



HAL
open science

Etude multi-échelles de la formation de coulis frigoporteurs diphasiques pour la réfrigération secondaire

Nada Chami

► **To cite this version:**

Nada Chami. Etude multi-échelles de la formation de coulis frigoporteurs diphasiques pour la réfrigération secondaire. Génie des procédés. Institut Polytechnique de Paris, 2022. Français. NNT : 2022IP-PAE014 . tel-04329711

HAL Id: tel-04329711

<https://theses.hal.science/tel-04329711>

Submitted on 7 Dec 2023

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.

Étude multi-échelle de la formation de coulis frigoporteurs diphasiques pour la réfrigération secondaire

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à École nationale supérieure de techniques avancées

École doctorale n°626
École Doctorale de l'Institut Polytechnique de Paris (ED IP Paris)
Spécialité de doctorat : Génie des procédés et énergétique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 16/12/2022 par

Nada Chami

Composition du Jury :

Laurent ROYON Professeur, Université Paris Cité (IUT Paris)	Président
Bertrand CHAZALLON Professeur, Université de Lille (PhLAM)	Rapporteur
Sébastien TEYCHENE Maître de conférences, INP Toulouse (LGC)	Rapporteur
Didier DALMAZZONE Professeur, ENSTA IP Paris (UCP)	Directeur de thèse
Laurence FOURNAISON Directrice de recherche, INRAE Paris Saclay (FRISE)	Invité
Anthony DELAHAYE Directeur de recherche, INRAE Paris Saclay (FRISE)	Invité

Remerciements

Préparer une thèse est loin d'être un long fleuve tranquille. Ce chemin est semé d'embûches mais aussi de fous rires et de bons moments. Pour réaliser ce travail, il est nécessaire d'être entouré par ses amis, sa famille, ses collègues, ses encadrants... J'ai eu la chance d'être bien accompagnée et je souhaite leur adresser mes sincères remerciements.

En premier lieu, je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse M. Didier DALMAZZONE et Mme. Laurence FOURNAISON pour m'avoir accueilli dans leurs équipes, m'avoir encadré et m'avoir conseillé tout au long de ces trois années de thèse. Ils m'ont apporté leur soutien scientifique.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrant et directeur unité FRISE INRAE, M. Anthony DELAHAYE qui m'a accompagné et m'a apporté le soutien nécessaire et beaucoup de conseils pour mener à bien ce travail. Je remercie également mon Co-encadrant M. Pascal CLAIN, qui m'a apporté le soutien durant ma thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury de ma soutenance. Je remercie M. Laurent ROYON d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également M. Bertrand CHAZALLON et M. Sébastien TEYCHENE d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon jury de thèse.

Je remercie évidemment toute l'équipe FRISE pour m'avoir accueilli depuis le début de mon stage jusqu'à la fin de ma thèse et avoir su préserver une bonne ambiance de travail pendant toutes ces années.

Un grand remerciement au directeur de l'unité UCP à l'ENSTA Paris, M. Laurent CATOIRE pour son accueil et sa bienveillance et aussi pour son aide tout au long de cette thèse dans mes démarches administratives.

Je remercie également le personnel administratif et particulièrement, Sylvie du côté FRISE et Annie du côté ENSTA qui m'ont accompagnée dans mes besoins administratifs. Merci pour nos nombreux échanges et pour votre patience.

De nombreuses personnes m'ont accompagnée tout au long de cette thèse. Je remercie l'ensemble des chercheurs que j'ai pu côtoyer dans le cadre de mes travaux, au détour d'un couloir ou de la cafète ! Je remercie Sylvie, Evelyne, Graciela, Steven, ...

Je tiens à remercier tout particulièrement les techniciens. Sans eux les travaux présentés n'auraient pas pu être réalisés. Ma boucle serait restée endommager, les hydrates n'auraient pas été formés et sans ordinateur, il aurait été difficile d'exploiter mes résultats ! Un grand remerciement à toute l'équipe technique. Alain, Sébastien, Elyamin, Seydina et pour leur disponibilité, leur bonne humeur et leur efficacité.

