiques de Bingham : $\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}$		
$0 < n < 1$	Rhéofluidifiant : $\tau = k \dot{\gamma}^n$	Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}^n$		
$n > 1$	rhéopaississant : $\tau = k \dot{\gamma}^n$			
	Ostwald-de Waele (Loi puissance)			

III.1.3. Rhéologie des coulis

L'état de l'art présenté dans cette section concerne la rhéologie des coulis de glace et d'hydrates en écoulement, car ces deux types de coulis présentent plusieurs points communs :

- Leurs particules en suspension sont constituées d'une structure aqueuse ;
- Leur phase porteuse peut être de nature aqueuse ;
- Leurs conditions d'application concernent le domaine frigorifique.

Les coulis d'hydrates peuvent toutefois être constitués d'une phase porteuse organique puisqu'ils intéressent également le domaine pétrolier. D'autres fluides multiphasiques du domaine frigorifique (coulis de paraffine) ou d'autres domaines (fluides chargés, boues, suspensions de particules floculées) font l'objet d'études rhéologiques, mais ils n'apparaissent pas dans cette section car leur nature chimique et la complexité de leur structure, comme dans le cas des boues de station d'épuration (Liu *et al.*, 2012), sont éloignées de celles des coulis d'hydrates.

Les premiers travaux significatifs sur la rhéologie des coulis de glace ont été réalisés à la fin des années 90. Ils ont été répertoriés par Ayel *et al.* (2003) et sont présentés avec des références actualisées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Travaux sur la rhéologie des coulis de glace. * : coulis stabilisé ; d : diamètre des particules ; w_s : fraction massique en glace = $m_{\text{solide}} / (m_{\text{solide}} + m_{\text{liquide}})$; OdW : Ostwald-de Waele ; Rhéofl. : Rhéofluidifiant

Références	Viscosimètre	d (μm)	w_s	Comportement
Bel (1996)	Rotatif	400	0-0,12	Newtonien ($\mu_{\text{app}} = 28 \text{ mPa.s}$)
			0,12-0,33	Non-Newtonien
Christensen et Kauffeld (1997)	Capillaire d'Ostwald	≤ 100	0-0,15	Newtonien
			0,15-0,35	Bingham/OdW Rhéofl.
Ben Lakdhar (1998)	Capillaire d'Ostwald	400	0-0,06	Newtonien
			$\geq 0,06$	Non-Newtonien
			0,13-0,28	OdW Rhéofl.
Royon (1998)*	Rotatif	300	0-0,45	Newtonien
Jensen <i>et al.</i> (2000)	Capillaire d'Ostwald	≤ 200	0-0,15	Newtonien
			0,15-0,3	Bingham
Doetsch (2001)	Capillaire d'Ostwald	-	0-0,1	Newtonien
			0,2-0,45	Casson
Stokes (2005)	Rotatif (Vane)	-	0,09-0,29	OdW Rhéofl.
Niezgoda-Zelasko et Zalewski (2006)	Capillaire d'Ostwald	≤ 150	0-0,15	Newtonien
			0,15-0,3	Bingham
Grozdek <i>et al.</i> (2009)	Capillaire d'Ostwald	-	0-0,15	Newtonien
			0,15-0,3	Bingham

La majorité des auteurs regroupés dans le Tableau 10 constatent un comportement Newtonien des coulis de glace à faible concentration en glace, avec une limite haute comprise entre 6 et 15 % massique. Au-delà de cette limite, le fluide devient non-Newtonien mais il existe une certaine disparité quant aux lois de comportement établies. Pour certains auteurs, le coulis de glace s'apparenterait à un fluide de Bingham (Christensen et Kauffeld, 1997 ; Jensen *et al.*, 2000 ; Niezgoda-Zelasko et Zalewski, 2006 ; Grozdek *et al.*, 2009), tandis que pour d'autres, il serait de type Ostwald-de Waele rhéofluidifiant (Christensen et Kauffeld, 1997 ; Ben Lakdhar, 1998 ; Stokes *et al.*, 2005), ou encore suivrait le modèle de Casson (Doetsch, 2001).

L'une des premières études concernant la rhéologie des coulis d'hydrates a été réalisée par Pinder (1964) sur une suspension d'hydrates de sulfure d'hydrogène et de tétrahydrofurane (H_2S -2THF-17 H_2O). A l'aide d'un viscosimètre rotatif, l'auteur montrait le comportement thixotropique de ce coulis présentant une structure de gel à très faible concentration en hydrates. Plus tard, un ensemble de travaux sur les propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates a été réalisé dans le domaine pétrolier pour répondre aux problèmes d'agglomération et de transportabilité dans les pipelines. Différentes études en boucle de circulation ont ainsi été menées sur des systèmes composés d'hydrates de gaz naturel en suspension dans une phase porteuse composée d'hydrocarbures (Austvik et Bjorn, 1992 ; Andersson et Gudmundsson, 1999a ; Austvik *et al.*, 2000 ; Camargo *et al.*, 2000 ; Camargo et Palermo, 2002 ; Fidel-Dufour et Herri, 2002 ; Peysson *et al.*, 2003 ; Peysson *et al.*, 2004 ; Siquin *et al.*, 2004 ; Fidel-Dufour *et al.*, 2006 ; Webb *et al.*, 2012) ou dans une phase porteuse aqueuse (Nygaard, 1989 ; Andersson et Gudmundsson, 2000). Les propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates ont également été étudiées pour des applications frigorifiques. Différents travaux concernent ainsi la rhéologie de suspensions en milieu aqueux d'hydrates de sels (Fukushima *et al.*, 1999 ; Darbouret *et al.*, 2005 ; Xiao *et al.*, 2006 ; Ma *et al.*, 2010 ; Hashimoto *et al.*, 2011 ; Kumano *et al.*, 2011 ; Clain *et al.*, 2012) ou de gaz (Delahaye *et al.*, 2008 ; Wang *et al.*, 2008 ; Delahaye *et al.*, 2011). Le Tableau 11 regroupe l'ensemble des études rhéologiques sur les coulis d'hydrates dans le domaine frigorifique et quelques études du domaine pétrolier ainsi que les travaux de Pinder (1964) et Oyama (2002).

Tableau 11. Travaux sur la rhéologie des coulis d'hydrates. Cases grises : travaux visant des applications frigorifiques ; en gras : nos travaux ; HC : hydrocarbure ; TA : tensio-actif ; AA : antiagglomérant ; ϕ_s : fraction volumique en hydrate = $V_{\text{solide}} / (V_{\text{solide}} + V_{\text{liquide}})$; R141b : frigorigène HCFC 141-b ; Ubbelohde : type capillaire ; OdW : Ostwald-de Waele ; Rhéofl. : Rhéofluidifiant ; Rhéoép. : Rhéoépaississant ; HB : Herschel-Bulkley

Références	Hydrate	Liquide	Viscosimètre	ϕ_s	Comportement
Pinder (1964)	H_2S + THF	Aqueux	Rotatif	< 0,01	Gel thixotrope, en 76 h μ_{app} : décroît de 60 à 23 mPa.s Pas de mesure de τ_p
Austvik et Bjorn(1992)	HC	Organique	Rotatif	-	
Fukushima <i>et al.</i> (1999)	TBAB	Aqueux	Ostwald	0,22-0,31	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 30-2000 mPa.s
Andersson et Gudmundsson (1999a)	HC	Organique + AA	Ostwald	0-0,1	Bingham : k : 3,4-5,5 mPa.s
Andersson et Gudmundsson (2000)	CH_4	Aqueux	Ostwald	0,01-0,1	Bingham : k : 1-3,5 mPa.s
Oyama <i>et al.</i> (2002)	CO_2	Aqueux	Magnétique (Contrainte)	-	μ_{app} croît avant nucléation puis décroît
Fidel-Dufour et Herri (2002)	HC	Organique + TA	Ostwald	-	μ_{app} croît après nucléation puis décroît
Peysson <i>et al.</i> (2003)	HC	Organique	Ostwald	0,1-0,3	OdW Rhéoép. $n \approx 2$, $k \approx 2 \cdot 10^{-3}$ mPa.s
Darbouret <i>et al.</i> (2005)	TBAB	Aqueux	Ostwald	0,04-0,53	Bingham : k : 8-170 mPa.s
Xiao <i>et al.</i> (2006)	TBAB	Aqueux	Ostwald	0-0,16	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 4-42 mPa.s
Fidel-Dufour <i>et al.</i> (2006)	CH_4	Organique + AA	Ostwald	0,07-0,18	Newtonien : 2,5-3,5 mPa.s
Delahaye <i>et al.</i> (2008)	CO_2	Aqueux	Ostwald	0,04-0,1 0,1-0,2	à 400 s^{-1} : - OdW Rhéoép. - HB Rhéofl. : μ_{app} : 10-42 mPa.s
Wang <i>et al.</i> (2008)	R141b	Aqueux	Ostwald	0,1-0,68	OdW Rhéoép. : μ_{app} : 1,1-1,7 mPa.s
Delahaye <i>et al.</i> (2011)	CO_2	Aqueux + TA	Ostwald	0,04-0,1	Newtonien : μ_{app} : 7,7-19,9 mPa.s
Ma <i>et al.</i> (2010)	TBAB	Aqueux	Ostwald	0,06-0,2	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 3-100 mPa.s
Kumano <i>et al.</i> (2011)	TBAB	Aqueux	Ubbelohde	0,02-0,25	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 2-5 mPa.s
Hashimoto <i>et al.</i> (2011)	TBAB	Aqueux	Plaque	0,12-0,7	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 3,5-1000 mPa.s
	TBAF	Aqueux	Plaque	0-0,42	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 10-750 mPa.s
Clain <i>et al.</i> (2012)	TBPB	Aqueux	Ostwald	0-0,28	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 4-41 mPa.s
Webb <i>et al.</i> (2012)	HC	Organique	Rotatif	0,2-0,45	HB Rhéofl. : μ_{app} : 500-3000 mPa.s

D'après le Tableau 11, la méthode du viscosimètre capillaire d'Ostwald est la plus employée, en particulier dans le cas des travaux ayant abouti à une caractérisation du type de comportement rhéologique du fluide. Cela s'explique en partie par le fait que les coulis d'hydrates de gaz sont plus faciles à étudier en boucle qu'en viscosimètre rotatif sous pression. Par ailleurs, contrairement aux coulis de glace, on constate que la plupart des coulis d'hydrates semblent présenter un comportement non-Newtonien même à faible fraction solide. Toutefois, les auteurs ne s'accordent pas sur le type de comportement rhéologique des coulis (Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley, rhéofluidifiant, rhéoépaississant, thixotrope...). Une première explication peut tenir au fait que les phases porteuses sont de natures et de compositions différentes (organique ou aqueuse, avec ou sans tensio-actif/antiagglomérant, avec ou sans sel/gaz dissous). Les interactions entre les espèces chimiques constituant les phases porteuses et les hydrates peuvent donc être différentes, ce qui peut avoir un impact différent sur la structure du fluide et donc sur son comportement rhéologique. Toutefois, on retrouve des comportements similaires (Bingham) entre certains coulis d'hydrates en phase organique ou aqueuse (Andersson et Gudmundsson, 1999a ; 2000 ; Darbouret *et al.*, 2005 ; Xiao *et al.*, 2006) avec toutefois des gammes de viscosité différentes.

Concernant les travaux en phase aqueuse qui intéressent plus particulièrement le domaine de la réfrigération secondaire (cases grises), les coulis d'hydrates, notamment de sel (TBAB, TBAF, TBPB), sont majoritairement caractérisés par un comportement de type rhéofluidifiant, se traduisant par une diminution de la viscosité apparente du fluide lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Autrement dit, le comportement de ces coulis tend vers le comportement de leur phase porteuse liquide pour les plus hauts régimes d'écoulement. Cependant, il existe pour les coulis d'hydrates en phase aqueuse quelques disparités de comportement. Certains auteurs considèrent une contrainte seuil non nulle et aboutissent à un modèle de Bingham ou Herschel-Bulkley, tandis que d'autres sont amenés à négliger cette contrainte seuil et proposent des modèles de type Ostwald-de Waele rhéofluidifiant ou rhéoépaississant, voire Newtonien (cf. Tableau 9). L'écart entre les modèles de type Ostwald-de Waele rhéofluidifiant et Bingham peut toutefois être faible sur une échelle de vitesse de déformation réduite, ce qui peut expliquer les divergences sur le choix du modèle. Des différences sur les approches méthodologiques, bien qu'appliquées sur des viscosimètres de même type, en particulier capillaire, expliquent également ces divergences. Finalement, comme le soulignent Ayel *et al.* (2003) dans leur revue bibliographique sur la rhéologie des coulis de glace, la contrainte seuil ne peut pas être considérée comme une propriété fondamentale du matériau puisque sa valeur dépend du modèle ou du viscosimètre. La disparité des modèles rhéologiques pourrait donc être liée au caractère empirique de cette contrainte seuil.

Néanmoins, même si les modèles rhéologiques de la littérature présentent un caractère empirique, ils permettent en première approche d'estimer les propriétés d'écoulement des fluides telles que la viscosité apparente (Eq. 27). Dans le cadre de nos travaux, le comportement rhéologique de différents coulis d'hydrates (CO₂, TBPB) en phase aqueuse (avec ou sans tensio-actif, avec ou sans sel/gaz dissous) a été caractérisé. Dans la section suivante, les différents résultats obtenus (Delahaye *et al.*, 2008 ; Delahaye *et al.*, 2011 ; Clain *et al.*, 2012 ; Jerbi *et al.*, 2013) sont présentés en détail ainsi que des comparaisons avec les systèmes analogues en phase aqueuse répertoriés dans le Tableau 11.

III.2. Méthodologie de l'approche rhéologique

III.2.1. Dispositifs d'écoulement et protocoles

La présente étude rhéologique repose sur l'utilisation d'une boucle dynamique simple mise en œuvre dans le cadre de la thèse de Sandrine Marinhos (2006) et d'une boucle couplée à un réacteur développée dans le cadre de la thèse de Salem Jerbi (2011). On décrit dans cette section les dispositifs et les protocoles expérimentaux.

III.2.1.a. Boucle dynamique simple

La boucle dynamique simple (Figure 36) est constituée de tubes en acier inoxydable (316L) de diamètre intérieur de 8 mm pour une épaisseur de 1 mm et un volume total de 297 ml. La rugosité interne des tubes est estimée à 2.10^{-5} m (Idel'cik, 1986). Un cylindre en verre permet de visualiser l'écoulement. La présence de ce cylindre limite la pression de fonctionnement du système à 3,5 MPa. Une valve de sécurité permet d'évacuer le gaz au-delà de cette pression.

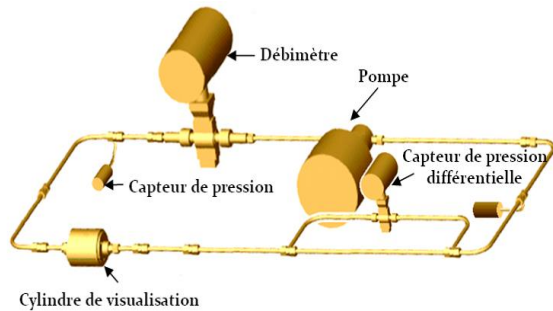


Figure 36. Boucle dynamique simple et instrumentation

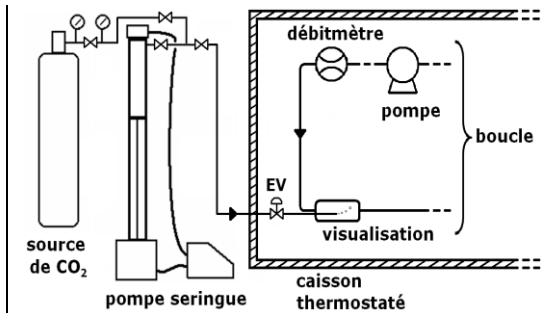


Figure 37. Injection de gaz dans la boucle simple

Le fluide s'écoule dans la boucle grâce à une pompe de circulation à vitesse réglable (Micro Pump type 220 : $P_{\text{différentielle}} = 0,4$ MPa ; $P_{\text{statique}} = 10$ MPa, variateur Leroy Somer). Le débit maximum (pour l'eau) est d'environ 170 l.h^{-1} , correspondant à une vitesse de $0,82 \text{ m.s}^{-1}$, soit un nombre de Reynolds de 4300 à 278 K. On peut ainsi étudier les écoulements laminaires et turbulents. Le circuit est équipé d'un débitmètre électromagnétique (ABB, type DS21, SM4000, $0-200 \text{ l.h}^{-1}$) et d'un capteur de pression différentielle (ABB, 265DS, $0-400 \text{ mbar}$, $\pm 0,1 \%$) monté sur une longueur droite du circuit ($0,575 \text{ m}$). Le circuit est également muni de 2 capteurs de pression (Sensit, $0-5 \text{ MPa}$, $\pm 0,05 \%$) et de 7 thermocouples (type T, $\pm 0,3 \text{ K}$). La boucle est placée dans un caisson thermorégulé de 3 m^3 ($1,68 \text{ m} \times 0,85 \text{ m} \times 2,10 \text{ m}$) équipé d'un hublot de contrôle. Un système de régulation PID en température permet de commander le groupe froid et la résistance chauffante installés dans le caisson. L'écart entre la température mesurée dans le caisson et la température de consigne est inférieur à $0,2 \text{ K}$.

Afin d'étudier la formation et l'écoulement des coulis d'hydrates de CO_2 , il est nécessaire d'introduire une certaine quantité de gaz dans la boucle. L'injection de gaz est assurée par un tube capillaire relié d'une part à la boucle au niveau du cylindre en verre et d'autre part à une pompe seringue (ISCO, 1000D) placée à l'extérieur du caisson (Figure 37). Cette pompe est alimentée par une bouteille de CO_2 et thermostatée par un bain relié à sa double enveloppe. Elle est constituée d'un cylindre (volume total : 1015 ml) dans lequel se déplace un piston actionné par un moteur permettant d'injecter le gaz, avec une régulation à débit constant ($1,67.10^{-3}$ - $6,80 \text{ ml.s}^{-1}$) ou à pression constante ($0,07$ - $13,79 \text{ MPa}$), et une précision de $0,5 \%$ de la pleine échelle. Un robinet micrométrique et une électrovanne pneumatique commandée (EV – Figure 37) sont placés entre la pompe seringue et la zone d'injection dans le circuit. Le

rôle de l'EV est double, puisqu'elle sert de régulateur de débit d'injection de gaz, qui est sa fonction principale, et de clapet anti-retour pour fermer la liaison boucle-pompe seringue si la différence de pression est trop faible (le critère $P_{pompe} - P_{boucle}$ est fixé à 0,07 MPa).

L'ensemble de l'instrumentation est relié à une carte d'acquisition connectée à une centrale de mesure, elle-même connectée à un ordinateur. Un programme en Visual-Basic a été développé à partir d'une sous-routine de communication PC-centrale pour l'acquisition des données expérimentales et le contrôle du dispositif (cycle thermique, injection de gaz).

III.2.1.b. Boucle dynamique avec réacteur agité

Une seconde boucle dynamique a été développée dans le cadre de ces travaux (Figure 38). Cette boucle a été conçue sur le même modèle que la boucle simple présentée dans la partie précédente. Elle est constituée d'éléments tubulaires en acier inoxydable (diamètre interne : 7,74 mm, externe : 9,52 mm). Le fluide circule grâce au même ensemble pompe-variateur (régime laminaire et turbulent). Le circuit est équipé du même type de capteurs de pression et de pression différentielle (section droite : 0,635 m), d'un débitmètre massique de type Coriolis (Emerson CMF050, 0-250 l.h⁻¹, $\pm 0,3$ %), adapté aux fluides chargés avec bulles de gaz, et de huit PT 100 ($\pm 0,3$ K) pour la mesure de température à différentes positions.

La nouveauté du système concerne le réacteur de formation d'hydrates connecté à la boucle. Cette configuration boucle-réacteur est couramment rencontrée dans la littérature (Gaillard *et al.*, 1996 ; Ogawa *et al.*, 2006). Le réacteur a un volume intérieur d'environ 26 l (diamètre : 273 mm, hauteur : 495 mm). Il est en acier inoxydable et résiste à une pression de service de 3.5 MPa (pression d'épreuve : 5 MPa). En fonctionnement normal, le réacteur est rempli d'environ 15 l de coulis. Deux hublots de visualisation à 90° permettent d'observer la formation des hydrates, en particulier à l'interface. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe pour sa régulation en température, assurée par un circuit d'eau connecté à un groupe frigorifique (6 kW) et contrôlé en entrée et en sortie par deux thermocouples (type T).

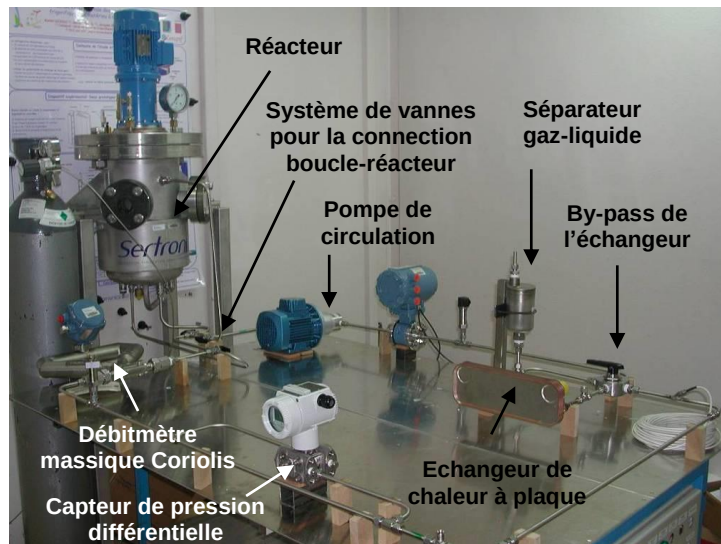


Figure 38. Photographie de la boucle pilote avec réacteur

Le réacteur agité est fermé par un couvercle comportant une soupape de dégazage (3.7 MPa), une injection de gaz dans la partie supérieure (phase vapeur), un agitateur et deux vannes à boisseau sphérique (Swagelok). L'une des vannes permet le dégazage, l'autre le remplissage du réacteur. L'injection de gaz se fait via un tube capillaire en acier inoxydable (diamètre extérieur : 3.17 mm, épaisseur : 0.71 mm) relié à une bouteille de CO₂. L'agitateur à

entraînement magnétique (Burgmann MAK, puissance 0.55 kW, 0-1500 tr.min⁻¹) est composé d'un arbre et de deux hélices ajustables en hauteur (diamètre : 100 mm) et permet d'homogénéiser le milieu liquide et d'accélérer ainsi la dissolution du gaz et la formation d'hydrates. Le fond du réacteur comporte également une injection de gaz en phase liquide (capillaire relié à la bouteille de CO₂) et la vidange du réservoir. L'instrumentation du réacteur comporte trois PT 100 (± 0.3 K), deux capteurs de pression (0-5 MPa, ± 0.05 %) et un manomètre afficheur (0-4Mpa). L'injection de gaz peut être contrôlée à l'aide d'un débitmètre massique thermique régulateur (Brooks SLAA5850S, débit 0-1.5 Nl.mn⁻¹).

III.2.1.c. Protocoles de formation de coulis d'hydrates

Deux protocoles ont été employés pour la formation de coulis d'hydrates :

- Par refroidissement en système fermé pour les coulis d'hydrates de sel d'alkyl-onium et/ou de gaz (cas des hydrates de gaz : à quantité de gaz constante dans la boucle) ;
- Par injection de gaz dans une solution pré-refroidie en système ouvert, uniquement pour les hydrates de gaz (à quantité de gaz croissante dans la boucle).

Ces deux protocoles présentent différents avantages et inconvénients. Le protocole par refroidissement est simple à mettre en œuvre puisqu'il s'appuie sur l'application de cycles thermiques tels que ceux utilisés en calorimétrie (cf. II.2.1). Mais la résistance en pression du dispositif (3,5 MPa) limite la quantité de gaz dissoute initialement en solution, et donc la quantité d'hydrates formée par la suite. Avec le protocole par injection, la quantité d'hydrates est moins limitée puisque ces derniers stockent le gaz au fur et à mesure où celui-ci est injecté. Ce protocole nécessite toutefois une gestion précise des flux gazeux transférés.

III.2.1.d. Protocole de caractérisation rhéologique

La caractérisation rhéologique des coulis s'appuie généralement sur l'emploi de viscosimètres rotatifs ou capillaires (d'Ostwald). Les viscosimètres rotatifs (de Couette) permettent de mesurer une contrainte tangentielle sur un fluide compris entre deux cylindres coaxiaux (dont l'un est mobile). Cette méthode est répandue pour les liquides, mais peut poser des problèmes de stratification pour les coulis (Akroyd et Nguyen, 2003 ; Pronk *et al.*, 2005). De plus, le faible écartement entre les cylindres peut être limitant pour des diamètres de particules relativement élevés (10-100 μ m : cas de la glace et des hydrates) (Ayel *et al.*, 2003). Enfin, des échauffements peuvent entraîner la fonte des cristaux d'hydrates (ou de glace). Les viscosimètres capillaires d'Ostwald semblent mieux adaptés aux fluides multiphasiques. Le principe consiste à mesurer les pertes de pression ΔP sur une conduite droite, de diamètre D et de longueur L connus, générées par un fluide s'écoulant à une vitesse u_d . Cette méthode est généralement employée dans le cas des coulis car il suffit de placer un capteur de pression différentielle en ligne sur une boucle expérimentale équipée d'un débitmètre. Quelques hypothèses doivent cependant être respectées : l'écoulement doit être laminaire, le fluide incompressible et le glissement à la paroi négligeable.

Les principales difficultés liées au viscosimètre capillaire d'Ostwald concernent les effets de glissement aux parois, qui peuvent entraîner des erreurs à fraction solide élevée ou lors de la floculation des particules (Nguyen et Boger, 1985). Les frottements engendrés par les mesures peuvent également entraîner des échauffements et donc une fusion de particules, toutefois moins importante qu'avec le viscosimètre rotatif (Ayel *et al.*, 2003). Enfin, dans le cas des coulis d'hydrates de gaz, les pertes de pression dues au frottement (ou aux singularités) peuvent influencer sur la pression du fluide et donc sur sa fraction solide.

Dans le cadre de nos travaux, le principe du viscosimètre capillaire d'Ostwald a été appliqué en s'appuyant sur l'utilisation des débitmètres et capteurs de pression différentielle des boucles dynamiques (cf. III.2.1.a et III.2.1.b). La première étape de mesure rhéologique consiste à former un coulis d'hydrates selon l'un des protocoles de formation présentés précédemment (cf. III.2.1.c). Les conditions de pression et de température sont fixées dans la boucle simple ou dans la boucle connectée au réacteur de sorte à former une quantité d'hydrates prédéterminée par le modèle de fraction solide (cf. III.2.2.a). Une succession de plateaux de débit est alors appliquée au système comme le montre la Figure 39. La perte de charge générée par le déplacement du coulis est alors mesurée par le capteur de pression différentielle pour chaque plateau. On constate qu'à chaque gamme de débit correspond une gamme de perte de charge différente (Figure 39). L'ensemble des couples débit-perte de charge permet finalement d'estimer les propriétés rhéologiques du coulis à partir d'un modèle développé sur le principe du viscosimètre capillaire d'Ostwald (cf. III.2.2.b).

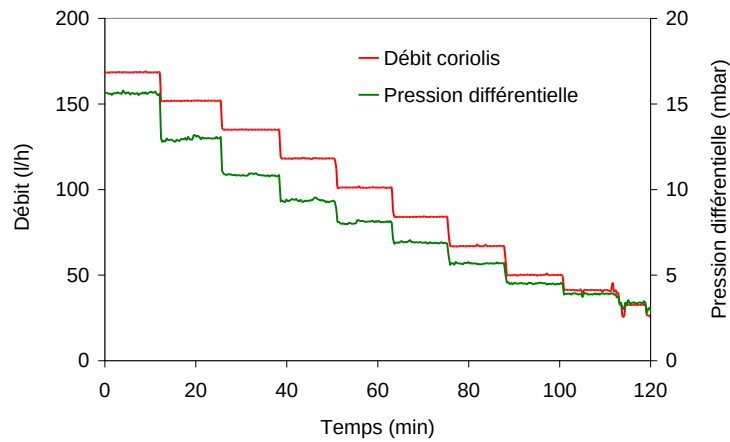


Figure 39. Relevé de débits d'écoulement et de pressions différentielles de pour l'établissement d'un rhéogramme de coulis d'hydrates de CO₂ en boucle dynamique avec réacteur.

III.2.2. Modélisation des propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates

Le comportement des coulis d'hydrates en écoulement est fortement dépendant de leur taux de solide (hydrates) en suspension, autrement appelé fraction solide. Les mesures directes de la fraction solide, généralement par méthode optique de type FBRM (Focus Beam Reflectance Method), sont encore peu développées. Des modèles permettant de déterminer la fraction d'hydrates, en présence ou non de gaz, à partir des grandeurs mesurées (pression, température, volume, quantité de gaz injecté) ont donc été mis en place dans le cadre de ce travail. La section suivante présente ces modèles de fraction solide. La modélisation rhéologique des propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates est présentée dans une seconde section.

III.2.2.a. Modélisation de la fraction solide

On présente dans cette section deux modèles de fraction solide. Le premier concerne les coulis d'hydrates de sels à pression atmosphérique (Clain *et al.*, 2012), le second les coulis d'hydrates de gaz sous pression (Marinhas *et al.*, 2006 ; Marinhas *et al.*, 2007). Ces deux modèles font l'hypothèse d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Le modèle de fraction solide pour les coulis d'hydrates de sel est issu d'un bilan de matière sur le sel, couramment appelé loi des segments, qui exprime la variation de la concentration en sel de la solution liquide lorsque se produit la formation d'hydrates. Connaissant la concentration en sel initiale x_i et finale x_f dans la solution liquide résiduelle (cf. diagramme de

phase II.1.2), ainsi que la composition stœchiométrique en sel des hydrates (x_{st}), la fraction massique d'hydrates en solution peut s'exprimer par la relation suivante :

$$x_h = \frac{x_f - x_i}{x_f - x_{st}} \quad \text{Eq. 18}$$

Les modèles rhéologiques sont généralement exprimés en fonction de la fraction volumique en hydrate. La fraction massique (Eq. 18) peut être convertie en fraction volumique selon :

$$\phi_h = \frac{x_h}{\rho_h \left(\frac{x_h}{\rho_h} + \frac{1 - x_h}{\rho_l} \right)} \quad \text{Eq. 19}$$

Concernant les coulis d'hydrates de CO_2 , on s'intéresse à la quantité d'hydrates formés par refroidissement ou par injection de gaz (cf. III.2.1.c). Le modèle de fraction solide s'appuie sur un bilan de matière sur le gaz dans ses différentes phases : vapeur, dissous dans le liquide et contenu dans l'hydrate. La quantité totale de CO_2 dans le système $n_{\text{CO}_2}^{\text{tot}}$ est déterminée expérimentalement (pompe seringue) ou via un bilan sur le CO_2 dans le domaine L_w - V (cf. II.1.1). La quantité de CO_2 en phase vapeur s'exprime à partir d'une équation d'état. La quantité de CO_2 dissoute dans liquide s'exprime à partir de la solubilité σ ($\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$) (Diamond et Akinfiev, 2003). La quantité de CO_2 dans l'hydrate correspond à la quantité d'hydrate n_h dans le cas des hydrates unitaires en CO_2 . Finalement, le bilan s'écrit :

$$n_{\text{CO}_2}^{\text{tot}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RZT} V_v + \sigma n_{\text{H}_2\text{O}}^l + n_h \quad \text{Eq. 20}$$

Après réarrangement des termes, on obtient pour la quantité d'hydrate n_h :

$$n_h = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{tot}} - \sigma n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tot}} - \frac{P}{RZT} \left(V_{\text{tot}} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tot}} (M_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma M_{\text{CO}_2})}{\rho_l} \right)}{1 - \sigma n b_h + \frac{P}{RZT} \left(n b_h \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma M_{\text{CO}_2}}{\rho_l} - n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tot}} \frac{M_h}{\rho_h} \right)} \quad \text{Eq. 21}$$

L'expression précédente tient compte de la variation de volume de la phase dense lors de la formation d'hydrate et la dissolution du CO_2 . La fraction volumique en hydrates s'écrit :

$$\phi_h = \frac{V_h}{V_h + V_l} = \frac{n_h \frac{M_h}{\rho_h}}{n_h \frac{M_h}{\rho_h} + \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tot}} - n b_h n_h)(M_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma M_{\text{CO}_2})}{\rho_l}} \quad \text{Eq. 22}$$

Que ce soit pour les coulis d'hydrates de gaz ou de sel, la connaissance des masses volumiques de la phase liquide ρ_l et de la phase hydrate ρ_h est nécessaire pour déterminer la fraction volumique en hydrates (Eq. 19 et Eq. 22). Ces données sont déterminées dans la littérature (Diamond et Akinfiev, 2003) et ont été répertoriées pour l'hydrate de TBPB dans une récente publication (Clain *et al.*, 2012). Différentes propriétés relatives aux hydrates de CO_2 et de TBPB sont regroupées dans le Tableau 12. Les rhéogrammes développés par la suite (cf. III.3.1) sont paramétrés en fonction des fractions solide calculées à partir des modèles précédents (Eq. 19 et Eq. 22) et des mesures en boucle dynamique (T , P , V , n_{solute}).

Tableau 12. Propriétés des hydrates de CO₂ et de TBPB calculées avec un nombre nb_h de 7,23 pour l'hydrate de CO₂ (Kang *et al.*, 2001) et de 32,4 pour l'hydrate de TBPB (Dyadin et Udachin, 1984 ; Clain *et al.*, 2012)

Hydrate	Masse molaire M_h (kg.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ_h (kg.m ⁻³)	Volume molaire v_h (m ³ .mol ⁻¹)
CO ₂	0,174	1065	1,041.10 ⁻³
TBPB	0,923	1140	8,10.10 ⁻⁴

III.2.2.b. Modélisation rhéologique

La méthode de détermination du modèle rhéologique caractéristique d'un fluide dépend du viscosimètre employé. Dans le cas du viscosimètre capillaire d'Ostwald employé pour notre étude (cf. III.2.1.d), les hypothèses (écoulement laminaire, fluide incompressible, glissement à la paroi négligeable) permettent d'établir un bilan des forces exercées sur le fluide et ainsi de relier le débit d'écoulement Q_v (m³.s⁻¹), la vitesse d'écoulement u_d (m.s⁻¹) et la contrainte de cisaillement τ (Pa) selon l'équation de Rabinowitsch et Mooney (Skelland, 1966) :

$$\frac{Q_v}{\pi R^3} = \frac{1}{4} \left(\frac{8u_d}{D} \right) = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau \quad \text{Eq. 23}$$

La contrainte de cisaillement à la paroi τ_p est représentée en fonction de la perte de pression ΔP (Pa) mesurée sur la conduite droite de diamètre D (m) et de longueur L (m) :

$$\tau_p = \frac{D\Delta P}{4L} \quad \text{Eq. 24}$$

La dérivation de l'équation de Rabinowitsch et Mooney (Eq. 23) par rapport à τ_p permet d'obtenir après résolution la vitesse de déformation à la paroi $\dot{\gamma}_p$ (s⁻¹) en fonction de u_d et D :

$$\dot{\gamma}_p = \left(\frac{8u_d}{D} \right) \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Eq. 25}$$

L'indice de comportement n contenu dans l'expression de $\dot{\gamma}_p$ (Eq. 25) est donné par :

$$n = \frac{d \ln \frac{D\Delta P}{4L}}{d \ln \frac{8u_d}{D}} \quad \text{Eq. 26}$$

Finalement, modéliser le comportement rhéologique des coulis consiste à relier τ_p et $\dot{\gamma}_p$. En s'appuyant sur la formule de Herschel-Bulkley (Eq. 17), il s'agit de déterminer les paramètres n , k et τ_o pour différentes fractions en hydrates. Le rhéogramme résultant permet alors de déterminer la viscosité apparente du coulis, selon la définition de Andersson et Gudmundsson (2000), correspondant à la pente de la droite sécante en tout point du rhéogramme définie par :

$$\mu_{app} = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p} \quad \text{Eq. 27}$$

III.3. Résultats de l'approche rhéologique

III.3.1. Propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates

Dans le cadre de cette étude, les propriétés rhéologiques de quatre systèmes ont été étudiées :

- Les coulis d'hydrates de CO₂ en boucle simple (cf. III.2.1.a), formés par injection de gaz dans l'eau en circulation (cf. III.2.1.c) ;
- Les coulis d'hydrates de CO₂ avec tensio-actifs en boucle simple, formés par injection de gaz dans l'eau en circulation contenant un additif antiagglomérant de type bloc copolymère d'oxydes d'éthylène et de propylène, faiblement concentré (0,1 % massique) ;
- Les coulis d'hydrates de CO₂ en boucle avec réacteur (cf. III.2.1.b), formés par refroidissement d'une solution eau-CO₂ agitée dans le réacteur et circulant en boucle ;
- Les coulis d'hydrates de TBPB en boucle simple, formés par refroidissement d'une solution eau-TBPB en circulation.

La caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates consiste à établir une relation entre la contrainte de cisaillement (Eq. 24) exercée sur les fluides et la vitesse de déformation (Eq. 25) associée. Ces grandeurs sont déterminées à partir de l'équation de Rabinowitsch et Mooney (Eq. 23) appliquée aux données mesurées par les viscosimètres capillaires (d'Ostwald) des boucles dynamiques (mesure du couple débit-perte de pression sur une longueur droite, cf. III.2.1.d). Afin de représenter le comportement rhéologique des coulis, la formule générale de Herschel-Bulkley (Eq. 17) a été prise comme modèle de référence. Il s'agit dans cette section de déterminer les paramètres rhéologiques n , k et τ_o régissant ce modèle de Herschel-Bulkley pour les différents coulis étudiés et de corréliser ces paramètres en fonction de la fraction en hydrates calculée à partir des modèles de fraction solide (cf. III.2.2.a).

III.3.1.a. Paramètres rhéologiques

La démarche consiste tout d'abord à caractériser l'indice de comportement n des coulis. Pour ce faire, à partir des mesures de perte de charge ΔP et de vitesse débitante u_d , la courbe représentative de l'équation suivante (Eq. 28) est tracée pour différentes fractions solide :

$$\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f \left(\ln \frac{8u_d}{D} \right) \quad \text{Eq. 28}$$

La pente de la courbe représentative de cette fonction (Eq. 28) correspond alors à l'indice de comportement n (Eq. 26) à la fraction solide considérée. En tenant compte de l'incertitude des appareils de mesure (III.2.1), l'indice de comportement n est obtenu à $\pm 6\%$ près. Une première validation expérimentale a été effectuée sur l'eau liquide considérée comme fluide Newtonien ($n = 1$, cf. III.1.2) avec une valeur de l'indice n de 1,03 (dans la marge d'erreur).

L'indice n (Eq. 26) a ensuite été déterminé à partir de l'équation précédente (Eq. 28) pour des coulis présentant différentes fractions en hydrates. La Figure 40 et la Figure 41 illustrent l'évolution de l'indice n avec la fraction solide pour un coulis d'hydrates de CO₂ (1,5 MPa, 275 K) formé dans la boucle avec réacteur et pour un coulis d'hydrates de TBPB (0,1 MPa, 276 K) dans la boucle simple. On constate dans les deux cas un comportement non-Newtonien à caractère rhéofluidifiant ($n < 1$), soit une tendance pour le coulis à voir sa viscosité apparente diminuer lorsque la vitesse de déformation augmente.

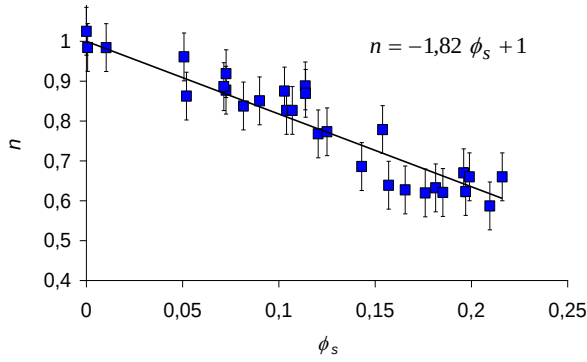


Figure 40. Indice de comportement n d'un coulis d'hydrates de CO_2 (boucle avec réacteur) en fonction de la fraction solide (point : expérience, courbe : modèle)

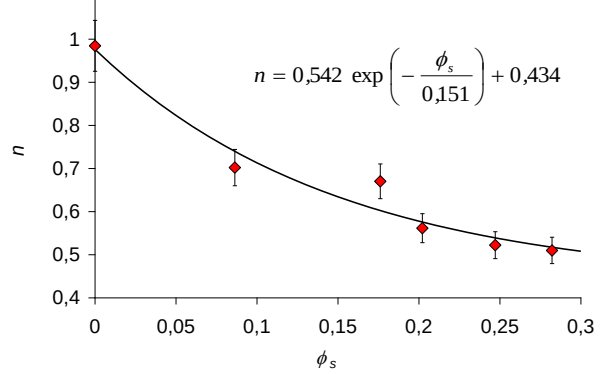


Figure 41. Indice de comportement n d'un coulis d'hydrates de TBPB (boucle simple) en fonction de la fraction solide (point : expérience, courbe : modèle)

La Figure 40 et la Figure 41 permettent d'illustrer le choix de corrélation donnant l'indice n en fonction de la fraction volumique solide ϕ_s . Ces corrélations sont répertoriées dans le Tableau 13 pour les quatre systèmes étudiés (cf. III.3.1). La forme des corrélations (constante, linéaire, exponentielle, logarithmique) dépend de la nature des coulis et du dispositif employé. Nos premiers travaux sur les coulis d'hydrates de CO_2 en boucle simple proposent un modèle de type logarithmique décroissant pour l'indice n en fonction de la fraction en hydrate. D'après ces résultats, le fluide est de type rhéoépaississant ($n > 1$) pour les faibles fractions ($< 10 \text{ \%vol}$) et rhéofluidifiant ($n < 1$) pour les fractions plus élevées ($> 10 \text{ \%vol}$). Si le caractère rhéofluidifiant est classique pour les coulis (Tableau 10 et Tableau 11), le caractère rhéoépaississant l'est moins, en particulier à basse concentration en hydrates. La seconde étude sur les coulis d'hydrates de CO_2 dans la boucle simple montre que la présence de tensio-actif antiagglomérant en solution peut changer le comportement du fluide à faibles fractions solide ($< 10 \text{ \%vol}$) : le coulis rhéoépaississant sans additif deviendrait de type Newtonien ou Bingham ($n = 1$) grâce à la présence de l'additif. Une troisième étude montre que les coulis d'hydrates de CO_2 sans additif présentent un caractère rhéofluidifiant ($n < 1$) lorsqu'ils sont caractérisés dans le dispositif composé de la boucle et du réacteur (cf. III.2.1.b), avec une corrélation de type affine pour l'indice n en fonction de la fraction en hydrate (Figure 40). Enfin, les coulis d'hydrates de TBPB étudiés dans la boucle simple présentent également un caractère rhéofluidifiant ($n < 1$), mais avec une corrélation de type exponentielle négative pour l'indice n en fonction de la fraction solide (Figure 41). Dans ces deux derniers cas illustrés par la Figure 40 et la Figure 41, l'indice de comportement n diminue avec la fraction solide d'une valeur proche de 1 pour le fluide sans hydrate (quasi-Newtonien) à une valeur proche de 0,6 pour une fraction volumique en hydrates proche de 20 %. L'indice n représente le degré d'éloignement du comportement Newtonien. Ainsi, lorsque la fraction en hydrate augmente dans le coulis, son comportement non-Newtonien s'accroît, soit dans le cas illustré (Figure 40 et Figure 41) son caractère rhéofluidifiant.