J'adresse également mes remerciements aux doctorants et postdocs avec qui j'ai passé de bons moments : Walid, Thanathep, Dihia, Soumia, Moussa, Julie, Amira, Yasmine, Emmanuel, Ghizlane...

Quelques personnes sont devenues au fil du temps de véritables amis... Jordan, Ahmad. Merci pour votre soutien indéfectible, je vous remercie de m'avoir écouté parler pendant des heures sans arrêts et d'avoir supporté ma mauvaise humeur pendant mes moments difficiles et d'avoir partagé avec moi les moments de joies et surtout toutes ces sorties et le voyage que nous avons passés ensemble.

A mes amis, Siham, Saida et Meriem, et Oumaima je vous remercie pour votre soutien et votre amitié constante, les voyages passés et futurs, les soirées passées et futures, et particulièrement pour le tour des restaurants à Paris...Je remercie particulièrement mes amis Mostafa, Safae, Idriss, qui sont toujours auprès de moi après toutes ces années. Vous êtes de très grands soutiens dans ma vie de tous les jours.

Je terminerai mes remerciements par les meilleurs. A ma famille, qui a de loin, pu vivre ma thèse avec moi. Merci à ma maman, mon père, mes deux frères, de m'avoir soutenue dans mes choix et d'être là pour moi depuis le début du chemin. Sans vous rien n'aurait été possible.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	3
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX	10
NOMENCLATURE	11
INTRODUCTION GENERALE	16
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	20
1. LA REFRIGERATION	20
1.1 Réfrigération primaire	20
1.2 Réfrigération secondaire.....	22
1.3 Les fluides frigoporteurs.....	22
2. LES CLATHRATES HYDRATES.....	24
2.1 Généralités	24
2.2 Structures des hydrates	24
2.3 Molécule invitée.....	26
2.4 Détermination de l'équilibre thermodynamique des hydrates	28
3. LA THERMODYNAMIQUE DES HYDRATES DE GAZ	314
3.1 Caractérisation de l'équilibre thermodynamique des hydrates de CO ₂	31
3.2 Influence des promoteurs sur l'équilibre thermodynamique des hydrates de CO ₂	32
3.3 Le cyclopentane : promoteur thermodynamique pour la formation des hydrates de CO ₂	36
4. LA RHEOLOGIQUE DES HYDRATES DE CP ET HYDRATES MIXTES CP + CO ₂	38
4.1 Classification des fluides	39
4.2 Le principe du viscosimètre capillaire.....	41
4.3 Revue sur la rhéologie des coulis d'hydrates.....	43
5. LE TRANSFERT THERMIQUE DES HYDRATES DE GAZ	46
5.1 Introduction	46
5.2 État de l'art sur les études thermiques avec les coulis d'hydrates	48
6. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	52
CHAPITRE II : ETUDE THERMODINAMIQUE DES HYDRATES DE CO₂ EN PRESENCE DE CYCLOPENTANE COMME PROMOTEUR A LA FORMATION	54
1. PRINCIPE DE L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE	54
2. MATERIELS ET METHODES	57
2.1 Matériels.....	57