Tableau 13. Paramètres rhéologiques pour les coulis d'hydrates de CO_2 et de TBPB en milieu aqueux : ^a Delahaye *et al.* (2008) ; ^b Delahaye *et al.* (2011) ; ^c Jerbi *et al.* (2013) ; ^d Clain *et al.* (2012). TA : tensio-actif.

Boucle	Hydrate	ϕ_s	n	k	τ_0
Simple ^a	CO_2	0,04-0,1	$n = -0,77(1 + \ln \phi_s)$	$k = 1900 \phi_s^{5,4}$	$\tau_0 \approx 0$
		0,1-0,2			$\tau_0 = 3800 \phi_s^{3,6}$
Simple ^b	$\text{CO}_2 + \text{TA}$	0,04-0,1	$n = 1$	$k = 0,111 \phi_s + 0,0033$	$\tau_0 \approx 0$
+Réacteur ^c	CO_2	0-0,2	$n = -1,82 \phi_s + 1$	$k = 0,0018 e^{17,98 \phi_s}$	$\tau_0 \approx 0$
Simple ^d	TBPB	0-0,28	$n = 0,542 \exp\left(-\frac{\phi_s}{0,151}\right) + 0,434$	$k = (0,273 + 2,15 \phi_s)^{4,65}$	$\tau_0 \approx 0$

La seconde étape de caractérisation rhéologique consiste à déterminer simultanément l'indice de consistance k et la contrainte seuil τ_0 . Pour ce faire, la contrainte τ_p est calculée à partir de la perte de charge ΔP (Eq. 24) générée par l'écoulement du coulis pour une fraction solide donnée. Par ailleurs, la vitesse débitante correspondant à cette perte de charge et l'indice n déduit de l'étape précédente permettent de calculer la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_p$ (Eq. 25) puis la variable $\dot{\gamma}_p^n$. En traçant τ_p en fonction de $\dot{\gamma}_p^n$, on peut représenter l'évolution des points par une courbe affine, dont la pente correspond à l'indice de consistance k et l'ordonnée à l'origine à la contrainte seuil τ_0 (modèle de Herschel-Bulkley, Eq. 17). La Figure 42 et la Figure 43 illustrent les valeurs expérimentales de cette évolution respectivement pour les coulis d'hydrates de CO_2 (boucle avec réacteur) et de TBPB (boucle simple) à différentes fractions solide.

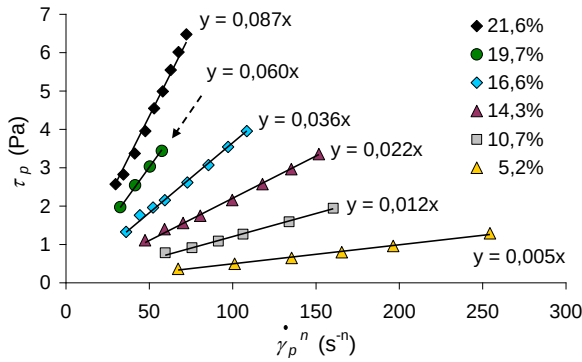


Figure 42. Evolution de τ_p en fonction de $\dot{\gamma}_p^n$ pour un coulis d'hydrates de CO_2 (boucle avec réacteur) à différentes fractions solide entre 0 et 21,6 %_{vol}

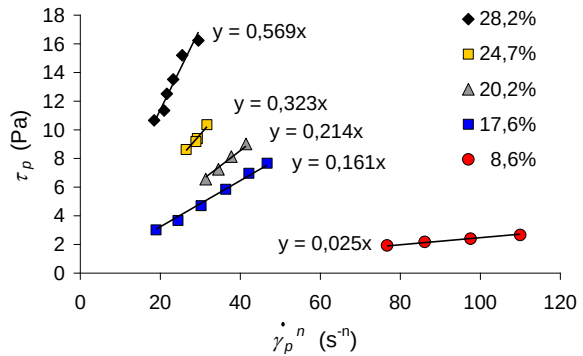


Figure 43. Evolution de τ_p en fonction de $\dot{\gamma}_p^n$ pour un coulis d'hydrates de TBPB (boucle simple) à différentes fractions solide entre 8,6 et 28,2 %_{vol}

D'après la Figure 42 et la Figure 43, les courbes passent par l'origine, ce qui implique que τ_0 peut être négligée : les coulis suivent donc un comportement de type Ostwald-de Waele (Tableau 9). De plus, la pente des courbes, soit l'indice k , augmente avec la fraction solide. Cette évolution est représentée sur la Figure 44 et la Figure 45 respectivement pour les coulis d'hydrates de CO_2 (boucle avec réacteur) et de TBPB (boucle simple).

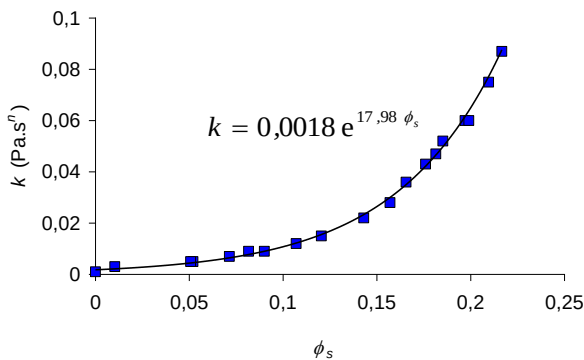


Figure 44. Indice de consistance k d'un coulis d'hydrates de CO_2 (boucle avec réacteur) en fonction de la fraction solide (point : expérience, courbe : modèle)

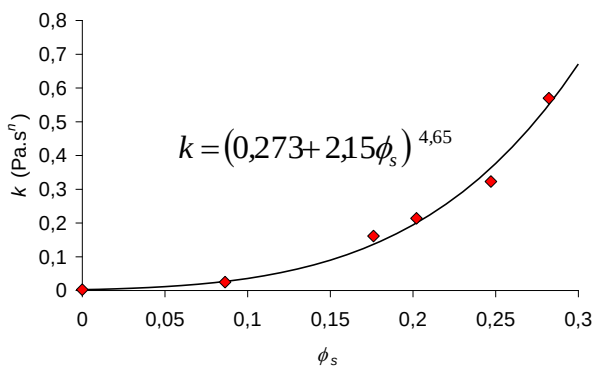


Figure 45. Indice de consistance k d'un coulis d'hydrates de TBPB (boucle simple) en fonction de la fraction solide (point : expérience, courbe : modèle)

De même que précédemment pour l'indice de comportement n , les corrélations donnant l'indice de consistance k et la contrainte seuil τ_0 en fonction de la fraction solide pour les différents coulis d'hydrates étudiés sont récapitulées dans le Tableau 13. On constate dans tous les cas que l'indice de consistance k augmente avec la fraction solide (résultat classique).

La contrainte seuil τ_0 est quant à elle toujours négligeable, excepté dans le cadre de nos premiers travaux sur les coulis d'hydrates de CO_2 en boucle simple. Le calcul de la contrainte seuil montre toutefois des valeurs quasi-nulles à faibles fractions solide ($< 10 \text{ \%vol}$).

III.3.1.b. Rhéogrammes

Le rhéogramme représente l'évolution de la contrainte de cisaillement τ_p exercée sur un fluide en fonction de sa vitesse de déformation $\dot{\gamma}_p$. Il peut être tracé pour les quatre systèmes étudiés, mettant en œuvre les coulis d'hydrates de CO_2 et de TBPB, à partir des modèles rhéologiques intégrant les paramètres de l'équation de Herschel-Bulkley (Eq. 17) n , k et τ_0 déterminés précédemment. Le Tableau 14 regroupe l'ensemble de ces modèles rhéologiques.

Tableau 14. Modèles rhéologiques pour les coulis d'hydrates de CO_2 et de TBPB en milieu aqueux étudiés dans le cadre de nos travaux : ^a Delahaye *et al.* (2008) ; ^b Delahaye *et al.* (2011) ; ^c Jerbi *et al.* (2013) ; ^d Clain *et al.* (2012). (TA) : en présence de tensio-actif (antiagglomérant) ; OdW : Ostwald-de Waele ; HB : Herschel-Bulkley ; Rhéoép. : Rhéoépaississant ; Rhéofl. : Rhéofluidifiant.

Boucle	Hydrate	Modèle rhéologique	ϕ_s	Type
Simple ^a	CO_2	$\tau_p = 1900 (2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln\phi_s)})$	0,04-0,1 0,1-0,2	OdW Rhéoép. HB Rhéofl.
Simple ^b	CO_2 (TA)	$\tau_p = (0,111 \phi_s + 0,0033) \dot{\gamma}_p$	0,04-0,1	Newtonien
+Réacteur ^c	CO_2	$\tau_p = 0,0018 e^{17,98 \phi_s} \dot{\gamma}_p^{(-1,82 \phi_s + 1,01)}$	0-0,22	OdW Rhéofl.
Simple ^d	TBPB	$\tau_p = (0,273 + 2,15 \phi_s)^{4,65} \cdot \dot{\gamma}_p^{0,542 \exp\left(-\frac{\phi_s}{0,151}\right) + 0,434}$	0-0,28	OdW Rhéofl.

D'après le Tableau 14, l'équation générale de Herschel-Bulkley (Eq. 17) utilisée comme modèle de base pour les quatre systèmes étudiés se réduit de manière différente (Newtonien, Ostwald-de Waele, rhéofluidifiant, rhéoépaississant) selon la nature des coulis et le dispositif employé. Cela s'explique par les différentes formes de corrélations donnant les paramètres rhéologiques n , k et τ_0 en fonction de la fraction solide (cf. III.3.1.a) pour les différents systèmes. Ainsi, dans le cas des premiers travaux rhéologiques sur les coulis d'hydrates de CO_2 formés par injection de gaz en boucle simple (Delahaye *et al.*, 2008), la contrainte seuil τ_0 est proche de zéro pour les faibles fractions en hydrates ($< 10 \text{ \%vol}$). Cela entraîne une réduction de l'équation de Herschel-Bulkley en modèle de type Ostwald-de Waele, à caractère rhéoépaississant ($n > 1$). Pour les fractions plus élevées ($> 10 \text{ \%vol}$), le modèle de Herschel-Bulkley rhéofluidifiant ($n < 1$) est conservé puisque la contrainte seuil est différente de zéro.

Dans le cadre de notre seconde étude rhéologique (Delahaye *et al.*, 2011), l'utilisation d'une faible quantité d'antiagglomérant (0,1 % en masse) permet de modifier le comportement des coulis d'hydrates de CO_2 formés par injection de gaz en boucle simple. A faibles fractions en hydrates ($< 10 \text{ \%vol}$), la contrainte seuil négligeable et l'indice n égal à 1 permettent de simplifier l'équation de Herschel-Bulkley pour aboutir à un modèle rhéologique de type Newtonien. Ce type de modèle est également obtenu dans la cas de coulis d'hydrates de CH_4 en présence d'antiagglomérant en milieu organique (Fidel-Dufour *et al.*, 2006).

Les dispositifs et protocoles employés ont également une influence sur la rhéologie du fluide. Pour notre troisième étude rhéologique du coulis d'hydrates de CO_2 (Jerbi *et al.*, 2013), la formation par refroidissement en réacteur agité couplé à une boucle de circulation a permis d'obtenir une contrainte seuil négligeable, soit un modèle d'Ostwald-de Waele rhéofluidifiant ($n < 1$). L'agitation améliore en effet l'homogénéisation du coulis, ce qui limite la cohésion de

sa structure et les phénomènes d'agglomération. Ainsi, la résistance du coulis aux faibles écoulements est quasi-nulle ce qui explique la contrainte seuil négligeable. Le protocole de formation pourrait également être lié à la différence de comportement rhéologique entre les deux premiers travaux (injection) et le troisième (refroidissement), bien que les conséquences en termes de structuration du fluide ne soient pas établies.

Enfin, l'étude des coulis d'hydrates de TBPB sans gaz à pression atmosphérique formés par refroidissement en boucle simple (Clain *et al.*, 2012) montre un comportement rhéologique proche des travaux sur les coulis d'hydrates de CO₂ en boucle avec réacteur agité. Les coulis d'hydrates de TBPB présentent en effet une contrainte seuil négligeable ce qui réduit l'équation de Herschel-Bulkley à un modèle de type Ostwald-de Waele rhéofluidifiant ($n < 1$).

La Figure 46 et la Figure 47 représentent respectivement les rhéogrammes expérimentaux des coulis d'hydrates de CO₂ en boucle avec réacteur et de TBPB en boucle simple comparés aux valeurs calculées par les modèles (Tableau 14). On constate que les points expérimentaux et les courbes issues de la modélisation sont en bon accord, ce qui valide en première approche les modèles développés. Il existe toutefois quelques différences entre modèles et expériences, qui s'expliquent par les écarts observés entre les valeurs expérimentales et corrélées des indices n (Figure 40, Figure 41) et k (Figure 44, Figure 45). Ces écarts sont en partie dus aux incertitudes de mesures impliquant des erreurs de l'ordre de $\pm 6\%$ sur les paramètres rhéologiques et de $\pm 10\%$ sur la fraction solide. La Figure 46 et la Figure 47 permettent en outre de constater une différence importante entre les deux systèmes, coulis d'hydrates de CO₂ en boucle avec réacteur et de TBPB en boucle simple, à savoir les valeurs de contrainte de cisaillement à la paroi nettement moins importantes dans le cas avec réacteur. En effet, pour des vitesses de déformation comparables ($100\text{-}600\text{ s}^{-1}$), la contrainte de cisaillement maximale pour une fraction en hydrates de 20% atteint environ $3,5\text{ Pa}$ pour les coulis d'hydrates de CO₂ en boucle avec réacteur et 16 Pa pour les coulis d'hydrates de TBPB en boucle simple. L'agitation du réacteur pourrait ainsi avoir un effet non seulement sur le type de comportement rhéologique, mais également sur les valeurs de contraintes de cisaillement.

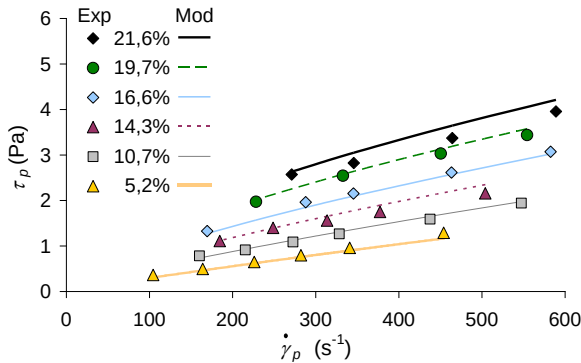


Figure 46. Rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO₂ formé par refroidissement en boucle avec réacteur agité pour différentes fractions solide volumiques

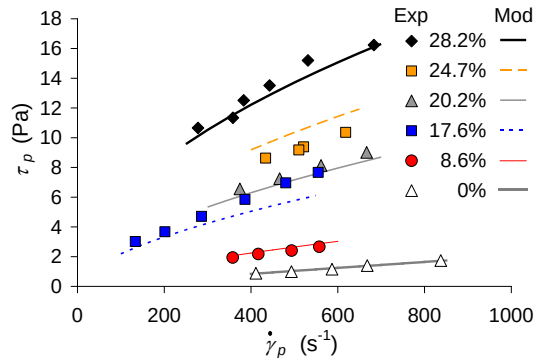


Figure 47. Rhéogramme d'un coulis d'hydrates de TBPB formé par refroidissement en boucle simple pour différentes fractions solide volumiques

III.3.2. Comparaison des données de viscosité avec la littérature

Afin de comparer les propriétés rhéologiques des différents systèmes étudiés avec les données de la littérature, la viscosité apparente (Eq. 27) des coulis a été calculée à partir des modèles précédents (Tableau 14). Communément, la viscosité apparente croît avec la fraction solide quel que soit le modèle rhéologique. De plus, à fraction solide constante, la viscosité apparente décroît avec la vitesse de déformation $\dot{\gamma}_p$ pour les modèles rhéofluidifiants ($n < 1$)

ou de Bingham, croît avec $\dot{\gamma}_p$ pour les modèles rhéoépaississants ($n > 1$) et reste constante dans le cas de modèles Newtoniens. Ces résultats classiques sont vérifiés sur nos systèmes.

La Figure 48 propose pour une vitesse de déformation de 400 s^{-1} une comparaison des évolutions de viscosité apparente en fonction de la fraction solide pour les coulis d'hydrates de CO_2 étudiés dans le cadre de nos travaux (Delahaye *et al.*, 2008 ; Delahaye *et al.*, 2011 ; Jerbi *et al.*, 2013) et les coulis d'hydrates de CH_4 étudiés en milieu aqueux par Andersson et Gudmundsson (2000), ainsi que les valeurs issues de la corrélation de Thomas (1965).

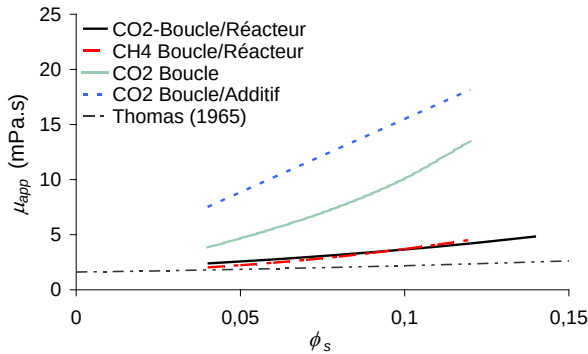


Figure 48. Viscosités apparentes des coulis d'hydrates de CO_2 (présente étude) et de CH_4 en phase aqueuse (Andersson et Gudmundsson, 2000) et corrélation de Thomas (1965)

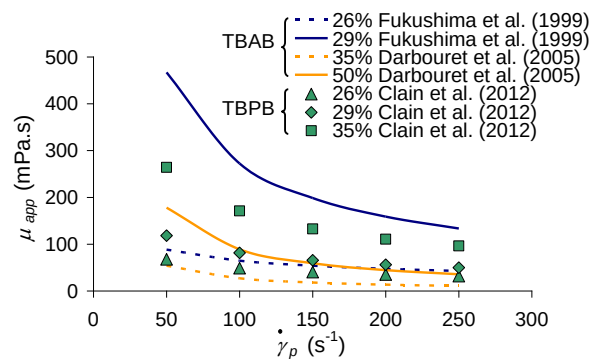


Figure 49. Viscosités apparentes des coulis d'hydrates de TBPB (Clain *et al.*, 2012) modélisées (Eq. 27 et Tableau 14) et de TBAB issues de la littérature (Fukushima *et al.*, 1999 ; Darboret *et al.*, 2005)

D'après la Figure 48, les différents systèmes étudiés confirment que la viscosité apparente augmente avec le taux de solide. De plus, les coulis d'hydrates de CO_2 formés en boucle avec réacteur agité (Jerbi *et al.*, 2013) présentent des valeurs de viscosité apparente comparables aux valeurs de Andersson et Gudmundsson (2000) obtenues pour les coulis d'hydrates de CH_4 en milieu aqueux également formés en boucle avec réacteur agité. En revanche, ces valeurs de viscosité sont nettement inférieures à celles des coulis d'hydrates de CO_2 formé en boucle simple sans réacteur, que ce soit avec ou sans tensio-actif (Delahaye *et al.*, 2008 ; Delahaye *et al.*, 2011). La présence d'une agitation en réacteur semble donc limiter les valeurs de viscosité des coulis, non seulement dans le cadre de nos travaux (Jerbi *et al.*, 2013), mais également dans ceux de Andersson et Gudmundsson (2000). Ce résultat doit être lié a priori à la capacité du réacteur agité à homogénéiser le coulis, c'est-à-dire à limiter les phénomènes d'agglomération et la résistance du fluide à l'écoulement. Par ailleurs, le modèle rhéologique appliqué par Andersson et Gudmundsson (2000) sur les coulis d'hydrates de CH_4 est de type Bingham, tandis que le rhéogramme du coulis d'hydrates de CO_2 en boucle avec réacteur (Jerbi *et al.*, 2013) suit une loi de Ostwald-de Waele rhéofluidifiante. La similarité des valeurs de viscosité entre ces deux systèmes montre donc que les résultats issus des modèles de Bingham et d'Ostwald-de Waele peuvent être confondus sur une gamme réduite de vitesse de cisaillement. Enfin, la Figure 48 montre que la viscosité apparente calculée selon l'expression de Thomas (1965) est nettement inférieure aux viscosité déterminés sur les coulis d'hydrates de CO_2 et de CH_4 , ce qui a déjà été constaté pour les coulis de glace (Kauffeld *et al.*, 2005).

La viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBPB (Clain *et al.*, 2012) a également été calculée (Eq. 27 et Tableau 14) et comparée aux données de la littérature. Nos travaux ont montré que pour des fractions en hydrates comprises entre 8 et 28 %_{vol} et des vitesses de déformations comprises entre 200 et 600 s^{-1} , cette viscosité apparente varie de 5 à environ 50 mPa.s (viscosité de certaines huiles de moteur), valeurs équivalentes à celles obtenues pour différents coulis de glace (Bel, 1996), donc a priori adaptées pour des applications de transport de froid. La viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBPB a ensuite été comparée aux seules données rhéologiques de la littérature concernant d'autres coulis

d'hydrates de sel étudiés avec un viscosimètre capillaire d'Ostwald, en l'occurrence les coulis d'hydrates de TBAB (Fukushima *et al.*, 1999 ; Darbouret *et al.*, 2005 ; Xiao *et al.*, 2006 ; Ma *et al.*, 2010). La Figure 49 présente une comparaison des évolutions de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour des fractions en hydrates supérieures à 20 %_{vol}, soit nos travaux (Clain *et al.*, 2012) et ceux de Fukushima *et al.* (1999) et de Darbouret *et al.* (2005), extrapolés dans une gamme de vitesse de cisaillement commune (50-250 s⁻¹). Pour ne pas surcharger la Figure 49, les travaux de Xiao *et al.* (2006) et de Ma *et al.* (2010), à plus basses fractions solides (< 10%_{vol}), ne sont pas représentés mais simplement discutés. L'ensemble de ces travaux présentant des modèles de type rhéofluidifiant ou de Bingham (Tableau 11), la viscosité apparente décroît logiquement avec la vitesse de déformation.

Toutefois, d'après la Figure 49, il existe d'importantes différences entre les travaux de Fukushima *et al.* (1999) et de Darbouret *et al.* (2005) sur les coulis d'hydrates de TBAB. En effet, les données de viscosité apparente de Fukushima *et al.* (1999) sont très sensibles aux faibles changements de fraction solide (entre 22 et 25 %_{vol}), ce qui est nettement moins le cas pour les travaux de Darbouret *et al.* (2005). A contrario, les données de Darbouret *et al.* (2005) sont très sensibles aux faibles variations de température, avec une fraction solide variant de 24 à 53 %_{vol} sur une gamme de température variant de 284,8 à 285,3 K. Cela s'explique car les auteurs travaillent dans une gamme de concentration en soluté (TBAB) proche de la stoechiométrie, ce qui n'est le cas de Fukushima *et al.* (1999) pour lesquels la sensibilité en température est moindre. Nos résultats sur les coulis d'hydrates de TBPB, extrapolés jusqu'à une fraction solide de 35 %_{vol}, montrent des valeurs de viscosité intermédiaires, avec une sous-estimation des valeurs de Fukushima *et al.* (1999) à 25 %_{vol} d'hydrates et une surestimation des valeurs de Darbouret *et al.* (2005) à 35 %_{vol} d'hydrates. De plus, nos données de viscosité semblent plus robustes que celles de Fukushima *et al.* (1999) et Darbouret *et al.* (2005) puisqu'elles sont respectivement moins sensibles aux faibles variations de fraction solide et de température. Il faut toutefois noter que la définition de la viscosité apparente de Darbouret *et al.* (2005) ne correspond pas à celle de Andersson et Gudmundsson (2000) utilisée dans le cadre de ce travail (Eq. 27), ce qui peut expliquer les différences observées. Ces différences peuvent également être liées aux méthodes opératoires et incertitudes de mesure (vitesse, perte de charge, fraction solide, diamètre de tubes...).

Les travaux de Xiao *et al.* (2006) et de Ma *et al.* (2010) sur les coulis d'hydrates de TBAB à plus basses fractions solides (< 10%_{vol}) ont également été comparés à nos données rhéologiques sur les coulis d'hydrates de TBPB (Clain *et al.*, 2012). Xiao *et al.* (2006) et Ma *et al.* (2010) s'accordent sur le même type de modèle que le nôtre, Ostwald-de Waele rhéofluidifiant, et sur les gammes de viscosité apparente. Nos valeurs de viscosité surestiment toutefois celles de Xiao *et al.* (2006) et Ma *et al.* (2010), ce qui peut s'expliquer par les différences entre le TBAB et le TBPB, en particulier leur impact sur la viscosité de la phase porteuse (Qi et Zakin, 2002). De plus, nos données sont plus sensibles aux changements de fraction solide, ce qui peut être dû comme précédemment aux différences de méthodes opératoires et aux incertitudes de mesure. On constate toutefois dans les travaux de Xiao *et al.* (2006) un comportement rhéologique inattendu, puisque les valeurs de viscosité n'augmentent pas systématiquement avec la fraction solide, ce qui est contredit par la littérature associée aux fluides multiphasiques. Concernant les travaux de Ma *et al.* (2010), un changement de comportement du coulis est observé, passant de rhéofluidifiant à rhéoépaississant au-delà d'une vitesse de cisaillement de 950 s⁻¹. Or, dans la gamme supérieure de vitesses de cisaillement étudiées par les auteurs (950-4000 s⁻¹), le régime laminaire n'est plus assuré, ce qui ne correspond plus aux hypothèses de la méthode du viscosimètre capillaire d'Ostwald.

III.3.3. Validité des régimes d'écoulement

Certains travaux sur les coulis d'hydrates montrent que le nombre de Reynolds liquide critique, caractéristique de la transition du régime laminaire au régime turbulent, augmente avec la fraction solide (Andersson et Gudmundsson, 2000 ; Gudmundsson, 2002). Il passe en effet d'environ 2000 à très faible fraction solide (résultat classique) à environ 4000 à 32 %_{vol} de particules solides. D'après ces auteurs, pour les Reynolds plus élevés (régime turbulent), les mesures de gradient hydraulique suivent les prédictions relatives à la phase liquide seule.

Afin de caractériser le régime d'écoulement des coulis étudiés, et ainsi vérifier la validité de nos résultats, une méthode consiste à représenter l'évolution du Reynolds Re en fonction du coefficient de frottement f . En régime laminaire, cette relation est définie pour une conduite lisse par l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$f = \frac{16}{Re} \quad \text{Eq. 29}$$

Cette relation (Eq. 29) est généralement appliquée aux fluides Newtoniens en utilisant le nombre de Reynolds classique ($Re = Du_d \rho_{\text{fluide}} / \mu_{\text{fluide}}$) et le coefficient f défini par :

$$f = \frac{D \Delta P}{2 \rho_{\text{fluide}} L u_d^2} \quad \text{Eq. 30}$$

Cependant, dans le cas de fluides non-Newtoniens, l'utilisation du nombre de Reynolds liquide ne permet plus d'appliquer l'équation de Hagen-Poiseuille (Eq. 29). Il est alors possible d'utiliser le nombre de Reynolds de Metzner-Reed Re_{MR} (Metzner et Reed, 1955), défini pour les fluides non-Newtoniens à partir des valeurs des indices n et k :

$$Re_{MR} = \frac{D^n u_d^{2-n} \rho_{\text{fluide}}}{k \left(\frac{1+3n}{4n} \right)^n 8^{n-1}} \quad \text{Eq. 31}$$

Le nombre de Reynolds de Metzner-Reed Re_{MR} (Eq. 31) peut alors être corrélé en fonction du coefficient de frottement f (Eq. 30) selon l'équation de Hagen-Poiseuille (Eq. 29), en remplaçant Re par Re_{MR} . La Figure 50 représente illustre cette relation dans le cas des coulis d'hydrates de TBPB pour différentes fractions en hydrates. D'après ces résultats, nos données sont proches de l'équation de Hagen-Poiseuille. Cette évolution des données, par ailleurs en bon accord avec les travaux de Ma *et al.* (2010), valide donc l'hypothèse du régime laminaire.

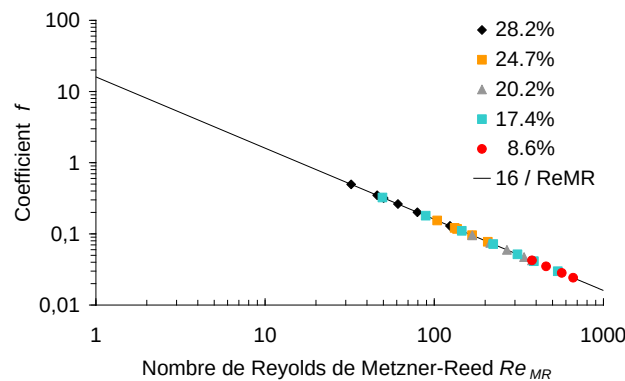


Figure 50. Coefficient de frottement des coulis d'hydrates de TBPB en fonction du nombre de Reynolds de Metzner-Reed pour différentes fractions volumiques en hydrates.

Bilan sur l'étude des propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates de CO₂ et de sel

Dans le cadre de ce travail, les propriétés rhéologiques de différents coulis d'hydrates formés à partir de mélange eau-CO₂ ou eau-TBPB ont été étudiées dans deux boucles expérimentales, l'une simple, l'autre associée à un réacteur agité, en s'appuyant sur le principe du viscosimètre capillaire d'Ostwald. La détermination des paramètres issus de l'équation générale de Herschel-Bulkley a permis de former des modèles empiriques intégrant une dépendance en fonction de la fraction solide. Ces modèles, caractéristiques du comportement rhéologique des coulis, ont été exploités afin de déduire leur viscosité apparente.

Ainsi, les coulis d'hydrates de CO₂ (sous pression), tout d'abord étudiés en boucle simple, présentent un comportement tantôt rhéoépaississant, tantôt rhéofluidifiant et une contrainte seuil non nulle au-delà d'une certaine quantité d'hydrates en suspension (Delahaye *et al.*, 2008). En présence d'additifs antiagglomérants, ces mêmes coulis deviennent simplement Newtoniens (Delahaye *et al.*, 2011). Enfin, formés en réacteur agité, les coulis d'hydrates de CO₂ conservent un caractère rhéofluidifiant, toutefois sans contrainte seuil, répondant ainsi au modèle d'Ostwald-de Waele (Jerbi *et al.*, 2013). L'utilisation d'un réacteur agité, entraînant des valeurs de contrainte seuil nulles, permet donc de limiter la résistance du coulis aux faibles écoulements. La comparaison avec les systèmes proches étudiés dans la littérature a montré un très bon accord en termes de viscosité apparente entre nos travaux avec réacteur agité et ceux de Andersson et Gudmundsson (2000) sur les coulis d'hydrates de CH₄ en milieu aqueux, également réalisés en présence d'un réacteur agité. Sans homogénéisation, les coulis d'hydrates de CO₂ présentent une viscosité nettement plus élevée. Nos résultats montrent ainsi que la modélisation rhéologique dépend du dispositif employé. Cette dépendance pourrait s'expliquer par l'impact du système expérimental sur la structure du fluide (interactions particule-liquide, phénomènes d'agglomération). En l'occurrence, si l'agitation du milieu permet d'améliorer l'écoulement du fluide (faible viscosité, contrainte seuil nulle), et donc les énergies de pompage du coulis, il serait intéressant de confronter dans le cadre d'une modélisation globale du système ce gain énergétique avec le coût lié à l'agitation.

Les coulis d'hydrates de TBPB, caractérisés dans la boucle simple, sont également représentés par un modèle d'Ostwald-de Waele rhéofluidifiant. La présence d'un réacteur agité n'est donc pas nécessaire pour limiter la résistance aux faibles écoulements (contrainte seuil) de ce type de coulis. Concernant les valeurs de viscosité, une certaine cohérence avec les résultats de la littérature a été observée, bien que les méthodes capillaires et les incertitudes expérimentales, en particulier sur la fraction solide, varient d'une étude à l'autre.

D'autres travaux, actuellement en cours et non présentés dans le cadre de cette étude, concernent la caractérisation rhéologique de coulis d'hydrates mixtes de CO₂ + TBPB. La combinaison des deux mélanges s'explique d'une part en raison des applications potentiels des structures mixtes dans le domaine frigorifique (enthalpie importante, pression modérée, cf. II.3.3), mais également par l'attrait lié à d'autres procédés tels que le traitement ou le transport de gaz (capture de CO₂, applications du domaine pétrolier...) nécessitant des propriétés thermodynamiques d'hydrates adaptées. L'utilisation d'additifs surfactants, tels que ceux étudiés dans nos travaux, pourrait également améliorer les caractéristiques des coulis.

Une discussion sur les régimes d'écoulement des mélanges multiphasiques a également été entreprise dans le cadre de ce travail, puisque la méthode appliquée n'est valable qu'en régime laminaire. Cette réflexion méthodologique peut être enrichie par l'étude d'autres paramètres, tels que la thixotropie ou le glissement à la paroi. Ces paramètres, peu étudiés dans la littérature dédiée aux hydrates, pourrait cependant fortement influencer les données de viscosité et de contrainte seuil, et par conséquent expliquer certaines différences de modèles.

Chapitre IV. Perspectives

La valorisation énergétique des hydrates a été traitée dans le présent rapport selon deux axes majeurs : une approche thermodynamique et une approche rhéologique. La première approche a montré l'intérêt d'utiliser les hydrates comme matériaux de stockage de froid, en raison de leur potentiel énergétique élevé et de leurs conditions d'équilibre ajustables. La seconde approche a permis de caractériser les propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates afin de valider leur potentiel d'application comme fluide caloporteur.

Si ces deux approches ont contribué au développement de connaissance des systèmes mettant en œuvre les hydrates, que ce soit dans le domaine frigorifique, mais également pour d'autres applications (traitements d'effluents gazeux...), elles ont cependant été valorisées (thèses, publications, projets de recherche) dans un cadre défini selon deux hypothèses principales : les études à l'équilibre thermodynamique et en milieu considéré comme pseudo-homogène. L'ensemble des travaux réalisés par l'équipe ne s'est toutefois pas limité aux approches stationnaires et pseudo-homogènes. Nos résultats, en cours de développement, abordent en effet des approches cinétiques (vitesses de formation/dissociation des hydrates, thixotropie, stabilité des systèmes, impact des surfactants) et de mise en forme des hydrates (comparaison d'études en bulk, en milieux poreux ou dispersés, en émulsion).

Les perspectives présentées dans cette partie se déclinent tout d'abord selon les deux axes majeurs du document revisités sous les dénominations suivantes :

- Stockage d'hydrates ;
- Transport d'hydrates.

Si les problématiques liées à la thermodynamique et à la rhéologie sont conservées, chacun de ces deux axes est cependant enrichi par l'apport d'approches liées à l'intensification des transferts (études cinétiques et de mise en forme des milieux), ainsi que par une accentuation de la dimension méthodologique.

Une troisième partie présente les perspectives en termes d'efficacité et d'impact environnemental des systèmes et s'intitule :

- Etude des systèmes intégrant les hydrates.

Ce troisième volet, qui intègre des approches expérimentales et de modélisation, s'appuie sur des bilans massiques, énergétiques et exergétiques dans différentes configurations de type pré-pilote couplant stockage par formation d'hydrates, écoulement de coulis et restitution d'énergie par dissociation d'hydrates. L'objectif de cette troisième étape consiste finalement à caractériser le potentiel d'application global des systèmes à base d'hydrates et d'évaluer leur impact énergétique et environnemental, avec une ouverture à d'autres domaines d'application.

IV.1. Stockage d'hydrates

Nos premiers travaux sur les hydrates de CO₂ (Fournaison *et al.*, 2004 ; Delahaye *et al.*, 2006 ; Marinho *et al.*, 2006) ont montré que ces structures neutres vis-à-vis de l'environnement pouvaient jouer le rôle de matériaux à changement de phase pour le stockage de froid en raison de leur enthalpie de fusion élevée (374 kJ.kg⁻¹) et de leurs conditions d'équilibre adaptées (gamme étendue de température supérieure à 273 K, pression modérée comprise entre 1,4 et 2 MPa). Afin de réduire leurs pressions d'équilibre et ainsi améliorer la viabilité économique des technologies à base d'hydrates de CO₂, des additifs thermodynamiques hydratogènes tels que le THF ont été utilisés pour former des hydrates mixtes de CO₂ + THF stables en dessous de 0,5 MPa, soit une diminution de pression de 80 % par rapport à l'hydrate de CO₂. Ces structures mixtes conservent par ailleurs une importante enthalpie de dissociation, comprise entre 265 et 320 kJ.kg⁻¹ selon la pression (Delahaye *et al.*, 2006 ; Martínez *et al.*, 2008). Toutefois, en raison du caractère nocif du THF, d'autres additifs connus sous le nom des sels d'alkyl-onium ont été utilisés pour former des hydrates mixtes. A partir d'une liste de sels permettant de former des structures hydrates stables sans gaz entre 278 et 308 K, cinq sels ont été sélectionnés pour leur température de stabilité et leur faible dangerosité : le TBAB, le TBPB, TBACl, le TBANO₃ et le TBMAC. Ramenée à la masse de la structure aqueuse, les valeurs d'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CO₂ + sel varient entre 330 et 406 kJ.kg_{eau}⁻¹, ce qui représente un potentiel d'application important pour le stockage de froid. Ces hydrates mixtes sont également stables selon la composition à des pressions inférieures à 1 MPa et à des températures entre 278 et 293 K, adaptées à différentes applications frigorifiques (refroidissement, conditionnement, ambiance). Nos résultats (Mayoufi *et al.*, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2011 ; Mayoufi *et al.*, 2012) ont également confirmé l'intérêt d'utiliser ces structures pour des applications de traitement d'effluents gazeux. Ils ont ainsi été pris comme référence dans différentes publications sur le sujet.

A l'issue de cette première étape thermodynamique liée à l'étude des hydrates comme matériaux de stockage, plusieurs perspectives ont été envisagées et ont pour certaines commencé à être mises en œuvre. Ces perspectives se déclinent selon trois axes : généralisation des travaux sur les hydrates mixtes ; l'intensification des transferts massiques et thermiques pour le stockage d'hydrates ; la mise en œuvre d'approches méthodologiques en calorimétrie.

IV.1.1. Généralisation des travaux sur les hydrates mixtes

Nos travaux ont tout d'abord montré que la formation d'hydrates mixtes pouvait se généraliser à différents sels analogues, notamment une série moins étudiées dans la littérature, à savoir les halogénures de tétra-isoamyl-onium, dont les propriétés thermodynamiques représentent un fort intérêt pour différents types d'applications (frigorifiques, traitement d'effluents gazeux...). L'élargissement de nos études thermodynamiques à d'autres hydrates simples ou mixtes non répertoriés dans la littérature peut donc être une première voie. Un travail sur les couples de molécules hydratogènes, tels que les mélanges gaz/sel, représente également une possibilité de perspective, déjà entamée dans le cadre d'un projet sur la valorisation multi-température des systèmes à base d'hydrates mixtes (ADEME/Mixhyté, 2011-2013 ; Clain, 2010-2013). L'objectif de ce projet vise à étudier des hydrates de mélanges capables de couvrir les besoins d'applications opérant à différents niveaux de températures et de puissances. L'un des leviers de cette étude concerne la modularité des propriétés d'équilibre des hydrates par variation de la pression pour différentes compositions.

IV.1.2. Intensification des transferts pour le stockage d'hydrates

Afin d'utiliser efficacement les hydrates dans les procédés de stockage, il est nécessaire de s'affranchir non seulement de critères thermodynamiques, mais également de considérer les propriétés cinétiques des systèmes étudiés. Or ces propriétés dépendent principalement des mécanismes mis en jeu (nucléation, croissance, agglomération), eux-mêmes liés à la mise en forme du milieu réactionnel et du dispositif. Les deux principaux systèmes étudiés pour les hydrates de gaz sont les milieux bulk et poreux. Le milieu bulk est employé pour le stockage de froid par formation d'hydrates de gaz réfrigérant (Carbajo, 1985 ; Akiya *et al.*, 1987). La formation d'hydrates en milieu poreux est appliquée aux procédés de séparation de gaz (Seo *et al.*, 2005 ; Kang *et al.*, 2009), mais n'est pas encore employée pour le stockage de froid.

Ainsi, la conception des systèmes joue un rôle prépondérant dans l'intensification des transferts lors des changements de phase et représente donc un axe de recherche essentiel pour l'optimisation des procédés de stockage d'hydrates. L'objectif consiste à étudier différents milieux permettant d'améliorer les propriétés cinétiques et thermodynamiques des hydrates afin de maximiser l'énergie stockée/déstockée sur une période donnée. Dans ce cadre, les travaux de thèse de P. Clain (2010-2013) concernent actuellement les propriétés des hydrates en milieu poreux. L'intérêt des matrices poreuses réside dans leur surface spécifique élevée qui pourrait permettre d'intensifier le processus surfacique de formation d'hydrates. De plus, nos premiers résultats confirment une propriété connue, à savoir qu'à pression constante la température de stabilité des hydrates varie selon la taille de pores (Uchida *et al.*, 2001b). Cette propriété, a priori liée à la variation de l'activité de l'eau en milieu poreux, pourrait présenter un intérêt pour les applications multi-températures (ADEME/Mixhyté, 2011-2013).

La suite du travail consiste à étudier expérimentalement par calorimétrie et à modéliser dans différentes matrices (bulk, poreux) la stabilité et la cinétique de formation/dissociation d'hydrates de gaz, de sels ou de mélanges. Il existe en particulier dans la littérature des modèles cinétiques connus, micro- et macroscopiques, permettant de caractériser la formation des hydrates de CO₂ ou de CH₄ (Clarke et Bishnoi, 2001 ; Clarke et Bishnoi, 2005). En revanche, il existe très peu de modèles cinétiques et thermodynamiques relatifs à la formation d'hydrates mixtes de gaz et de sels (Paricaud, 2011), encore moins dans les milieux poreux. L'objectif consiste donc à mettre en place ces modèles cinétiques, mais aussi des modèles thermodynamiques, et à les valider à partir de données expérimentales (composition, milieu, conditions) dans différents milieux réactionnels. Ces modèles doivent à terme permettre d'alimenter des calculs d'intensification et de dimensionnement des applications de stockage.

IV.1.3. Approche méthodologique en calorimétrie

Dans le cadre de nos études thermodynamiques, d'autres perspectives sont apparues à la suite d'analyses comparatives réalisées sur les différents dispositifs (partenariat ENSTA). La méthodologie appliquée jusqu'alors consistait à former les hydrates puis à dissocier intégralement l'échantillon en suivant l'évolution des flux thermiques pour détecter les points d'équilibre. Il s'est avéré que cette méthode pouvait entraîner des divergences avec d'autres méthodes thermodynamiques (par palier). Actuellement, les efforts se concentrent donc en partie sur une comparaison rigoureuse des différentes méthodes appliquées à la détermination des équilibres de phases des systèmes hydrate-liquide-vapeur. Si ces méthodes calorimétriques sont discutées dans la littérature sur d'autres systèmes, peu de travaux méthodologiques comparatifs concernent les hydrates, ce qui laisse un champ d'étude important pour nos travaux.