2.2	Dispositif expérimental	58
2.3	Protocole expérimental	59
3.	LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES HYDRATES MIXTES DE CP + CO ₂	61
3.1	Étude de l'équilibre thermodynamique des hydrates mixtes de CP + CO ₂	62
3.2	L'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO ₂	64
3.3	La quantité de CO ₂ incluse dans la formation des hydrates mixtes	67
3.4	Capacité calorifique massique des hydrates mixtes de CP + CO ₂	69
4.	CONCLUSION DU CHAPITRE	74
CHAPITRE III : ÉTUDE RHEOLOGIQUE DES COULIS D'HYDRATES DE CYCLOPENTANE ET D'HYDRATES MIXTES DE CP + CO₂		76
1.	INTRODUCTION	76
2.	MATERIELS ET METHODES	76
2.1	Matériaux	76
2.2	Dispositif expérimental	76
2.3	Protocole expérimental	77
3.	CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES COULIS D'HYDRATES DE CP ET D'HYDRATES MIXTES DE CP + CO ₂	80
3.1	Détermination des propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates	81
3.2	L'effet de la concentration de cyclopentane sur la viscosité des hydrates	85
3.3	L'impact du temps sur le comportement rhéologique des hydrates mixtes de CP + CO ₂	89
4.	CONCLUSION DU CHAPITRE	96
CHAPITRE IV : ETUDE ENERGETIQUE ET THERMIQUE DU COULIS D'HYDRATES... 98		
1.	OBJECTIF DE L'ETUDE ENERGETIQUE ET THERMIQUE DU COULIS D'HYDRATES DE CYCLOPENTANE	98
2.	MATERIELS ET METHODES	99
2.1	Matériels	99
2.2	Montage expérimental	99
2.3	Protocole expérimental de la formation des hydrates de cyclopentane	102
3.	ÉTUDE ENERGETIQUE POUR LA DETERMINATION DE LA FRACTION EXPERIMENTALE DU COULIS D'HYDRATES	103
3.1	Calcul de l'énergie de formation du coulis	104
3.2	Estimation expérimentale de la fraction d'hydrates	108
4.	ÉTUDE THERMIQUE DU COULIS D'HYDRATES DE CYCLOPENTANE	109
4.1	La méthode de détermination des coefficients d'échanges et des paramètres caractéristiques	

4.2	Validation de la méthode de mesure thermique sur l'eau.....	111
4.3	Détermination des coefficients d'échanges thermiques des hydrates de cyclopentane	115
4.4	Comparaison des coefficients d'échanges avec les résultats de la littérature	118
5.	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	120
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	122
	REFERENCES	126
	ANNEXE.....	136