IV.2. Transport d'hydrates

Les caractérisations rhéologiques des systèmes eau-CO₂ ou eau-TBPB réalisées dans cette étude constituent une première étape de valorisation des coulis d'hydrates pour le transport d'énergie. Les coulis ont été étudiés dans deux dispositifs expérimentaux basés sur le principe du viscosimètre capillaire d'Ostwald : une boucle de circulation simple et une boucle de circulation associée à un réacteur agité. Selon la nature des fluides et le dispositif utilisé, différents modèles rhéologiques ont été obtenus. Les coulis d'hydrates de CO₂ formés en boucle simple présentent ainsi une contrainte seuil non nulle à partir d'une fraction solide de 10 % en volume. En boucle associée à un réacteur agité pour la formation, ces mêmes coulis d'hydrates de CO₂ suivent un modèle d'Ostwald-de Waele rhéofluidifiant, sans contrainte seuil, et ce quelle que soit la fraction solide étudiée sur une gamme allant de 0 à 20 %. L'homogénéisation du coulis dans le réacteur favoriserait donc l'écoulement du fluide même soumis à de faibles contraintes. De plus, l'agitation entraînerait une diminution importante de la viscosité apparente du coulis, en accord avec d'autres travaux sur les hydrates de CH₄ (Andersson et Gudmundsson, 2000). Concernant, l'utilisation de surfactants avec les coulis d'hydrates de CO₂, les travaux en boucle simple montrent également que la contrainte seuil peut être négligée en première approche. Toutefois, aucune diminution de la viscosité n'a été notée en présence de surfactants, contrairement aux travaux avec réacteur agité. Enfin, concernant les coulis d'hydrates de sel (TBPB), le modèle d'Ostwald-de Waele rhéofluidifiant (sans contrainte seuil) présente un bon accord avec les données expérimentales, de même que pour la plupart des travaux de la littérature sur les coulis d'hydrates de TBAB. Les valeurs de viscosité, si elles sont dans une gamme cohérente avec celles de la littérature, présentent néanmoins quelques divergences, en partie dues aux méthodes et incertitudes expérimentales.

Nos travaux ont ainsi permis d'apporter de premiers éléments quant à la définition d'un coulis d'hydrates possédant des conditions d'écoulement adaptées aux applications frigorifiques, en particulier en termes de paramètres rhéologiques et de viscosité. Cependant, les différents systèmes étudiés ont ouvert plusieurs voies de recherche parmi lesquelles trois représentent des perspectives d'étude : les coulis d'hydrates mixtes ; l'intensification des transferts dans les coulis ; les approches méthodologiques en rhéologie.

IV.2.1. Coulis d'hydrates mixtes

Ainsi, une première perspective consiste à étudier des systèmes mixtes en écoulement. Plusieurs combinaisons sont possibles, parmi lesquels les mélanges de deux solutés gaz et sel ou de solutés et d'additifs cinétiques de type surfactant. De premiers travaux mis en œuvre lors de la thèse de P. Clain (2010-2013) concernent ainsi les propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates de CO₂ et de TBPB, l'objectif étant de bénéficier des caractéristiques thermodynamiques de ces structures, que ce soit pour des applications frigorifiques ou de traitement gazeux. Des systèmes à base de gaz et/ou de sel en présence de surfactant sont également envisagés. Nos premières études sur les coulis d'hydrates de CO₂ avec tensio-actif ont fourni de premières données rhéologiques sur ces systèmes aqueux. La poursuite de ces travaux a été envisagée en association avec une équipe de recherche travaillant sur des problématiques de capture de gaz (Ricaurte *et al.*, 2012). Il s'agit d'étudier la combinaison de certains promoteurs d'hydrates cinétiques (ex : SDS, surfactant anionique) et thermodynamiques (ex : THF) qui pourrait avoir un effet bénéfique sur les propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates. Les systèmes mixtes hydrates-émulsions font également l'objet de collaborations (ANR/TES-PCS, 2010-2013 ; Youssef, 2012)

IV.2.2. Intensification des transferts dans les coulis d'hydrates

Les travaux réalisés jusqu'à présent ont montré que l'utilisation des coulis d'hydrates pour le transport d'énergie nécessitait une connaissance approfondie des mélanges hydratogènes employés (aqueux/organiques avec/sans gaz, sels, surfactants). Cependant, quel que soit le milieu envisagé, la valorisation des coulis d'hydrates ne peut s'affranchir d'une compréhension fine des processus de formation/dissociation des particules d'hydrates en suspension. En effet, la dispersion des hydrates joue un rôle essentiel sur les transferts massiques et thermiques au sein du coulis et donc sur la capacité du fluide à stocker, véhiculer et restituer l'énergie. D'après les travaux menés par l'équipe, il apparaît que la maîtrise de l'injection de gaz permettrait d'optimiser la distribution en taille des cristaux d'hydrates produits en solutions. Dans ce cadre, une perspective de travail concerne la thèse de A. Njikam (2011-2014) qui vise à étudier l'intensification des transferts dans les systèmes frigorifiques par l'utilisation de sprays. Un des axes de la thèse consiste à étudier l'impact de l'injection de fines bulles de gaz en milieu aqueux sur la production d'hydrates dispersés, sachant que ces derniers se forment préférentiellement aux interfaces gaz-liquide. La possibilité d'augmenter la capacité énergétique du fluide tout en optimisant ses propriétés d'écoulement (limitation de l'agglomération) et son potentiel de restitution d'énergie (amélioration des échanges thermiques) constitue l'un des objectifs finaux du projet.

D'une manière générale, la connaissance et la maîtrise de la granulométrie des systèmes constituent un axe de recherche incontournable dans le cadre de l'intensification des transferts dans les coulis. Plusieurs approches sont associées à cette thématique, telles que des études par diffraction laser (Njikam, 2011-2014), par FBRM (cf. II.2.2) (Clain, 2010-2013) ou par microphotographie (Delahaye *et al.*, 2010), chacune pouvant être associée à des modèles cinétiques de croissance ou de bilan de population (Englezos *et al.*, 1987 ; Clarke et Bishnoi, 2005). La caractérisation granulométrique des coulis d'hydrates nécessite en outre un couplage avec la détermination de la fraction solide. Un projet mené sur des mesures RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) en collaboration interne à Irstea pourrait ainsi apporter des informations concernant non seulement les structures d'hydrates mais aussi la proportion de chacune des phases en présence. Ces travaux doivent être associés à d'autres méthodes de détermination de la fraction solide (calorimétrie, bilans de matière, méthodes ultrasonores).

Enfin, l'étude de l'intensification des transferts dans les coulis lors de la restitution d'énergie (dissociation des hydrates) est également entreprise. Les travaux de thèse de S. Jerbi (2011) ont montré que la présence de particules d'hydrates améliorait les transferts thermiques d'un facteur 1,5 par rapport à un frigoporteur liquide. La poursuite de ce travail est envisagée dans le cadre de la thèse suivante sur l'efficacité énergétique du système (Oignet, 2012-2015).

IV.2.3. Approche méthodologique en rhéologie

Nos travaux ont également fait apparaître des perspectives liées à la méthodologie des approches rhéologiques de la littérature. Il s'agit tout d'abord de compléter nos données en extrapolant la méthode du viscosimètre capillaire pour différentes tailles de tube afin de s'affranchir des variables de glissement (déformation). Le caractère thixotrope (dépendance temporelle) des fluides doit aussi être pris en compte afin de caractériser les phénomènes cinétiques (croissance, agglomération, vieillissement). Enfin, une approche comparative permettrait d'évaluer la pertinence des paramètres (contrainte seuil, indice de comportement) et des valeurs de viscosité issus des modèles rhéologiques associés aux différents systèmes expérimentaux rencontrés dans la littérature (viscosimètres rotatifs, capillaires, avec/sans réacteur agité).

IV.3. Etude des systèmes intégrant les hydrates

Les critères de valorisation des hydrates définis dans ce rapport (cf. I.3) ont été en partie traités au travers des différents projets de recherche (incluant thèses et post-docs) réalisés depuis dix ans. Ces études ont permis d'apporter de premières réponses fiables quant aux problématiques liées à la thermodynamique et aux écoulements des coulis d'hydrates. Les perspectives présentées dans les deux premières sections de ce chapitre, en particulier les hydrates mixtes et l'intensification des transferts, sont complémentaires de ces premiers travaux en thermodynamique et en rhéologie. Néanmoins, bien qu'elles couvrent un large domaine d'étude, ces perspectives ne concernent qu'une partie des systèmes énergétiques envisagés, à savoir les propriétés de stockage et de transport d'hydrates. Elles ne s'intéressent en revanche ni à la mise en œuvre des éléments intégrant les hydrates ni aux interactions entre les différents éléments des systèmes, dont le couplage peut avoir une influence sur l'efficacité globale. De plus, l'intégration des hydrates dans les procédés de stockage et de distribution d'énergie peut nécessiter une adaptation voire une redéfinition des systèmes existants, ce qui peut avoir des conséquences sur les rendements énergétiques globaux. Enfin, quelle que soit l'application visée (système déporté, intégré, avec/sans échangeur, avec/sans coulis...), il est nécessaire d'évaluer et d'optimiser le système complet en termes de performance énergétique et d'impact environnemental.

Les perspectives présentées dans cette troisième section concernent ainsi l'étude des systèmes énergétiques intégrant les hydrates. Ces perspectives se déclinent selon trois orientations. On s'intéresse tout d'abord à l'intégration des hydrates dans les systèmes. Cette première étape vise à caractériser en première approche les stratégies de mise en œuvre de différents systèmes parmi lesquels un dispositif de stockage et un dispositif de transport d'hydrates. Dans la continuité de ces travaux, une seconde perspective consiste à évaluer le fonctionnement global des systèmes intégrant les hydrates par une approche exergetique et une étude environnementale. Des modèles prédictifs doivent être proposés afin de déterminer des solutions d'amélioration visant à obtenir des configurations optimales pour ces systèmes. Enfin, une troisième perspective consiste à élargir le domaine d'étude des hydrates (captage de gaz, procédé de séparation, approches environnementales) en s'appuyant sur les connaissances développées et en les adaptant à des systèmes mettant en œuvre plusieurs types de flux (matière, chaleur). Il s'agit en particulier d'envisager la possibilité d'utiliser les hydrates dans des procédés de poly-génération conditionnés par des contraintes de traitement d'effluents gazeux et par des besoins thermiques.

IV.3.1. Intégration des hydrates dans les systèmes énergétiques

L'intégration des hydrates dans les systèmes énergétiques s'appuie en grande partie sur les perspectives de travail visant à étudier l'intensification des transferts pour le stockage (mise en forme) et le transport (dispersion) d'hydrates. Cette approche intégrative nécessite le développement de modèles prédictifs de caractérisation, de mise en œuvre et d'optimisation à l'échelle d'un système. Ces modèles, basés sur des bilans dans différentes configurations, sont soumis à une validation expérimentale en réacteur. Deux cas sont envisagés dans ce cadre : un système de stockage et un système de transport d'hydrates.

Système de stockage d'hydrates

L'intégration des hydrates dans un réservoir de stockage s'appuie sur les travaux d'intensification des transferts envisagés pour étudier l'impact de la mise en forme du milieu sur les propriétés cinétiques/thermodynamiques des hydrates. Pour la mise en œuvre du procédé, une étape de réalisation d'un réacteur de stockage est prévue dans le cadre de la thèse de P. Clain (2010-2013). Pour sa conception, différentes géométries rencontrées dans la littérature sont envisagées, notamment les réacteurs batch du type réservoir ou cristalliseur (Carbajo, 1985 ; Akiya *et al.*, 1987 ; Mori et Mori, 1989b ; Tanasawa et Takao, 2002 ; Clarke et Bishnoi, 2004 ; 2005) mais aussi piston du type échangeur tubulaire (Bi *et al.*, 2010). Dans le cadre de nos travaux, il s'agit de proposer un réacteur batch pour étudier différents types de milieux réactionnels (poreux, bulk ou émulsion) avec différentes méthodes de distribution de chaleur (double-enveloppe, échangeur tubulaire). Le réacteur doit posséder une partie amovible permettant de le faire passer du mode poreux au mode bulk (Figure 51).

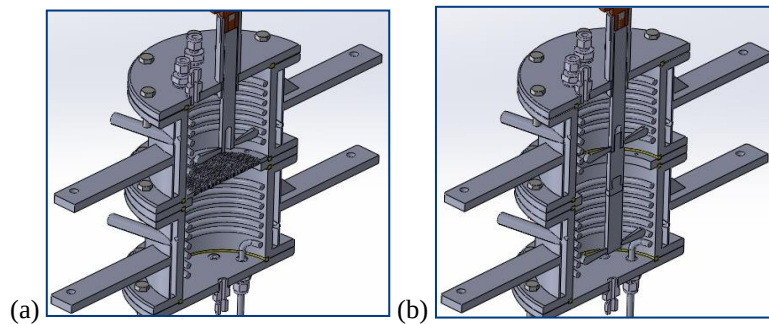


Figure 51. Vue de coupe d'un réacteur de stockage d'hydrates : (a) mode étagé poreux ; (b) mode bulk

En milieu poreux, le réacteur étagé peut être rempli avec deux types de matériaux présentant chacun des tailles de pores différentes. D'après la littérature (Uchida *et al.*, 2001b), différentes températures d'équilibre des hydrates peuvent être obtenues pour différentes tailles de pores, et ce à même pression de fonctionnement. Ce procédé multi-température doit cependant être validé par le biais du réacteur, en particulier par l'évaluation des propriétés cinétiques des hydrates en configuration étagée avec milieu poreux. En milieux bulk et poreux, la cinétique des systèmes à base d'hydrates de mélanges doit également être évaluée. Finalement, pour tous les systèmes étudiés, il s'agit non seulement de mesurer les phénomènes cinétiques limitants, mais aussi de proposer une modélisation du système permettant de caractériser l'interaction entre un dispositif de stockage et une demande énergétique (ici, un système à échangeurs tubulaires) lors des différentes étapes d'accumulation et de restitution d'énergie. L'objectif de l'étude consiste finalement à déterminer le rendement énergétique de l'ensemble en fonction des différentes configurations envisagées. La modélisation de ces systèmes fait appel non seulement à des problématiques de thermodynamique et de cinétique, mais aussi de mécanique des fluides, en particulier de séparation de phases, d'écoulement et de filtration.

Système de transport d'hydrates

De même que pour le stockage, l'intégration des hydrates dans un système de distribution s'appuie sur les travaux d'intensification des transferts envisagés pour étudier l'influence de la dispersion des hydrates sur les propriétés thermohydrauliques du coulis. Pour la mise en œuvre du procédé, nos travaux ont montré que les coulis d'hydrates de CO₂ formés en boucle simple ne présentaient pas systématiquement des niveaux de concentration en particules solides suffisamment élevés pour une utilisation efficace sur de longues périodes. Une seconde boucle, présentée dans ce rapport, a donc été réalisée dans le cadre de la thèse de S. Jerbi (2011) afin de lever ces verrous technologiques. Ce dispositif pilote permet entre

autres d'optimiser la cinétique de formation des hydrates par l'adjonction d'un réacteur de type semi-batch. Il comprend en outre un système d'échanges thermiques pour simuler la distribution de froid et un système d'injection/récupération de gaz pour gérer les effluents gazeux mis en jeu et permettre de produire un coulis d'hydrates puis de le dissocier en continu. Toutefois, le potentiel d'utilisation du dispositif n'a pas été totalement exploité jusqu'à présent. A l'issue des travaux de thèse de S. Jerbi (2011), de premières études cinétiques en réacteur et en boucle ont été réalisées et le comportement rhéologique des coulis d'hydrates de CO₂ (Ostwald de Waele, comparable aux coulis d'hydrates de CH₄) a été présenté dans ce rapport. De plus, une caractérisation expérimentale des échanges de chaleur locaux a été réalisée (mais non présentée) et a permis de constater l'amélioration des transferts thermiques due à la présence de particules d'hydrates. Cependant, l'étude du fonctionnement en continu du système n'a pu être menée à son terme. Or, cette étape est essentielle dans la compréhension des performances globales de l'installation. Il s'agit en particulier de pouvoir maîtriser la récupération du gaz issu de la dissociation des hydrates dans l'échangeur afin de pouvoir le réinjecter dans le réacteur pour former de nouveaux hydrates. Une perspective de travail consiste donc à étudier la capacité du système à fonctionner en continu, l'approche retenue visant à évaluer l'équilibre en termes de flux massiques et thermiques entre les deux étapes cruciales du procédé, à savoir la formation des hydrates en réacteur et leur dissociation dans l'échangeur.

Les flux régissant la formation d'hydrates doivent être caractérisés en milieux dispersés dans le réacteur (cf. IV.2.2). La promotion des hydrates peut être mise en œuvre selon différentes options telles que l'ensemencement, la maîtrise de l'injection de gaz (sprays) ou encore l'utilisation d'additifs thermodynamiques (sels) ou cinétiques (surfactants). Les résultats obtenus en termes de flux massiques et thermiques doivent servir à valider des modèles thermodynamiques et cinétiques de formation d'hydrates en réacteur (modèle de fraction solide, cinétique de croissance, bilan de population).

Concernant l'étape de dissociation, il s'agit de modéliser les flux massiques et thermiques lors de la dissociation des hydrates dans un échangeur de chaleur. Ce modèle, basé sur les connaissances des propriétés thermiques et rhéologiques développées précédemment, mais tenant compte également de la dispersion du milieu et des flux gazeux lors de la dissociation des hydrates, doit être validé par une étude expérimentale en boucle pilote (Jerbi, 2011).

L'étude du fonctionnement en continu du système consiste finalement à coupler les modèles de formation (en réacteur) et de dissociation (dans l'échangeur) des hydrates afin d'évaluer l'équilibre entre les flux thermiques et gazeux produits et consommés dans le système. Les données recueillies sur le dispositif (flux entrant et sortant) doivent permettre de valider cette approche et d'établir le rendement global de l'installation.

IV.3.2. Evaluation des systèmes énergétiques intégrant les hydrates

L'évaluation des systèmes énergétiques à base d'hydrates représente l'étape préalable au développement de dispositifs pilotes préindustriels. Cette étape est essentielle puisqu'elle permet de déterminer les performances du système et par conséquent son potentiel d'application. Elle contribue ainsi à établir la viabilité économique du procédé.

Dans le cadre de nos travaux, l'étape d'évaluation doit s'appuyer sur les dispositifs expérimentaux et les modèles prédictifs mis en œuvre pour l'étude de l'intégration des hydrates dans les procédés de stockage et de transport d'énergie. Elle requiert une approche méthodique pour la détermination de l'efficacité du système et par extension de son empreinte énergétique et environnementale.

Approche énergétique/exergétique

Cette étape, prévue dans le cadre de la thèse de J. Oignet (2012-2015), propose ainsi une modélisation énergétique et exergétique des systèmes de réfrigération secondaire intégrant les hydrates et basés sur le principe de fonctionnement suivant : formation des hydrates en réacteur ; possibilité de stockage ; circulation en boucle ; dissociation dans un échangeur ; récupération éventuelle des effluents gazeux pour la réinjection dans le réacteur. La modélisation envisagée a pour objectif d'évaluer les performances globales du système et de proposer des voies d'amélioration. Elle s'appuie sur les modèles développés à l'échelle locale pour différents éléments constitutifs du dispositif : réacteur, boucle, échangeur, réservoir de stockage. Ces modèles locaux sont tous issus des travaux précédents, à savoir les études d'intensification et d'intégration des hydrates dans les procédés de stockage et de transport d'hydrates. Il s'agit de modèles thermodynamiques (hydrates simples et mixtes, en bulk ou milieux poreux), cinétiques (croissance d'hydrates, granulométrie), rhéologiques et thermiques. A partir des informations issues de ces études locales et des caractéristiques d'autres composants (agitateur, pompe, réinjection de gaz...), un bilan des flux massiques, énergétiques et exergétiques entrants, sortants, produits et consommés dans chaque élément du système doit être mis en œuvre. Cette approche nécessite une validation expérimentale sur les dispositifs existants (système de stockage et boucle de distribution associée à un réacteur).

Une évaluation de l'efficacité énergétique/exergétique de chacun des éléments doit permettre d'établir en première approche des critères d'amélioration des procédés associés (production, stockage, pompage, restitution, réinjection). Dans un second temps, l'évaluation à l'échelle du système complet nécessite l'association des différents modèles énergétiques/exergétiques élémentaires. Plusieurs stratégies peuvent alors être mises en place selon le niveau d'intégration requis, se traduisant par un ensemble plus ou moins important de critères croisés à définir. Pour illustrer ce choix, on peut citer nos travaux de rhéologie qui ont montré que la présence d'une agitation dans le réacteur de formation du coulis d'hydrates permettait d'améliorer les propriétés d'écoulement du fluide dans la boucle. D'un point de vue énergétique/exergétique, il s'agirait alors d'évaluer le gain dû à la réduction de viscosité (énergies de pompage, restitution par échange thermique) au regard du coût lié au système d'agitation. Le type d'application visée peut également orienter la stratégie de modélisation. Un système intégrant un réservoir de stockage n'aura par exemple pas la même latitude ni la même complexité de fonctionnement qu'un système à plus faible inertie thermique.

Cependant, l'objectif de l'étude ne se limite pas à la caractérisation des dispositifs existants, mais bien à une approche prédictive permettant d'évaluer les systèmes dans le but de les améliorer. Des voies d'optimisation des réacteurs et des échangeurs du système doivent être envisagées, de même que la possibilité d'associer des procédés de stockage supplémentaires. Les changements d'échelle doivent également être pris en compte dans la perspective d'un transfert industriel. Pour mener à bien cet objectif, des collaborations sont envisagées avec des partenaires ayant développé une expertise en modélisation des systèmes, en particulier sur les approches exergétiques (LIMSI, Mines...).

A l'issue de ces travaux, différentes configurations de dispositifs pilotes de réfrigération secondaire seront proposées. La modélisation énergétique/exergétique permettra de déterminer l'efficacité de chacune de ces configurations (gain/coût) et de sélectionner les plus performantes. Selon les résultats obtenus, plusieurs options sont envisageables :

- Soit les configurations sélectionnées présentent une efficacité suffisante pour un transfert industriel ; il s'agira alors de développer un démonstrateur répondant au cahier de charge issu de la modélisation en partenariat avec un industriel identifié dans le domaine ;

- Soit les meilleures configurations ne sont pas suffisamment efficaces par rapport aux autres procédés connus ; dans ce cas, il s'agira d'identifier les verrous et de proposer des solutions d'amélioration (nouveaux composants, protocoles de fonctionnement) dont les caractéristiques seront intégrées au modèle.

Pour mener à bien nos travaux d'évaluation des systèmes, des collaborations sont envisagées dans le cadre de la thèse de J. Oignet (2012-2015) avec des partenaires ayant une expertise forte dans les approches exergétiques (LIMSI, CEP).

Approche environnementale

Afin de compléter l'étude d'impact des systèmes à base d'hydrates, une approche par analyse de cycle de vie (ACV) doit être proposée. De premiers travaux réalisés dans le domaine frigorifique ont permis de montrer les différences en termes de coût en matière première, de dépense énergétique et d'impact environnemental entre systèmes à détente directe (primaire) et systèmes de réfrigération secondaire utilisant des fluides frigoporteurs monophasiques (Youbi-Idrissi, 2006). Cette approche doit être poursuivie par des comparaisons entre systèmes secondaires avec différents types de matériaux de stockage et différents types de coulis pour la distribution de froid. Les configurations retenues à l'issue de l'approche énergétique/exergétique des systèmes intégrant les hydrates peuvent également être comparées à des systèmes plus classiques. Une collaboration est envisagée dans ce cadre avec une équipe de recherche travaillant sur des problématiques d'ACV dans le domaine énergétique (Tremeac et Meunier, 2009).

IV.3.3. Elargissement du domaine d'études des hydrates

Au-delà des applications frigorifiques, ils existent d'autres domaines d'études des hydrates, en particulier le domaine pétrolier (cf. I.1.2). De nombreux travaux ont ainsi été menés sur la gestion des risques liés aux hydrates, mais également sur leur valorisation en tant que réserve de gaz naturel ou comme moyen de séparation, de stockage ou de séquestration de différents types d'effluents gazeux ou liquides (traitement de fumées, dessalement, épuration, séquestration de CO₂ en milieu marin...). Les différentes applications mises en jeu s'appuient sur les propriétés physiques (changement de volume, transfert de matière), chimiques (composition, sélectivité), thermiques (coefficients d'échanges) et/ou thermodynamiques (changement de phase, enthalpie) des hydrates.

L'une des interrogations inhérentes aux applications à base d'hydrates concerne leur niveau de maturité, mais aussi le potentiel d'utilisation de ces matériaux dans des domaines non encore explorés. Ainsi, il est envisagé dans la suite de nos travaux de réaliser une étude prospective sur l'applicabilité de différentes technologies utilisant les hydrates. Il s'agit entre autres d'établir une liste de domaines et/ou d'applications pouvant bénéficier des propriétés des hydrates de gaz, en évaluant la faisabilité des différents procédés mis en jeu au regard des connaissances acquises, que ce soit dans la littérature scientifique ou dans le cadre de nos travaux. Cette perspective d'étude vise à déterminer les secteurs pour lesquels des collaborations seraient envisageables avec à terme la possibilité de transferts industriels de la technologie "hydrate". L'une des options envisagées depuis plusieurs années dans le cadre de nos travaux concerne l'utilisation des hydrates dans des procédés mettant en œuvre plusieurs types de flux (matière, chaleur) tels que les techniques de poly-génération associées à des contraintes de traitement d'effluents et de transferts thermiques. Les outils expérimentaux et de modélisation mis en œuvre dans nos études pourront permettre d'appuyer cette démarche. On pourra ainsi simuler expérimentalement et par des modèles cinétiques les réactions de transferts d'effluents issus du traitement industriel (méthaniseurs, cimenteries...).

Références bibliographiques

- Abhat, A. **1983**. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*. 30. 313-332.
- Acosta, H.Y.; Bishnoi, P.R.; Clarke, M.A. **2011**. Experimental Measurements of the Thermodynamic Equilibrium Conditions of Tetra-n-butylammonium Bromide Semiclathrates Formed from Synthetic Landfill Gases. *J. Chem. Eng. Data*. 56. 69-73.
- ADEME/Antisolvant 2001-2003. Génération de coulis de glace par mise en œuvre de l'effet anti-solvant. Projet ADEME Convention n° 01 74 060 (Part. LIMHP/UPR CNRS 1311).
- ADEME/Dynamhydrates 2007-2010. Caractérisation thermo-hydraulique des coulis d'hydrates de gaz. Projet ADEME Convention n° 05 74 C 0013 (Part. ENSTA).
- ADEME/Mixhyté 2011-2013. Coulis d'hydrates mixtes pour des applications frigorifiques multi-températures. Projet ADEME APEPI (Part. ENSTA-ParisTech).
- Adisasmito, S.; Franck, R.J.; Sloan, E.D. **1991**. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 36. 68-71.
- Akiya, T.; Owa, M.; Nakaiwa, M.; Kawasaki, S.; Ninemoto, M.; Ando, Y. 1987. Cool Storage Using Gas Hydrate. Proceedings of the 17th International Congress of Refrigeration. 166-170.
- Akroyd, T.J.; Nguyen, Q.D. **2003**. Continuous rheometry for industrial slurries. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 27. 507-514.
- Anderson, G.K. **2003**. Enthalpy of Dissociation and Hydration Number of Carbon Dioxide Hydrate from the Clapeyron Equation. *J. Chem. Thermodyn*. 35. 1169-1181.
- Andersson, V.; Gudmundsson, J.S. 1999a. Flow experiments on concentrated hydrate slurries. Proceedings of the 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition: 'Production Operations and Engineering - General'. Houston, TX, USA. 3-6 oct. 393-398.
- Andersson, V.; Gudmundsson, J.S. 1999b. Transporting oil and gas as hydrate slurries. Proceedings of the 14th Int. Conf. on Slurry Handling and Pipeline Transport. Maastricht, Pays-Bas. Sept. 8-10.
- Andersson, V.; Gudmundsson, J.S. **2000**. Flow properties of hydrate-in-water slurries. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 912. 322-329.
- ANR/TES-PCS 2010-2013. Thermal energy storages based on phase change slurries for cooling applications. Projet ANR Carnot Fraunhofer PICEF (Part. Umsicht GER).
- Arjmandi, M.; Chapoy, A.; Tohidi, B. **2007**. Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide. *J. Chem. Eng. Data*. 52. 2153-2158.
- Austvik, T.; Bjorn, M. 1992. The transportability of hydrates in pipes. Proceedings of the Multiphase transportation III. Roros. 20-22 septembre. 17 p.
- Austvik, T.; Li, X.; Gjertsen, L.H. **2000**. Hydrate plug properties. *Ann. N. Y. Acad. Sci*. 973. 294-303.
- Aya, I.; Yamane, K.; Nariai, H. **1997**. Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30 MPa. *Energy*. 22. 263-271.
- Ayel, V.; Lottin, O.; Peerhossaini, H. **2003**. Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art. *International Journal of Refrigeration*. 26. 95-107.
- Ballard, A.L.; Sloan, E.D. **2002**. The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy. *Fluid Phase Equilib*. 194-197. 371-383.
- Barduhn, A.J.; Towilson, H.E.; Hu, Y.C. **1962**. The properties of some new gas hydrates and their use in demineralizing sea water. *AIChE J*. 8. 176-183.
- Bel, O. 1996. Contribution à l'étude du comportement thermohydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale. Rapport de thèse. INSA Lyon.
- Bellas, I.; Tassou, S.A. **2005**. Present and future applications of ice slurries. *Int. J. Refrig*. 28. 115-121.
- Ben Lakdhar, M.A. 1998. Comportement thermohydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale. Rapport de Thèse. INSA Lyon.
- Bi, Y.; Guo, T.; Zhang, L.; Chen, L.; Sun, F. **2010**. Entropy generation minimization for charging and discharging processes in a gas-hydrate cool storage system. *Appl. Energy*. 87. 1149-1157.

- Bo, H.; Gustafsson, E.M.; Setterwall, F. **1999**. Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems. *Energy*. 24. 1015-1028.
- Bozzo, A.T.; Chen, H.-S.; Kass, J.R.; Barduhn, A.J. **1975**. The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. *Desalination*. 16. 303-320.
- Brewer, P.G.; Riederich, G.; Peltzer, E.T.; Orr, F.M. **1999**. Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂. *Science*. 284. 943-945.
- Brewer, P.G. **2000**. Gas hydrates and global climate change. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 912. 195-199.
- Burshears, M.; O'Brien, T.J.; Malone, R.D. 1986. A MultiPhase Multi-Dimensional, Variable Composition Simulation of Gas Production from a Conventional Gas Reservoir in Contact with Hydrates. Proceedings of the SPE Unconventional Gas Technol. Symposium. Louisville, KY. May 18-21.
- Camargo, R.; Palermo, T.; Siquin, A.; Glenat, P. **2000**. Rheological characterization of hydrate suspensions in oil dominated systems. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 912. 906-916.
- Camargo, R.; Palermo, T. 2002. Rheological Properties of Hydrate Suspensions in an Asphaltenic Crude Oil. Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates. Yokohama, Japan. May 19-23.
- Carbajo, J.J. **1985**. A Direct-Contact-Charged-Direct-Contact-Discharged Cool Storage System Using Gas Hydrate. *ASHRAE Trans.* 91. 258-266.
- Carroll, J.J.; Slupsky, J.D.; Mather, A.E. **1991**. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 20. 1201-1209.
- Chapoy, A.; Anderson, R.; Tohidi, B. **2007**. Low-Pressure Molecular Hydrogen Storage in Semi-clathrate Hydrates of Quaternary Ammonium Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 129. 746-747.
- Chapoy, A.; Gholinezhad, J.; Tohidi, B. **2010**. Experimental Clathrate Dissociations for the Hydrogen + Water and Hydrogen + Tetrabutylammonium Bromide + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data*. 55. 5323-5327.
- Chatti, I. 2004. Valorisation énergétique des hydrates de gaz. Cemagref. Rapport de Post-doctorat.
- Chatti, I.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Petitet, J.-P. **2005**. Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest. *Energy Conv. Manag.* 46. 1333-1343.
- Christensen, K.; Kauffeld, M. 1997. Heat transfer measurement with ice slurry. Proceedings of the IIF/IIR international conference, IIR Commission B1, Heat transfer issues in natural refrigerants. College Park Meeting. 6-7 July. 127-141.
- Circone, S.; Stern, L.A.; Kirby, S.H.; Durham, W.B.; Chakoumakos, B.C.; Rawn, C.J.; Rondinone, A.J.; Ishii, Y. **2003**. CO₂ Hydrate: Synthesis, Composition, Structure, Dissociation Behavior, and a Comparison to Structure I CH₄ Hydrate. *Journal of Physical Chemistry B*. 107. 5529-5539.
- Clain, P. 2010-2013. Couplage entre le stockage et le transport de froid par coulis d'hydrates. Thèse. ED 390 – UPMC.
- Clain, P.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Mayoufi, N.; Dalmazzone, D.; Fürst, W. **2012**. Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow. *Chem. Eng. J.* 193-194. 112-122.
- Clarke, M.A.; Bishnoi, P.R. **2001**. Measuring and modelling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane. *Chem. Eng. Sci.* 56. 4715-4724.
- Clarke, M.A.; Bishnoi, P.R. **2004**. Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO₂ gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis. *Chem. Eng. Sci.* 59. 2983-2993.
- Clarke, M.A.; Bishnoi, P.R. **2005**. Determination of the intrinsic kinetics of CO₂ gas hydrate formation using in situ particle size analysis. *Chem. Eng. Sci.* 60. 695-709.
- Claussen, W.F. **1951**. A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates. *J. Chem. Phys.* 19. 1425-1426.
- Collett, T.S.; Kuuskraa, V.A. **1998**. Hydrates contain vast store of world gas resources. *Oil & Gas Journal*. 90-95.
- Dahl, S.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P. **1991**. The MHV2 model: A UNIFAC-based equation of state model for prediction of gas solubility and vapor-liquid equilibria at low and high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30. 1936-1945.
- Dallimore, S.R.; Collett, T.S.; Uchida, T.; Weber, M.; Takahashi, H.; Team, M.G.H.R. 2002. Overview of the 2002 Mallik Gas Hydrate Production Research Well Program. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, Japan. May 19-23. 36- 39.
- Dalmazzone, D.; Kharrat, M.; Lachet, V.; Fouconnier, B.; Clausse, D. **2002**. DSC and PVT measurements of methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria in highly concentrated calcium chloride solutions and water-in-oil emulsions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 70. 493-505.

- Darbouret, M.; Cournil, M.; Herri, J.-M. **2005**. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants. *Int. J. Refrig.* 28. 663-671.
- Davidson, D.W. 1973. *Clathrate Hydrates*. Plenum Press. In *Water : A Comprehensive Treatise II*. New York. 115-234.
- Davidson, D.W.; El-Defrawy, M.K.; Fuglem, M.O.; Judge, A.S. 1978. Natural gas hydrates in northern Canada. Proceedings of the 3rd International Conference on Permafrost. 938-943.
- Davy, H. **1811a**. The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 101. 1-35.
- Davy, H. **1811b**. On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 101. 155-162.
- Deaton, W.M.; Frost, E.M.J. 1946. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines*. U.S. Bureau of Mines Monograph.
- Delahaye, A.; Fournaison, L.; Marinhas, S.; Chatti, I.; Petitet, J.-P.; Dalmazzone, D.; Fürst, W. **2006**. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45. 391-397.
- Delahaye, A.; Fournaison, L.; Marinhas, S.; Martínez, M.C. **2008**. Rheological study of CO₂ hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration. *Chem. Eng. Sci.* 63. 3551-3559.
- Delahaye, A.; Fournaison, L.; Guilpart, J. **2010**. Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method. *Int. J. Refrig.* 33. 1639-1647.
- Delahaye, A.; Fournaison, L.; Jerbi, S.; Mayoufi, N. **2011**. Rheological Properties of CO₂ Hydrate Slurry Flow in the Presence of Additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50. 8344-8353.
- Delgado, M.; Lazaro, A.; Mazo, J.; Zalba, B. **2012**. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16. 253-273.
- Deschamps, J.; Dalmazzone, D. **2009**. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N₂, CO₂, N₂+CO₂ and CH₄ + CO₂. *J. Therm. Anal. Calorim.* 98. 113-118.
- Deschamps, J.; Dalmazzone, D. **2010**. Hydrogen Storage in Semiclathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Chloride and Tetrabutyl Phosphonium Bromide. *J. Chem. Eng. Data*. 55. 3395-3399.
- Dholabhai, P.D.; Parent, J.S.; Bishnoi, P.R. **1997**. Equilibrium conditions for hydrate formation from binary mixtures of methane and carbon dioxide in the presence of electrolytes, methanol and ethylene glycol. *Fluid Phase Equilib.* 141. 235-246.
- Diamond, L.W.; Akinfiev, N.N. **2003**. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilib.* 208. 265-290.
- Doetsch, C. 2001. Pressure drop and flow pattern of ice slurries. Proceedings of the 3rd workshop on ice slurries of the IIR. Lucerne, Suisse. 16-18 mai 2001. 53-4.
- Doraiswamy, D. 2001. The origins of rheology : a short historical excursion. 9 p.
- Du, J.-W.; Liang, D.-Q.; Li, D.-L.; Chen, Y.-F.; Li, X.-J. **2011**. Phase Equilibrium Conditions of Tetrabutyl Ammonium Nitrate + CO₂, N₂, or CH₄ Semiclathrate Hydrate Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50. 11720-11723.
- Du, J.; Wang, L.; Liang, D.; Li, D. **2012**. Phase Equilibria and Dissociation Enthalpies of Hydrogen Semi-Clathrate Hydrate with Tetrabutyl Ammonium Nitrate. *J. Chem. Eng. Data*. 57. 603-609.
- Duc, N.H.; Chauvy, F.; Herri, J.-M. **2007**. CO₂ capture by hydrate crystallization - A potential solution for gas emission of steelmaking industry. *Energy Conv. Manag.* 48. 1313-1322.
- Dumas, J.P. 2002. *Stockage de froid par chaleur latente*.
- Dyadin, Y.A.; Kuznetsov, P.N.; Yakovlev, I.I.; Pyrinova, A.V. **1973**. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. 208. 103-106.
- Dyadin, Y.A.; Udachin, K.A. **1984**. Clathrate formation in water-peralkylonium salts systems. *J. Inclusion Phenom.* 2. 61-72.
- Egolf, P.W.; Kauffeld, M. **2005**. From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications. *Int. J. Refrig.* 28. 4-12.
- Elgibaly, A.; Elkamel, A. **1999**. Optimal Hydrate Inhibition Policies with the Aid of Neural Networks. *Energy Fuels*. 13. 105-113.
- Energie-CNRS/Hydrates 2003-2005. Valorisation des hydrates de gaz pour la réalisation de nouveaux fluides frigoporteurs diphasiques. Programme Energie CNRS PR 6.3 (Part. LIMHP/UPR CNRS 1311; ENSTA).

- Energie-CNRS/ULtrasolid 2007-2010. Mesure non intrusive de fraction solide au sein d'un fluide frigopporteur diphasique. Programme Energie CNRS PR 1.5 29 (Part. MSC/UMR CNRS 7057; LPMDI/UMR CNRS 8108).
- Englezos, P.; Kalogerakis, N.; Dholabhai, P.D.; Bishnoi, P.R. **1987**. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 42. 2647-2658.
- Englezos, P.; Bishnoi, P.R. **1988**. Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions. *AIChE J.* 34. 1718-1721.
- Englezos, P. **1992**. Computation of the incipient equilibrium carbon dioxide hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31. 2232-2237.
- Englezos, P. **1993**. Clathrate hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32. 1251-1274.
- Ersland, G.; Husebø, J.; Graue, A.; Kvamme, B. **2009**. Transport and storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs. *Energy Procedia*. 1. 3477-3484.
- Fan, S.; Li, S.; Wang, J.; Lang, X.; Wang, Y. **2009**. Efficient Capture of CO₂ from Simulated Flue Gas by Formation of TBAB or TBAF Semiclathrate Hydrates. *Energy Fuels*. 23. 4202-4208.
- Faraday, M. **1823**. On hydrate of chlorine. *Quarterly Journal of Science, Literature, and the Arts*. 15. 71-74.
- Fidel-Dufour, A.; Herri, J.-M. 2002. Formation and transportation of methane hydrate slurries in a flow loop reactor : influence of a dispersant. Proceedings of the International Conference on Multiphase Flow. Alba, Italy. Sept.
- Fidel-Dufour, A.; Gruy, F.; Herri, J.-M. **2006**. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing. *Chem. Eng. Sci.* 61. 505-515.
- Florusse, L.J.; Peters, C.J.; Schoonman, J.; Hester, K.C.; Koh, C.A.; Dec, S.F.; Marsh, K.N.; Sloan, E.D. **2004**. Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate. *Science*. 306. 469-471.
- Forster, P.; Ramaswamy, V.; Artaxo, P.; Bernsten, T.; Betts, R.; Fahey, D.W.; Haywood, J.; Lean, J.; Lowe, D.C.; Myhre, G.; Nganga, J.; Prinn, R.; Raga, G.; Schulz, M.; Van Dorland, R. 2007. *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. Cambridge University Press. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Fouconnier, B.; Manissol, Y.; Dalmazzone, D.; Clausse, D. **2002**. Study of trichlorofluoromethane hydrate formation in w/o emulsions: dissociation energy and equilibria with salt+water solutions. *Entropie*. 38. 72-77.
- Fouconnier, B. **2002**. Etude par calorimétrie de la formation d'hydrate de trichlorofluorométhane en émulsion : systèmes modèles pour l'étude des hydrates de gaz. *Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne*.
- Fouconnier, B.; Komunjer, L.; Ollivon, M.; Lesieur, P.; Keller, G.; Clausse, D. **2006**. Study of CCl₃F hydrate formation and dissociation in w/o emulsions by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. *Fluid Phase Equilib.* 250. 76-82.
- Fournaison, L.; Guilpart, J. **2000**. Frigoporceurs monophasiques ou diphasiques ? *Revue générale du froid*. 1001. 21-24.
- Fournaison, L.; Delahaye, A.; Chatti, I.; Petitet, J.-P. **2004**. CO₂ hydrates in refrigeration processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 6521-6526.
- Fowler, D.L.; Loebenstein, W.V.; Pall, D.B.; Kraus, C.A. **1940**. Some Unusual Hydrates of Quaternary Ammonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 62. 1140-1142.
- Fujisawa, Y.; Tsuda, T.; Hashimoto, S.; Sugahara, T.; Ohgaki, K. **2012**. Thermodynamic stability of hydrogen+tetra-n-butyl phosphonium bromide mixed semi-clathrate hydrate. *Chem. Eng. Sci.* 68. 660-662.
- Fukushima, S.; Takao, S.; Ogoshi, H.; Ida, H.; Matsumoto, S.; Akiyama, T.; Otsuka, T. **1999**. Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate. *NKK Technical Report*. 166. 65-70.
- Gaillard, C.; Monfort, J.P.; Peytavy, J.L. **1996**. Formation and Growth Kinetics of Natural Gas Hydrate. *Proceedings of the 2nd International Conference on Gas Hydrates*.
- Gaillard, C.; Monfort, J.P.; Peytavy, J.L. **1999**. Investigation of Methane Hydrate Formation in a Recirculating Flow Loop: Modeling of the Kinetics and Tests of Efficiency of Chemical Additives on Hydrate Inhibition. *Oil & Gas Science and Technology*. 54. 365-374.
- Garett, D.; Bacher, A. 1989. Process for obtaining purified water from wet sludges and slurries of solid materials. 4670159.
- Glasby, G.P. **2003**. Potential impact on climate of the exploitation of methane hydrate deposits offshore. *Marine and Petroleum Geology*. 20. 163-175.