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Système de réfrigération primaire.....	21
Figure 2: Système de réfrigération secondaire	22
Figure 3 : Les différentes structures des hydrates (Sloan et al., 1998).....	25
Figure 4 : Occupation des cages de l'hydrate par des molécules de CP (Martinez de Baños, 2015).....	26
Figure 5 : Structure en fonction du diamètre de la molécule (Sloan Jr and Koh, 2007).....	28
Figure 6: Diagramme d'équilibre des hydrates de CO ₂	32
Figure 7 : Schéma explicatif de l'effet des promoteurs thermodynamiques.....	34
Figure 8 : Diagramme d'équilibre des hydrates de CO ₂ en présence de promoteurs.....	35
Figure 9 : Diagramme d'équilibre des hydrates de cyclopentane	36
Figure 10 : Différents comportements des fluides	40
Figure 11 : Représentation du principe d'un viscosimètre capillaire	42
Figure 12 : Le principe de conditionnement d'air.....	48
Figure 13 : La variation des coefficients d'échanges thermiques en fonction de la position du tube ...	50
Figure 14: thermogramme type d'un pic de formation	55
Figure 15: Détermination de l'enthalpie de dissociation d'un échantillon	57
Figure 16 : Le schéma expérimental de la DSC	59
Figure 17 : Cycle thermique à 0.25 MPa.....	61
Figure 18 : Thermogramme type d'un essai de détermination de point d'équilibre	62
Figure 19 : le diagramme d'équilibre (p - T) des hydrates mixtes de CP + CO ₂	64
Figure 20 : Diagramme de phase p - T à partir de l'équation de Clausius Clapeyron.....	65
Figure 21 : La variation de l'enthalpie de dissociation en fonction de la pression de l'équilibre	66
Figure 22 : la variation du nombre d'hydratation d'hydrates de CP + CO ₂	69
Figure 23 : Thermogramme d'un pic de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO ₂	71
Figure 24 : la variation de la capacité calorifique massique des hydrates mixtes CP + CO ₂	73
Figure 25: La boucle dynamique de circulation	77
Figure 26: Évolution des pertes de charge pour différents débits d'écoulement	79
Figure 27: visualisation du système directement après formation d'hydrate et 16h après.....	79
Figure 28: Variation des pertes de charge pour différents débits d'écoulement pour l'eau à 4 °C	81
Figure 29: Détermination de l'indice de comportement n pour l'eau à 4°C.....	82
Figure 30: Évolution de l'indice de comportement pour des concentrations en cyclopentane	84
Figure 31: Évolution de l'indice de consistance pour des concentrations en cyclopentane.....	84
Figure 32: Comparaison des données expérimentales et modélisées des hydrates de CP.....	86
Figure 33: Comparaison des données expérimentales et modélisées des hydrates mixtes.....	86
Figure 34: Comparaison des données expérimentales et modélisées de la viscosité des hydrates	87
Figure 35: Comparaison des données de la viscosité des hydrates mixtes de CP + CO ₂	88
Figure 36: La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.....	89
Figure 37: Évolution de l'indice de comportement en fonction de la concentration en cyclopentane ...	90
Figure 38: Variation de la viscosité apparente en fonction du temps de cisaillement.....	91
Figure 39: Variation du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds modifié.....	92
Figure 40: La variation du débit en fonction de la perte de charge des hydrates mixtes CP+CO ₂	93
Figure 41: La variation de la viscosité expérimentale en fonction de la vitesse de cisaillement	94
Figure 42: Photographie de l'émulsion CP + EAU CO ₂	95
Figure 43: Dispositif expérimental	101
Figure 44: schéma de position des thermocouples sur le tube chauffant.....	102
Figure 45: Évolution de la fraction d'hydrate en fonction de la concentration de cyclopentane)	104
Figure 46: Évolution de la température dans la boucle et l'échangeur lors de la formation	105
Figure 47 : Evolution des puissances échangées par l'eau glycolée et le coulis.....	106
Figure 48 : Evolution des températures de paroi pour plusieurs débits d'écoulement du coulis	112
Figure 49 : Evolution de la température dans les parois du tube pour l'eau.....	113
Figure 50 : Évolution des coefficients d'échanges pour l'eau.....	114
Figure 51 : Comparaison des nombres de Nusselt pour l'eau avec les corrélations de la littérature ...	115
Figure 52 : Evolution de la température dans les parois du tube pour le coulis d'hydrates à 7wt%	116

Figure 53 : Evolution des coefficients d'échanges pour un coulis d'hydrate à 7wt%.....	117
Figure 54 : Comparaison des nombres de Nusselt avec les corrélations de la littérature.....	117
Figure 55 : Coefficients d'échanges pour plusieurs concentrations en cyclopentane à $Re = 1500$	118
Figure 56: Coefficients d'échanges pour deux types de coulis	119

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Enthalpie de dissociation des hydrates de CP.....	37
Tableau 2: Effet du cyclopentane sur les hydrates de CO ₂ (littérature).....	38
Tableau 3: Études rhéologiques réalisées sur les coulis d'hydrates simples et mixtes	44
Tableau 4: Les coefficients d'échanges de différents types de coulis d'hydrates	49
Tableau 5 : Données sur le cyclopentane et le dioxyde de carbone	58
Tableau 6 : Les températures de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO ₂	63
Tableau 7 : Composition de l'hydrate mixte de CP + CO ₂	68
Tableau 8 : Composition à l'équilibre du système	69
Tableau 9 : La capacité calorifique massique de l'hydrate mixte de CP + CO ₂	71
Tableau 10 : La capacité calorifique des composants formant les hydrates	72
Tableau 11 : La capacité calorifique des hydrates mixtes de CP + CO ₂	72
Tableau 12 : Les valeurs de viscosité pour les hydrates de cyclopentane	88
Tableau 13: Les conditions de pression et température dans la boucle.....	105
Tableau 14 : Les fractions du coulis d'hydrates estimées.....	108