- Greaves, D.; Boxall, J.; Mulligan, J.; Montesi, A.; Creek, J.; Sloan, E.D.; Koh, C.A. **2008**. Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique. *Chem. Eng. Sci.* 63. 5410-5419.
- Griffiths, P.W.; Eames, P.C. **2007**. Performance of chilled ceiling panels using phase change material slurries as the heat transport medium. *Appl. Therm. Eng.* 27. 1756-1760.
- Grozdek, M.; Khodabandeh, R.; Lundqvist, P. **2009**. Experimental investigation of ice slurry flow pressure drop in horizontal tubes. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 33. 357-370.
- Gschwander, S.; Schossig, P. 2006. Paraffin phase change slurries. Proceedings of the 7th Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. Dinan, France. 7 p.
- Gudmundsson, J.S.; Børrehaug, A. 1996. Frozen Hydrate for Transport of Nature Gas. Proceedings of the 2nd International Conference on Nature Gas Hydrate. Toulouse, France. June 2-6. 439-446.
- Gudmundsson, J.S. 2002. Cold Flow Hydrate Technology. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, Japon. 19-23 mai. 912-916.
- Guilpart, J.; Stamatiou, E.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2006**. Comparison of the performance of different ice slurry types depending on the application temperature. *Int. J. Refrig.* 29. 781-788.
- Haberschill, P.; Schalbart, P.; Mercier, P.; Lallemand, A. **2008**. Caractérisation thermique des fluides frigoporteurs diphasiques : cas du coulis de paraffine. *Congrès Français de Thermique, SFT 2008, Toulouse*.
- Hammerschmidt, E.G. **1934**. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Ind. Eng. Chem.* 26. 851-855.
- Hanley, H.J.M.; Meyers, G.J.; White, J.W.; Sloan, E.D. **1989**. The Melting Curve of Tetrahydrofuran Hydrate in D₂O. *International Journal of Thermophysics*. 10. 903-909.
- Harrison, W.J.; Wendlandt, R.F.; Sloan, E.D. **1995**. Geochemical interactions resulting from carbon dioxide disposal on the seafloor. *Applied Geochemistry*. 10. 461-475.
- Hashimoto, S.; Murayama, S.; Sugahara, T.; Sato, H.; Ohgaki, K. **2006**. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H₂+tetrahydrofuran+water and H₂+ tetra-n-butyl ammonium bromide+water mixtures containing gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 61. 7884-7888.
- Hashimoto, S.; Sugahara, T.; Moritoki, M.; Sato, H.; Ohgaki, K. **2008**. Thermodynamic stability of hydrogen + tetra-n-butyl ammonium bromide mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* 63. 1092-1097.
- Hashimoto, S.; Kawamura, K.; Ito, H.; Nobeoka, M.; Ohgaki, K.; Inoue, Y. 2011. Rheological study on tetra-n-butyl ammonium salt semi-clathrate hydrate slurries. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh, Scotland, United Kingdom.
- Hayashi, K.; Takao, S.; Ogoshi, H.; Matsumoto, S. 2000. Research and development on high-density cold latent-heat medium transportation technology. Proceedings of the Fifth Workshop of IEA, Annex 10. 9.
- Holder, G.D.; Corbin, G.; Papadopoulos, K.D. **1980**. Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19. 282-286.
- Holder, G.D.; Zetts, S.P.; Pradhan, N. **1988**. Phase Behavior in systems containing Clathrate hydrates. *Reviews in Chemical Engineering*. 5. 1-70.
- Holder, G.D.; Cugini, A.V.; Warzinski, R.P. **1995**. Modeling Clathrate Hydrate Formation during Carbon Dioxide Injection into the Ocean. *Environmental Science & Technology*. 29. 276-278.
- Huang, L.; Petermann, M.; Doetsch, C. **2009**. Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications. *Energy*. 34. 1145-1155.
- Huang, L.; Doetsch, C.; Pollerberg, C. **2010**. Low temperature paraffin phase change emulsions. *Int. J. Refrig.* 33. 1583-1589.
- Hughes, T.J.; Marsh, K.N. **2011**. Methane Semi-Clathrate Hydrate Phase Equilibria with Tetraisopentylammonium Fluoride. *J. Chem. Eng. Data*. 56. 4597-4603.
- Huo, Z.; Freer, E.; Lamar, M.; Sannigrahi, B.; Knauss, D.M.; Sloan, E.D. **2001**. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration. *Chem. Eng. Sci.* 56. 4979-4991.
- Idel'cik, I.E. 1986. *Memento des pertes de charge*. Editions Eyrolles. Paris.
- Inaba, H.; Morita, S. **1995**. Flow and cold heat-storage characteristics of phase-change emulsion in a coiled double-tube heat-exchanger. *ASME J. Heat Transfer*. 117. 440-446.
- Jadhawar, P.; Mohammadi, A.H.; Yang, J.; Tohidi, B. **2006**. Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation. *Nato Sci S Ss Iv Ear*. 65. 111-126.

- Jager, M.D.; Peters, C.J.; Sloan, E.D. **2002**. Experimental determination of methane hydrate stability in methanol and electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilib.* 193. 17-28.
- Jakobsen, T.; Sjöblom, J.; Ruoff, P. **1996**. Kinetics of gas hydrate formation in w/o-emulsions the model system trichlorofluoromethane/water/non-ionic surfactant studied by means of dielectric spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 112. 73-84.
- Jeffrey, G.A. **1984**. Hydrate inclusion compounds. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 1. 211-222.
- Jeffrey, J.A.; McMullan, R.K. 1967. *The Clathrate Hydrates*. John Wiley & Sons, Inc. Prog. Inorg. Chem. New York. 43-108.
- Jensen, E.; Christensen, K.; Hansen, T.; Schneider, P.; Kauffeld, M. 2000. Pressure drop and heat transfer with ice slurry. Proceedings of the IIR/IFF. Purdue University. 521-9.
- Jerbi, S.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Haberschill, P. **2010**. Characterization of CO₂ hydrate formation and dissociation kinetics in a flow loop. *Int. J. Refrig.* 33. 1625-1631.
- Jerbi, S. 2011. Performances énergétiques des coulis d'hydrates en boucle de réfrigération secondaire pilote. Rapport de Thèse. ED MEGA – INSA Lyon.
- Jerbi, S.; Delahaye, A.; Oignet, J.; Fournaison, L.; Haberschill, P. **2013**. Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop. *Int. J. Refrig.* dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.12.017. in press.
- Kamata, Y.; Oyama, H.; Shimada, W.; Ebinuma, T.; Takeya, S.; Uchida, T.; Nagao, J.; Narita, H. **2004**. Gas separation method using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 43. 362-365.
- Kamata, Y.; Yamakoshi, Y.; Ebinuma, T.; Oyama, H.; Shimada, W.; Narita, H. **2005**. Hydrogen Sulfide Separation Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate (TBAB) Hydrate. *Energy Fuels*. 19. 1717-1722.
- Kamath, V.A. 1984. A study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates. PhD Thesis. University of Pittsburgh.
- Kang, S.-P.; Lee, H. **2000**. Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements. *Environmental Science & Technology*. 34. 4397-4400.
- Kang, S.-P.; Lee, H.; Ryu, B.-J. **2001**. Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide + nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran). *J. Chem. Thermodyn.* 33. 513-521.
- Kang, S.-P.; Seo, Y.; Jang, W. **2009**. Kinetics of Methane and Carbon Dioxide Hydrate Formation in Silica Gel Pores. *Energy Fuels*.
- Karaaslan, U.; Parlaktuna, M. **2002**. PEO- A new Hydrate Inhibitor Polymer. *Energy Fuels*. 16. 1387-1391.
- Kauffeld, M.; Kawaji, M.; Egolf, P.W.; Melinder, A.; Davies, T.W. 2005. *Handbook on Ice Slurries - Fundamentals and Engineering*. IIF-IIR. IIF-IIR. Paris, France.
- Kawaji, M. **2012**. Macroscopic and microscale phenomena in multiphase energy storage and transport systems. *ASME J. Heat Transfer*. 134. 031010.
- Kelkar, S.K.; Selim, M.S.; Sloan, E.D. **1998**. Hydrate Dissociation Rates in Pipelines. *Fluid Phase Equilib.* 150-151. 371-382.
- Kelland, M.A.; Svartaas, T.M.; Ovsthus, J.; Namba, T. **2000**. A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 912. 281-293.
- Kelland, M.A.; Svartås, T.M.; Andersen, L.D. **2009**. Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 64. 1-10.
- Kim, S.M.; Lee, J.D.; Lee, H.J.; Lee, E.K.; Kim, Y. **2011**. Gas hydrate formation method to capture the carbon dioxide for pre-combustion process in IGCC plant. *Int. J. Hydrogen Energy*. 36. 1115-1121.
- Koh, C.A.; Savidge, J.L.; Tang, C.C.; Motie, R.E.; Wu, X.P.; Nooney, R.I.; Westacott, R. **1996**. A Dynamic Study of the Formation of Gas Clathrate Hydrates: In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry. *Mater. Sci. Forum*. 228 - 231. 239-246.
- Koh, C.A.; Westacott, R.E.; Zhang, W.; Hirachand, K.; Creek, J.L.; Soper, A.K. **2002**. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid Phase Equilib.* 194-197. 143-151.
- Kohkar, A.A.; Gudmundsson, J.S.; Sloan, E.D. **1998**. Gas storage in structure H hydrates. *Fluid Phase Equilib.* 150-151. 383-392.

- Kojima, R.; Yamane, K.; Aya, I. 2002. Dual Nature of CO₂ solubility in Hydrate Forming Region. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates. yokohama, Japan. May 19-23. 286-289.
- Kumano, H.; Hirata, T.; Kudoh, T. **2011**. Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (first report: Flow characteristics). *Int. J. Refrig.* 34. 1953-1962.
- Kuriyama, T.; Sawahata, Y. 2001. Slurry ice transportation and cold distribution system. Proceedings of the Fourth Workshop of IIR Ice Slurry Working Party. nov 13th. 1-6.
- Kvenvolden, K.A. **1988a**. Methane Hydrate. A major reservoir of carbon in the shallow geosphere. *Chem. Geol.* 71. 41-51.
- Kvenvolden, K.A. **1988b**. Methane hydrates and global climate. *Global Biogeochem. Cycles.* 2. 221-229.
- Kvenvolden, K.A. **1995**. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Org. Geochem.* 23. 997-1008.
- Kvenvolden, K.A.; Lorenson, T.D. 2001. *The global occurrence of natural gas hydrate*. Geophysical Monograph Series 124. American Geophysical Union. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. C.K. Paull and W.P. Dillon. Washington, D.C. 3-18.
- Kyoto **1998**. Protocole de Kyoto à la convention cadre des nations unies sur les changements climatiques. FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647 (F) 070605 090605.
- Lang, X.; Fan, S.; Wang, Y. **2010**. Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect. *Journal of Natural Gas Chemistry.* 19. 203-209.
- Langlois, V.; Gautherin, W.; Laurent, J.; Royon, L.; Fournaison, L.; Delahaye, A.; Jia, X. **2011**. Ultrasonic determination of the particle concentration in model suspensions and ice slurry. *Int. J. Refrig.* 34. 1972-1979.
- Larsen, B.L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. **1987**. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26. 2274-2286.
- Larson, S.D. 1955. Phase studies of the two-component carbon dioxide – water system, involving the carbon dioxide hydrates. PhD Thesis. University of Illinois, Urbana, IL.
- Lederhos, J.P.; Long, J.P.; Sum, A.; Christiansen, R.L.; Sloan, E.D. **1996**. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 51. 1221-1229.
- Lee, J.-w.; Chun, M.-K.; Lee, K.-M.; Kim, Y.-J.; Lee, H. **2002**. Phase equilibria and kinetic behavior of CO₂ hydrate in electrolyte and porous media solutions: application to ocean. *The Korean Journal of Chemical Engineering* 19. 673-678.
- Lee, S.; Liang, L.; Riestenberg, D.; West, O.R.; Tsouris, C.; Adams, E. **2003**. CO₂ Hydrate Composite for Ocean Carbon Sequestration. *Environmental Science & Technology.* 37. 3701-3708.
- Lee, S.; Lee, Y.; Park, S.; Seo, Y. **2010**. Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrate for Nitrogen in the Presence of Tetra-n-butylammonium Bromide and Fluoride. *J. Chem. Eng. Data.* 55. 5883-5886.
- Lee, S.; Park, S.; Lee, Y.; Lee, J.; Lee, H.; Seo, Y. **2011**. Guest Gas Enclathration in Semiclathrates of Tetra-n-butylammonium Bromide: Stability Condition and Spectroscopic Analysis. *Langmuir.* 27. 10597-10603.
- Lee, S.Y.; Holder, G.D. **2001**. Methane hydrates potential as a future energy source. *Fuel Processing Technology.* 71. 181-186.
- Li, D.-L.; Du, J.-W.; Fan, S.-S.; Liang, D.-Q.; Li, X.-S.; Huang, N.-S. **2007**. Clathrate Dissociation Conditions for Methane + Tetra-n-butyl Ammonium Bromide (TBAB) + Water. *J. Chem. Eng. Data.* 52. 1916-1918.
- Li, G.; Hwang, Y.; Radermacher, R. **2012a**. Review of cold storage materials for air conditioning application. *Int. J. Refrig.* 35. 2053-2077.
- Li, Q.; Wu, Z.; Li, X. **2009a**. Prediction of CO₂ leakage during sequestration into marine sedimentary strata. *Energy Conv. Manag.* 50. 503-509.
- Li, S.; Fan, S.; Wang, J.; Lang, X.; Liang, D. **2009b**. CO₂ capture from binary mixture via forming hydrate with the help of tetra-n-butyl ammonium bromide. *Journal of Natural Gas Chemistry.* 18. 15-20.
- Li, S.; Fan, S.; Wang, J.; Lang, X.; Wang, Y. **2010a**. Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for CO₂ in the Presence of Tetra-n-butyl Ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride). *J. Chem. Eng. Data.* 55. 3212-3215.
- Li, X.-S.; Xia, Z.-M.; Chen, Z.-Y.; Yan, K.-F.; Li, G.; Wu, H.-J. **2010b**. Equilibrium Hydrate Formation Conditions for the Mixtures of CO₂ + H₂ + Tetrabutyl Ammonium Bromide. *J. Chem. Eng. Data.* 55. 2180-2184.
- Li, X.-S.; Xu, C.-G.; Chen, Z.-Y.; Wu, H.-J. **2010c**. Tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate process for post-combustion capture of carbon dioxide in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride. *Energy.* 35. 3902-3908.

- Li, X.-S.; Xia, Z.-M.; Chen, Z.-Y.; Yan, K.-F.; Li, G.; Wu, H.-J. **2010d**. Gas Hydrate Formation Process for Capture of Carbon Dioxide from Fuel Gas Mixture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49. 11614-11619.
- Li, X.-S.; Xu, C.-G.; Chen, Z.-Y.; Wu, H.-J. **2011a**. Hydrate-based pre-combustion carbon dioxide capture process in the system with tetra-n-butyl ammonium bromide solution in the presence of cyclopentane. *Energy*. 36. 1394-1403.
- Li, X.-S.; Xia, Z.-M.; Chen, Z.-Y.; Wu, H.-J. **2011b**. Precombustion Capture of Carbon Dioxide and Hydrogen with a One-Stage Hydrate/Membrane Process in the Presence of Tetra-n-butylammonium Bromide (TBAB). *Energy Fuels*. 25. 1302-1309.
- Li, X.-S.; Xu, C.-G.; Chen, Z.-Y.; Cai, J. **2012b**. Synergic effect of cyclopentane and tetra-n-butyl ammonium bromide on hydrate-based carbon dioxide separation from fuel gas mixture by measurements of gas uptake and X-ray diffraction patterns. *Int. J. Hydrogen Energy*. 37. 720-727.
- Lin, W. 2007. Effect of TBAB on thermal properties of CO₂ hydrate. Cemagref. Rapport de Post-doctorat.
- Lin, W.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2008**. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO₂ + TBAB. *Fluid Phase Equilib.* 264. 220-227.
- Lin, W.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Clain, P. **2013**. Accurate DSC measurement of the phase transition temperature in the TBPB-water system. *J. Chem. Thermodyn.* 61. 132-137.
- Lipkowski, J.; Komarov, V.Y.; Rodionova, T.V.; Dyadin, Y.A.; Aladko, L.S. **2002**. The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate (C₄H₉)₄NBr.21/3H₂O. *Journal of Supramolecular Chemistry* 2. 435-439.
- Liu, J.-z.; Wang, R.-k.; Gao, F.-y.; Zhou, J.-h.; Cen, K.-f. **2012**. Rheology and Thixotropic Properties of Slurry Fuel Prepared using Municipal Wastewater Sludge and Coal. *Chem. Eng. Sci.*
- Long, J.P. 1994. Gas hydrate formation mechanism and kinetic inhibition. PhD Thesis. Colorado School of Mines.
- Lugo, R.; Fournaison, L.; Guilpart, J. **2006**. Ice-liquid-vapour equilibria of ammonia and ethanol aqueous solutions applied to the production of ice-slurries: Prediction and experimental results. *Chem. Eng. Process.* 45. 66-72.
- Ma, Z.W.; Zhang, P.; Wang, R.Z.; Furui, S.; Xi, G.N. **2010**. Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 53. 3745-3757.
- Makino, T.; Yamamoto, T.; Nagata, K.; Sakamoto, H.; Hashimoto, S.; Sugahara, T.; Ohgaki, K. **2010**. Thermodynamic Stabilities of Tetra-n-butyl Ammonium Chloride + H₂, N₂, CH₄, CO₂, or C₂H₆ Semiclathrate Hydrate Systems. *J. Chem. Eng. Data*. 55. 839-841.
- Makogon, Y.F. **1965**. *Gazovaya Promyshlennost*. 5.
- Makogon, Y.F. 1988. Natural Gas Hydrates: The state of Study in the USSR and Perspectives for Its Use. Proceedings of the 3rd Chemical Congress of North America. Toronto, Canada. June 5-10.
- Makogon, Y.F.; Makogon, T.Y.; Holditch, S.A. 1999. Gas Hydrate Formation and Dissociation with Thermodynamic and Kinetic Inhibitors. Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston. SPE Paper 56568.
- Malek, A.; Verney, S. **1991**. Les fluides frigoporteurs et leur champ d'application. *Revue Générale du Froid*. 81. 21-25.
- Mao, W.L.; Mao, H.-k.; Goncharov, A.F.; Struzhkin, V.V.; Guo, Q.; Hu, J.; Shu, J.; Hemley, R.J.; Somayazulu, M.; Zhao, Y. **2002**. Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate. *Science*. 297. 2247-2249.
- Marinhas, S. 2006. Caractérisation thermohydraulique de coulis d'hydrates de gaz en vue d'une application à la réfrigération secondaire. Rapport de thèse. ED Galilée – Univ. Paris 13.
- Marinhas, S.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Petitet, J.-P. **2006**. Modelling of the available latent heat of a CO₂ hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration. *Chem. Eng. Process.* 45. 184-192.
- Marinhas, S.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2007**. Solid fraction modelling for CO₂ and CO₂-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants. *Int. J. Refrig.* 30. 758-766.
- Martinez, M.C.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2008**. Thermodynamic properties of THF + CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications. *AIChE Journal*. 54. 1088-1095.
- Martínez, M.C.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2008**. Thermodynamic properties of THF + CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications. *AIChE J.* 54. 1088-1095.
- Martínez, M.C. 2009. Etude des coulis d'hydrates de gaz en régime transitoire pour la réfrigération secondaire. Rapport de thèse. ED 432 – Mines ParisTech.