Nomenclature

Alphabet latin

a	Nombre moyen de molécules de CO ₂ présentes par cage	-
b	Nombre moyen de molécules d'eau nécessaires pour former une cage	-
C	Constante de Langmuir	-
c _p	Chaleur spécifique	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
D	Diamètre	[m]
e	Epaisseur	[m]
f	Facteur de friction	-
h _f	Flux de chaleur	W.m ⁻²
H	Coefficient d'échange convectif	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
Δh	Enthalpie spécifique	[J.kg ⁻¹]
k	Indice de consistance	[Pa.s]
L	Longueur	[m]
l	Longueur d'une maille	[m]
M	Masse molaire	[g.mol ⁻¹]
\dot{m}	Débit massique	[kg.s ⁻¹]
m	Masse	[kg]
n	Indice de comportement	-
n	Quantité de matière	[mol]
n _h	Nombre d'hydratation	[mol.mol ⁻¹]
P	Pression	[bar] ou [Pa]
P	Périmètre	[m]
\dot{Q}	Puissance	[W]
Q	Energie	[J]
Q	Débit volumique	[m ³ .s ⁻¹]
r	Rayon	[m]
R	Constante des gaz parfait	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R _{th}	Résistance thermique	[K.W ⁻¹]
S	Surface	[m ²]
T	Température	[K] ou [°C]
t	Temps	[s]
u	Vitesse	m.s ⁻¹
V	Volume	[m ³]
wt	Fraction massique	-
x	Position axiale	[m]
Z	Facteur de compressibilité	-

Alphabet grec

$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	[s ⁻¹]
ΔH	Enthalpie de formation	[J.kg ⁻¹]
ΔP	Variation de pression	[bar] ou [Pa]
ΔT	Variation de température	[K] ou [°C]
Δt	Pas de temps	[s]
η	Rendement	-
λ	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
μ	Viscosité dynamique	[Pa.s ⁻¹]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
σ	Solubilité	[mol.mol ⁻¹]
τ	Contrainte de cisaillement	[Pa]
τ_0	Contrainte de cisaillement minimale à la paroi	[Pa]
ϕ	Fraction volumique	-
Φ	Flux de chaleur	[W.m ⁻²]
μ_w	Potentiel chimique	[J.mol ⁻¹]

Indice et exposant

a	Ambiant	i	Initial
Accu	Accumulée	int	Intérieur
app	Apparente	iso	Isolant
C	Coulis	lat	Latent
c	Chaud	L	Liquide
w	Water	MR	Metzner-Reed
p	Paroi	m	Masse
cu	Cuve	r	Référence
s	Sortie	th	Thermique
diss	Dissociation	min	Minimal
e	Echantillon		
ext	Extérieur		
f	Fusion		
fin	Final		
F	Fluide		
g	Gaz		
GL	Gaz liquide		
GF	Groupe froid		
H	Hydrate		

Abréviations

FFD	Fluide frigoporteur diphasique
HC	Hydrocarbure
MCP	Matériau à Changement de Phase
PCM	Phase Change Material
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
TBAB	Tétra -n-Butyl Amonium Bromide
TBPB	Tétra -n-Butyl Phosphonium Bromide
CP	Cyclopentane
THF	Tétrahydrofurane
DSC	Differential scanning calorimetry
TBANO ₃	Nitrate de tétra-n-butylammonium
CPH	Hydrate de cyclopentane
HP	Haute pression

Nombres adimensionnels

Re	Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho u D}{\mu}$
Re _{MR}	Nombre de Reynolds de Metzner-Reed	$Re_{MR} = \frac{D^n u^{2-n} \rho_H}{k \left(\frac{1+3n}{4n} \right)^n 8^{n-1}}$
Pr	Nombre de Prandtl	$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$
Nu	Nombre de Nusselt	$Nu_0 = \frac{h D}{\lambda}$
Gz	Nombre de Graetz	$Gz = \frac{\pi Pe D}{4x}$

INTRODUCTION GENERALE

Les hydrates de gaz sont des composés solides dont la structure est proche de celle de la glace. Ils peuvent se former naturellement dans certaines conditions de pression et de température au sein d'un mélange eau/ gaz où les molécules d'eau se lient entre elles par liaison hydrogène pour former un réseau cristallin.

Historiquement, les hydrates de gaz ont surtout été considérés comme une menace pour les opérations de transport du pétrole et du gaz en raison du risque de blocages qu'ils peuvent provoquer (Hammerschmidt, 1934). En conséquence, les recherches sur les hydrates de gaz et les hydrates en général étaient dédiées principalement à la prévention de la formation des hydrates et l'étude d'écoulement. Ce n'est que relativement récemment, que les hydrates de gaz ont commencé à être envisagés pour différentes applications comme la récupération d'énergie, le stockage du CO₂, la séparation des gaz et la réfrigération. C'est sur cette dernière application que porte cette étude.

Cela fait plus de quatre-vingts ans que Jacob Perkins (Hertzmann, 2016) a breveté le cycle de compression de vapeur, qui utilise le fluide frigorigène pour transporter la chaleur via un système de réfrigération. Jusqu'à aujourd'hui, nous utilisons le même cycle thermodynamique, mais en raison des objectifs ambitieux du développement durable les réfrigérants à fort impact environnemental ont été remplacés au profit de solutions plus vertueuses. Le développement technologique a permis de trouver des alternatives à la production du froid classique par réfrigération primaire, dont le problème principal est lié au taux de fuite (le taux de fuite de réfrigérant annuel moyen de ces systèmes est de 10% et peut atteindre 30% dans des applications spécifiques comme la climatisation automobile). Cette alternative consiste à confiner la machine frigorifique, puis à transporter le froid depuis la salle des machines jusqu'à son lieu d'utilisation par l'intermédiaire d'un fluide frigoporteur qui, contrairement aux fluides

frigorigènes utilisés (CFC, HCFC...) (WITTSTRUCK et al., 1961), est neutre vis-à-vis de l'environnement. Néanmoins, ce système de réfrigération secondaire génère des pertes exergetiques dans le système en raison de l'utilisation d'un circuit supplémentaire (échangeur et pompe).

C'est dans ce contexte que le développement des fluides frigoporteurs diphasiques (FFD) permet de proposer des alternatives plus performantes car ils présentent une forte capacité énergétique pour le stockage et le transport de froid. Ce travail s'intéressera à l'étude des coulis d'hydrates de CO₂ comme fluide frigoporteur diphasique pour des applications en réfrigération secondaire. Néanmoins, l'utilisation de ce type d'hydrates peut être freiné par les problèmes liés à la thermodynamique. En effet, les hydrates de CO₂ pur se forment à des pressions relativement élevées qui dépassent 10 bar et des températures inférieures à 10 °C et l'amélioration de ces conditions de formation devient un enjeu fondamental. L'utilisation d'additifs thermodynamiques promoteurs permet la diminution de la pression de formation des hydrates de CO₂ pour une température donnée. A cette fin, le cyclopentane (CP) est utilisé comme promoteur organique dans le cadre de cette étude pour plusieurs raisons :

- Le cyclopentane forme des hydrates stables à des températures positives et à pression atmosphérique.
- Le cyclopentane est un additif très stabilisant qui nécessite peu de gaz pour rendre l'hydrate stable.
- Le cyclopentane est un hydrocarbure qui présente un avantage au point de vue écologique comparé à d'autres types d'additif (ODP = 0, GWP = 3).

L'objectif principal de cette thèse est de mettre en œuvre les coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ comme un fluide frigoporteur en réfrigération secondaire. La première étape vise à caractériser les différentes propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CP + CO₂. La deuxième étape consiste à caractériser les écoulements de ces coulis d'hydrates. Enfin, une

caractérisation thermique des hydrates mixtes de CP + CO₂ est proposée afin de compléter l'étude. Ces trois sous-objectifs structurent le présent manuscrit et sont précédés d'un chapitre bibliographique. Le présent mémoire de thèse comporte ainsi quatre chapitres : une étude bibliographique ; une étude thermodynamique ; une étude rhéologique ; une étude thermique.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre bibliographique est constitué de cinq sections. Une première section s'intéresse à la réfrigération avec un focus particulier sur la réfrigération secondaire et les fluides frigoporteurs diphasiques. Une deuxième section présente les hydrates en général et certaines de leurs propriétés fondamentales. La troisième section s'intéresse en particulier aux propriétés thermodynamiques de différents hydrates simples et mixtes contenant du CO₂. La quatrième section traite des propriétés rhéologiques de coulis d'hydrates. Enfin, une dernière section est dédiée aux caractérisations thermiques de différents coulis d'hydrates.