- Marum.de 2009. http://www.marum.de/en/General_information_on_Gas_Hydrates.html.
- Matsuo, M.; Funakura, M.; Yoshida, Y.; Akiya, T.; Oowa, M. 1999. Regenerative airconditioning system with natural refrigerant clathrates. Proceedings of the 20th International Congress of Refrigeration, IIR/IIF. Sydney.
- Mayoufi, N. 2010. Caractérisation de coulis d'hydrates contenant du CO₂ appliqué à des systèmes frigorifiques. Rapport de Thèse. ED X. 168.
- Mayoufi, N.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2010**. CO₂ Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies. *J. Chem. Eng. Data*. 55. 1271-1275.
- Mayoufi, N.; Dalmazzone, D.; Delahaye, A.; Clain, P.; Fournaison, L.; Fürst, W. **2011**. Experimental data on phase behavior of simple tetrabutylphosphonium bromide (TBPB) and mixed CO₂ + TBPB semiclathrate hydrates. *J. Chem. Eng. Data*. 56. 2987-2993.
- Mayoufi, N.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Elghoul, L.; Seguatni, A.; Delahaye, A.; Fournaison, L. **2012**. Phase behaviour of tri-*n*-butylmethylammonium chloride hydrates in the presence of carbon dioxide. *J. Therm. Anal. Calorim.* 109. 481-486.
- McMullan, R.K.; Jeffrey, G.A. **1959**. Hydrates of the Tetra *n*-butyl and Tetra *i*-amyl Quaternary Ammonium Salts. *The Journal of Chemical Physics*. 31. 1231-1234.
- Metzner, A.B.; Reed, J.C. **1955**. Correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *AIChE J.* 1. 434-440.
- Meysel, P.; Oellrich, L.; Raj Bishnoi, P.; Clarke, M.A. **2011**. Experimental investigation of incipient equilibrium conditions for the formation of semi-clathrate hydrates from quaternary mixtures of (CO(2) + N(2) + TBAB + H(2)O). *J. Chem. Thermodyn.* 43. 1475-1479.
- Mohammadi, A.H.; Richon, D. **2010**. Phase Equilibria of Semi-Clathrate Hydrates of Tetra-*n*-butylammonium Bromide + Hydrogen Sulfide and Tetra-*n*-butylammonium Bromide + Methane. *J. Chem. Eng. Data*. 55. 982-984.
- Mohammadi, A.H.; Belandria, V.; Richon, D. **2010**. Use of an artificial neural network algorithm to predict hydrate dissociation conditions for hydrogen+water and hydrogen+tetra-*n*-butyl ammonium bromide+water systems. *Chem. Eng. Sci.* 65. 4302-4305.
- Mohammadi, A.H.; Eslamimanesh, A.; Belandria, V.; Richon, D. **2011**. Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrates of CO₂, N₂, CH₄, or H₂ + Tetra-*n*-butylammonium Bromide Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data*. 56. 3855-3865.
- Mohammadi, A.H.; Eslamimanesh, A.; Belandria, V.; Richon, D.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. **2012**. Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of the (CO₂ + N-2 + tetra-*n*-butylammonium bromide) aqueous solution system. *J. Chem. Thermodyn.* 46. 57-61.
- Montréal **1987**. Protocole relatif aux substances qui appauvrissent la couche d'ozone.
- Montréal **2005**. 11ème Conférence des parties à la convention cadre des nations unies sur les changements climatiques (COP11).
- Mori, Y.H.; Mori, T. **1989a**. Formation of Gas Hydrate with CFC Alternative R-134a. *AIChE J.* 35. 1227-1228.
- Mori, Y.H.; Mori, T. **1989b**. Characterization of Gas Hydrate Formation in Direct-Contact Cool Storage Process. *Int. J. Refrig.* 12. 259-265.
- Munck, J.; Skjold-Jorgensen, S.; Rasmussen, P. **1988**. Computations of the formation of gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 43. 2661-2672.
- Nakayama, H. **1987**. Hydrates of organic compounds. XI: Determination of the melting point and hydration numbers of the clathrate-like hydrate of tetrabutylammonium chloride by differential scanning calorimetry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60. 839-843.
- Ng, H.J.; Robinson, D.B. **1985**. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. *Fluid Phase Equilib.* 21. 145-155.
- Ngan, Y.T.; Englezos, P. **1996**. Concentration of Mechanical Pulp Mill Effluents and NaCl Solutions through Propane Hydrate Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35. 1894-1900.
- Nguyen, Q.; Boger, D.V. **1985**. Direct yield stress measurement with the vane method. *Journal of Rheology*. 29. 335-47.
- Niezgoda-Zelasko, B.; Zalewski, W. **2006**. Momentum transfer of ice slurry flows in tubes, experimental investigations. *Int. J. Refrig.* 29. 418-428.
- Njikam, A. 2011-2014. Intensification des échanges thermiques par utilisation des sprays : Application aux systèmes frigorifiques. Thèse. ED 390 – UPMC.

- Nygaard, H.F. 1989. Transportability of hydrates in multi-phase systems. Proceedings of the Multi-phase flow - Proceedings of the 4th international conference. Nice, France. 19-21 juin. 1-14.
- Ogawa, T.; Ito, T.; Watanabe, K.; Tahara, K.-i.; Hiraoka, R.; Ochiai, J.-i.; Ohmura, R.; Mori, Y.H. **2006**. Development of a novel hydrate-based refrigeration system: A preliminary overview. *Appl. Therm. Eng.* 26. 2157-2167.
- Ogoshi, H.; Takao, S. **2004**. Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry. *JFE Technical Report*. 3. 1-5.
- Ohgaki, K.; Takano, K.; Sangawa, K.; Matsubara, H.; Nakano, S. **1996**. Methane Exploitation by Carbon Dioxide From Gas Hydrates - Phase Equilibria for CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System. *Chem. Eng. Japon.* 29 (3). 478-483.
- Oignet, J. 2012-2015. Approche exergétique d'un procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates. Thèse. ED 390 – UPMC.
- Otake, K.; Tsuji, T.; Sato, I.; Akiya, T.; Sako, T.; Hongo, M.U. **2000**. A proposal of a new technique for the density measurement of solids. *Fluid Phase Equilib.* 171. 175-179.
- Oyama, H.; Ebinuma, T.; Shimada, W.; Takeya, S.; Nagao, J.; Uchida, T.; Narita, H. 2002. Viscosity increase before nucleation of CO₂ gas hydrate. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, Japon. 561-564.
- Oyama, H.; Shimada, W.; Ebinuma, T.; Kamata, Y.; Takeya, S.; Uchida, T.; Nagao, J.; Narita, H. **2005**. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. *Fluid Phase Equilib.* 234. 131-135.
- Paricaud, P. **2011**. Modeling the Dissociation Conditions of Salt Hydrates and Gas Semiclathrate Hydrates: Application to Lithium Bromide, Hydrogen Iodide, and Tetra-n-butylammonium Bromide + Carbon Dioxide Systems. *J. Phys. Chem. B*. 115. 288-299.
- Park, K.-n.; Hong, S.Y.; Lee, J.W.; Kang, K.C.; Lee, Y.C.; Ha, M.-G.; Lee, J.D. **2011**. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B³⁺). *Desalination*. 274. 91-96.
- Parker, A. **1942**. Potable water from sea-water. *Nature*. 149. 184-186.
- Parrish, W.R.; Prausnitz, J.M. **1972**. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.* 11. 26-35.
- Pauling, L.; Marsh, R.E. **1952**. The Structure of Chlorine Hydrate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 38. 112-118.
- Peysson, Y.; Maurel, P.; Vilagines, R. 2003. Hydrate transportability in multiphase flow. Proceedings of the 11th Int. Conf. Multiphase. San Remo, Italie. 203-218.
- Peysson, Y.; Duret, E.; Maurel, P.; Vilagines, R. 2004. Stratified and dispersed flow of gas hydrates in offshore production. Proceedings of the Hydrotransport 16th International Conference. 455-469.
- Pinder, K.L. **1964**. Time dependant rheology of the tetrahydrofuran-hydrogen sulphide gas hydrate slurry. *Can. J. Chem. Eng.* 42. 132-138.
- Pronk, P.; Infante Ferreira, C.A.; Witkamp, G.J. **2005**. A dynamic model of Ostwald ripening in ice suspensions. *Journal of Crystal Growth*. 275. e1355-e1361.
- Qi, Y.; Zakin, J.L. **2002**. Chemical and Rheological Characterization of Drag-Reducing Cationic Surfactant Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41. 6326-6336.
- Ricaurte, M.; Torré, J.-P.; Asbai, A.; Broseta, D.; Dicharry, C. **2012**. Experimental data, modeling, and correlation of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing low concentrations of clathrate hydrate promoters: application to CO₂-CH₄ gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51. 3157-3169.
- Ripmeester, J.A.; Ratcliffe, C.I.; Powell, B.M. **1987**. A New Clathrate Hydrate Structure. *Nature*. 325. 135-136.
- Ripmeester, J.A.; Ratcliffe, C.I. **1998**. The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates As Revealed by ¹²⁹Xe and ¹³C NMR Spectroscopy: CO₂ as a Small-Cage Guest. *Energy Fuels*. 12. 197-200.
- Robinson, D.B.; Mehta, B.R. **1971**. Hydrates in the propane-carbon dioxide-water system. *J. Can. Petrol. Technol.* 10. 33.
- Rodionova, T.V.; Manakov, A.Y.; Stenin, Y.G.; Villevald, G.V.; Karpova, T.D. **2008**. The heats of fusion of tetrabutylammonium fluoride ionic clathrate hydrates. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 61. 107-111.
- Rogers, R.; Zhang, G.; Dearman, J.; Woods, C. **2007**. Investigations into surfactant/gas hydrate relationship. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 56. 82-88.

- Rovetto, L.J.; Bowler, K.E.; Stadterman, L.L.; Dec, S.F.; Koh, C.A.; Sloan Jr, E.D. **2007**. Dissociation studies of CH₄-C₂H₆ and CH₄-CO₂ binary gas hydrates. *Fluid Phase Equilib.* 261. 407-413.
- Royon, L. **1998**. Qu'est-ce que le "coulis de glace stabilisée"? *Revue Générale du Froid*. 983. 57-60.
- Sabil, K.M.; Witkamp, G.-J.; Peters, C.J. **2010**. Estimations of enthalpies of dissociation of simple and mixed carbon dioxide hydrates from phase equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 290. 109-114.
- Sakamoto, J.; Hashimoto, S.; Tsuda, T.; Sugahara, T.; Inoue, Y.; Ohgaki, K. **2008**. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on hydrogen+tetra-n-butyl ammonium fluoride semi-clathrate hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 63. 5789-5794.
- Schalbart, P.; Kawaji, M.; Fumoto, K. **2010**. Formation of tetradecane nanoemulsion by low-energy emulsification methods. *Int. J. Refrig.* 33. 1612-1624.
- Seo, Y.-T.; Moudrakovski, I.L.; Ripmeester, J.A.; Lee, J.-w.; Lee, H. **2005**. Efficient Recovery of CO₂ from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels. *Environmental Science & Technology*. 39. 2315-2319.
- Shibutani, S. 2002. PCM-micro capsule slurry thermal storage system for cooling in Narita Airport. Proceedings of the 3rd Experts meeting and Workshop of IEA Annex 17.
- Shimada, W.; Ebinuma, T.; Oyama, H.; Kamata, Y.; Takeya, S.; Uchida, T.; Nagao, J.; Narita, H. **2003**. Separation of gas molecule using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* 42. L129-L131.
- Shimada, W.; Shiro, M.; Kondo, H.; Takeya, S.; Oyama, H.; Ebinuma, T.; Narita, H. **2005**. Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallographica Section C*. 61. o65-o66.
- Shin, K.; Kim, Y.; Strobel, T.A.; Prasad, P.S.R.; Sugahara, T.; Lee, H.; Sloan, E.D.; Sum, A.K.; Koh, C.A. **2009**. Tetra-n-butylammonium Borohydride Semiclathrate: A Hybrid Material for Hydrogen Storage. *J. Phys. Chem. A*. 113. 6415-6418.
- Sinquin, A.; Palermo, T.; Peysson, Y. **2004**. Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 59. 41-57.
- Skelland, A.H.P. 1966. *Non-newtonian flow and heat transfer*. John Wiley & sons Inc. John Wiley & sons Inc. New York.
- Skovborg, P.; Rasmussen, P. **1994**. Comments on: Hydrate Dissociation Enthalpy and Guest Size. *Fluid Phase Equilib.* 96. 223-231.
- Sloan, E.D.; Fleyfel, F. **1992**. Hydrate Dissociation Enthalpy and Guest Size. *Fluid Phase Equilib.* 76. 123-140.
- Sloan, E.D. 1998. *Clathrate hydrates of natural gases*. Marcel Dekker Inc. 2nd Edition. New York.
- Sloan, E.D. 2000. Hydrate- Plug Remediation. Proceedings of the SPE Monograph Hydrate Engineering. 39-58.
- Sloan, E.D. **2005**. A changing hydrate paradigm--from apprehension to avoidance to risk management. *Fluid Phase Equilib.* 228-229. 67-74.
- Sloan, E.D.; Koh, C.A. 2007. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC Press. 3rd Edition. New York.
- Stamatiou, E.; Fournaison, L.; Guilpart, J. 2005. A microscopic study of the ice slurry crystal growth process. Proceedings of the Sixth Workshop on ice slurries of the IIR. Yverdon-les-Bains, Switzerland. June 15-17. 22-33.
- Steffe, J.F. 1992. *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press. 2. East Lansing, MI, USA.
- Stokes, J.R.; Telford, J.H.; Williamson, A.M. **2005**. The flowability of ice suspensions. *Journal of Rheology*. 49. 139-148.
- Strobel, T.A.; Koh, C.A.; Sloan, E.D. **2007**. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials. *Fluid Phase Equilib.* 261. 382-389.
- SUGAR **2008**. Submarine Gas Hydrate - Prospection, Exploitation and Transport.
- Suginaka, T.; Sakamoto, H.; Iino, K.; Takeya, S.; Nakajima, M.; Ohmura, R. **2012**. Thermodynamic properties of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylphosphonium bromide. *Fluid Phase Equilib.* 317. 25-28.
- Sum, A.K.; Buruss, R.C.; Sloan, E.D.J. **1997**. Measurement of clathrate hydrates via Raman Spectrometry. *J. Phys. Chem. B*. 101. 7371-7377.
- Sum, A.K.; Koh, C.A.; Sloan, E.D. **2009**. Clathrate hydrates: From laboratory science to engineering practice. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48. 7457-7465.
- Sun, Q.; Guo, X.; Liu, A.; Liu, B.; Huo, Y.; Chen, G. **2011**. Experimental Study on the Separation of CH₄ and N₂ via Hydrate Formation in TBAB Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50. 2284-2288.

- Sun, Z.-G.; Sun, L. **2010**. Equilibrium Conditions of Semi-Clathrate Hydrate Dissociation for Methane + Tetra-n-butyl Ammonium Bromide. *J. Chem. Eng. Data*. 55. 3538-3541.
- Sun, Z.G.; Fan, S.S.; Shi, L.; Guo, Y.K.; Guo, K.H. **2001**. Equilibrium Conditions Hydrate Dissociation for a Ternary Mixture of Methane, Ethane, and Propane in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol and Electrolytes. *J. Chem. Eng. Data*. 46. 927-929.
- Takahashi, M.; Iwasaki, T.; Katoh, Y.; Uchida, K. 2005. Experimental Research On Mixed Gas Hydrate Pellet Production And Dissociation. Proceedings of the Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway.
- Takao, S.; Ogoshi, H.; Matsumoto, S. **2001**. New air conditioning systems using hydrate slurry. *NKK Technical Report*. 174. 6-11.
- Takao, S.; Ogoshi, H.; Matsumoto, S. 2002. Air conditioning and thermal storage systems using clathrate hydrate slurry. USA. United States Patent Application Publication n° US:2002/083720 A1.
- Takao, S.; Ogoshi, H.; Matsumoto, S.; Furumoto, N. 2005. Apparatus for producing hydrate slurry. USA. United States Patent Application Publication n° US:2005/0163681 A1.
- Takaoki, T.; Hirai, K.; Kanda, H. **2005**. Study Of Natural Gas Hydrate (NGH) Carriers; Mitsui Engineering & shipbuilding Co., Ltd., Tokyo-Japan; . *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway*.
- Talaghat, M.R.; Esmaeilzadeh, F.; Fathikaljahi, J. **2009**. Experimental and theoretical investigation of simple gas hydrate formation with or without presence of kinetic inhibitors in a flow mini-loop apparatus. *Fluid Phase Equilib*. 279. 28-40.
- Tam, S.S.; Stanton, M.E.; Ghose, S.; Deppe, G.; Spencer, D.F.; Currier, R.P.; Young, J.S.; Anderson, G.K.; Le, L.A.; Devlin, D.J. 2001. A High Pressure Process for Carbon Dioxide Separation for IGCC Plants. Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration. Washington, DC.
- Tanaka, H.; Nakatsuka, T.; Koga, K. **2004**. On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: Double occupancy of cages. *J. Chem. Phys*. 121. 5488-5493.
- Tanasawa, I.; Takao, S. 2002. Low-Temperature Storage Using Clathrate Hydrate Slurries of Tetra-n-butylammonium Bromide: Thermophysical Properties and Morphology of Clathrate Hydrate Crystals. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, Japan. May 19-23. pp 963-967.
- Taylor, C.E.; Link, D.D.; English, N. **2007**. Methane hydrate research at NETL: Research to make methane production from hydrates a reality. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 56. 186-191.
- Thomas, D.G. **1965**. Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. *Journal of Colloid Science*. 20. 267-277.
- Tréhu, A.; Holland, M.; Dickens, G.R.; Torres, M.E.; Collett, T.S.; Goldberg, D.; Riedel, M.; Schultheiss, P. **2006**. Gas hydrates in marine sediments: Lessons from scientific ocean drilling. *Oceanography*. 19. 124-142.
- Tremeac, B.; Meunier, F. **2009**. Life cycle analysis of 4.5 MW and 250 W wind turbines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13. 2104-2110.
- Tse, J.S.; McKinnon, W.R.; Marchi, M. **1987**. Thermal Expansion of Structure I Ethylene Oxide Hydrate. *Journal of Physical Chemistry*. 91. 4188-4193.
- Turian, R.M.; Yuan, T.-F. **1977**. Flow of slurries in pipelines. *AIChE J*. 23. 232-243.
- Uchida, T.; Takagi, A.; Kawabata, J.; Mae, S.; Hondoh, T. **1995**. Raman spectroscopic analyses of the growth process of CO₂ hydrates. *Energy Conv. Manag.* 36. 547-550.
- Uchida, T.; Takagi, A.; Mae, S.; Kawabata, J. **1997**. Dissolution mechanisms of CO₂ molecules in water containing CO₂ hydrates. *Energy Conv. Manag.* 38. S307-S312.
- Uchida, T. **1998**. Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. *Waste Management*. 17. 343-352.
- Uchida, T.; Takeya, S.; Ebinuma, T.; Narita, H. **2001a**. Replacing Methane with CO₂ in Clathrate Hydrate: Observations Using Raman Spectroscopy. In *Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 523-527.
- Uchida, T.; Ebinuma, T.; Takeya, S.; Nagao, J.; Narita, H. **2001b**. Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media. *J. Phys. Chem. B*. 106. 820-826.
- Udachin, K.A.; Ratcliffe, C.I.; Ripmeester, J.A. **2001**. Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. *J. Phys. Chem. B*. 105. 4200-4204.
- Unruh, C.H.; Katz, D.L. **1949**. *Trans AIME*. 186. 83.

- van der Waals, J.H.; Platteeuw, J.C. **1959**. Clathrate Solution. *Adv. Chem. Phys.* 2. 1-57.
- Vlahakis, J.G.; Chen, H.-S.; Suwandi, M.S.; Barduhn, A.J. 1972. The growth rate of ice crystals: properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates. U. S. Department of the interior. Research and development report. 830.
- Wang, W.; Fan, S.; Liang, D.; Yang, X. **2008**. Experimental study on flow characters of CH₃CCl₂F hydrate slurry. *Int. J. Refrig.* 31. 371-378.
- Wang, W.; Carter, B.O.; Bray, C.L.; Steiner, A.; Bacsá, J.; Jones, J.T.A.; Cropper, C.; Khimyak, Y.Z.; Adams, D.J.; Cooper, A.I. **2009**. Reversible Methane Storage in a Polymer-Supported Semi-Clathrate Hydrate at Ambient Temperature and Pressure. *Chem. Mater.* 21. 3810-3815.
- Weast, R.C.; Astle, M.J.; Beyer, W.H. 1987. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. 67th edition. Boca Raton, Florida.
- Webb, E.B.; Rensing, P.J.; Koh, C.A.; Sloan, E.D.; Sum, A.K.; Liberatore, M.W. **2012**. High-Pressure Rheology of Hydrate Slurries Formed from Water-in-Oil Emulsions. *Energy Fuels*. 26. 3504-3509.
- Wenji, S.; Rui, X.; Chong, H.; Shihui, H.; Kaijun, D.; Ziping, F. **2009**. Experimental investigation on TBAB clathrate hydrate slurry flows in a horizontal tube: Forced convective heat transfer behaviors. *Int. J. Refrig.* 32. 1801-1807.
- Xiao, R.; Wu, S.; Tang, L.; Huang, C.; Feng, Z. 2006. Experimental investigation of pressure-drop of clathrate hydrate slurry (CHS) flow of tetra butyl ammonium bromide (TBAB) in straight pipe. Proceedings of the Proceedings of 10th International Conference on Thermal Energy Storage. New Jersey, USA.
- Xu, H.; Yang, R.; Zhang, Y.P.; Huang, Z.; Lin, J.; Wang, X. **2005**. Thermal physical properties and key influence factors of phase change emulsion. *Chin. Sci. Bull.* 50. 88-93.
- Yang, S.O.; Yang, I.M.; Lee, C.S. **2000**. Measurement and Prediction of Phase Equilibria for Water + CO₂ in Hydrate Forming Conditions. *Fluid Phase Equilib.* 175. 75-89.
- Yoon, J.H.; Yamamoto, Y.; Komai, T.; Haneda, H. **2003**. Rigorous Approach to the Prediction of the Heat of Dissociation of Gas Hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. 1111-1114.
- Youbi-Idrissi, M. **2006**. L'ACV : un outil d'aide à l'évaluation de l'impact environnemental des systèmes frigorifiques. *Revue Générale du Froid et du Conditionnement d'Air*. 60-67.
- Youssef, Z. 2012. Characterization of gas hydrate slurries in emulsion. Irstea. Rapport de Post-doctorat.
- Youssef, Z.; Delahaye, A.; Huang, L.; Trinquet, F.; Fournaison, L.; Pollerberg, C.; Doetsch, C. **2013**. State of the art on phase change material slurries. *Energy Conv. Manag.* 65. 120-132.
- Zalba, B.; Marin, J.M.; Cabeza, L.F.; Mehling, H. **2003**. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications. *Appl. Therm. Eng.* 23. 251-283.
- Zhang, P.; Ma, Z.W.; Wang, R.Z. **2010**. An overview of phase change material slurries: MPCs and CHS. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14. 598-614.
- Zhong, D.-L.; Ye, Y.; Yang, C. **2011**. Equilibrium Conditions for Semiclathrate Hydrates Formed in the CH₄ + N₂ + O₂ + Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Systems. *J. Chem. Eng. Data*. 56. 2899-2903.