1. La réfrigération

L'agence internationale de l'énergie prévoit que la production du froid pour la climatisation contribuera à hauteur de 40 % à la demande totale d'électricité dans les climats chauds d'ici 2050 (IEAE Efficiency, 2018). Cette production du froid a par ailleurs un impact important sur l'environnement en raison de l'utilisation des fluides frigorigènes qui possèdent un fort pouvoir à effet de serre. Afin de résoudre le problème de l'appauvrissement de la couche d'ozone causé par les émissions de gaz à effet de serre et en réponse au protocole de Montréal (1987), plusieurs réfrigérants utilisés dans l'industrie de la réfrigération particulièrement les HydroChloroFluorocarbures (HCFC) et ChloroFluoroCarbures (CFC) ont en effet été remplacés par des HydroFluoroCarbures (HFC) qui ne présentent pas d'effet néfaste sur la couche d'ozone, mais qui possèdent un GWP (Global Warning Potentiel) élevé. Les fluides à fort GWP sont règlementés par le protocole (Kyoto, 1997) et plus récemment par l'accord de (Kigali, 2017) qui réclament l'utilisation des réfrigérants alternatifs destinés à remplacer les réfrigérants HFC. De nombreux pays se sont alors engagés à prendre des mesures pour réduire l'utilisation de ces réfrigérants et les remplacer par des réfrigérants à faible GPW comme l'ammoniac et les hydrocarbures qui font l'objet d'une attention particulière grâce à leurs propriétés thermo-physiques similaires à celles des hydrocarbures halogénés souvent utilisés en industrie (Corberán et al., 2008; Palm, 2008). Ces nouveaux réfrigérants présentent des faibles GWP, mais peuvent présenter également des caractéristiques inappropriés (inflammabilité, toxicité, la corrosion potentielle des métaux...). Une façon de limiter ces difficultés est d'utiliser ces réfrigérants en faible quantité associés à un système de boucle secondaire (supplémentaire).

1.1 Réfrigération primaire

La réfrigération primaire est caractérisée par un fonctionnement classique de quatre composants : le compresseur, détendeur, condenseur et évaporateur, dans lesquels circule un fluide frigorigène permettant la production du froid (*Figure 1*). Il s'agit d'un système direct et efficace qui permet de réaliser des transferts thermiques pour extraire de la chaleur d'une source « froide » vers une source « chaude ».

L'évaporateur extrait la chaleur de la source froide (contribuant ainsi à y maintenir une basse température ; par exemple dans l'enceinte d'un réfrigérateur) grâce à l'évaporation endothermique du fluide frigorigène. Puis le fluide à l'état de vapeur est comprimé via le compresseur. Il est ensuite condensé à plus haute pression mais aussi et surtout à plus haute température dans le condenseur situé dans une ambiance plus chaude (source chaude ; par exemple l'arrière d'un réfrigérateur à température ambiante), ce qui permet de libérer vers l'ambiance la chaleur lors de la condensation exothermique du frigorigène. La quatrième et dernière étape consiste à détendre le frigorigène à l'état liquide issu du condenseur, afin d'abaisser sa pression mais aussi sa température, pour un nouveau cycle vers l'évaporateur. Ce type de système primaire est le plus classique et le plus répandu dans le monde. Il existe toutefois des variantes, avec différents circuits et composants, mais ces systèmes utilisent toujours des fluides frigorigènes avec des cycles thermodynamiques similaires.

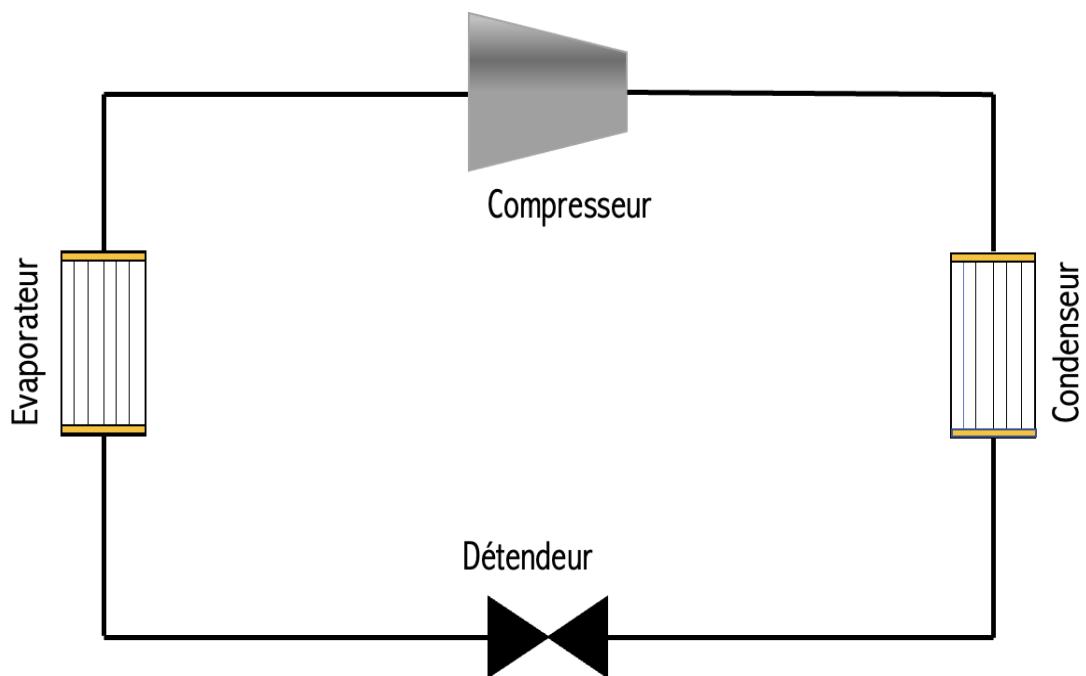


Figure 1: Système de réfrigération primaire

Néanmoins, pour les systèmes industriels de fortes puissances, cela nécessite l'utilisation d'une grande quantité de fluides frigorigènes, qui peuvent présenter de fort GWP et être néfastes pour l'environnement. Ainsi, la réduction de la charge des réfrigérants est un objectif environnemental fort. Tout système efficace fonctionnant avec une charge minimale permet de diminuer l'impact environnemental du procédé. L'utilisation d'une technique de distribution du froid indirecte, telle que la réfrigération secondaire est une alternative prometteuse.

1.2 Réfrigération secondaire

La réfrigération secondaire est une méthode développée pour limiter l'utilisation des fluides frigorigènes. C'est un système indirect dans lequel le froid est produit dans un circuit primaire, puis transmis à un circuit secondaire par l'intermédiaire de l'évaporateur et transporté vers le lieu d'utilisation via un fluide secondaire appelé frigoporteur. Ce système permet de confiner la production de froid dans la salle des machines et ainsi diminuer jusqu'à un facteur 10 la quantité de fluide frigorigène contenue dans le système. Ces systèmes sont couramment rencontrés dans la climatisation, où l'eau glacée est le fluide secondaire. Le système de réfrigération secondaire nécessite l'utilisation de pompes de circulation pour entraîner le fluide jusqu'au lieu d'utilisation en plus d'un échangeur de chaleur additionnel. Ces deux éléments génèrent des pertes exergétiques supplémentaires par rapport au système direct (*Figure 2*).

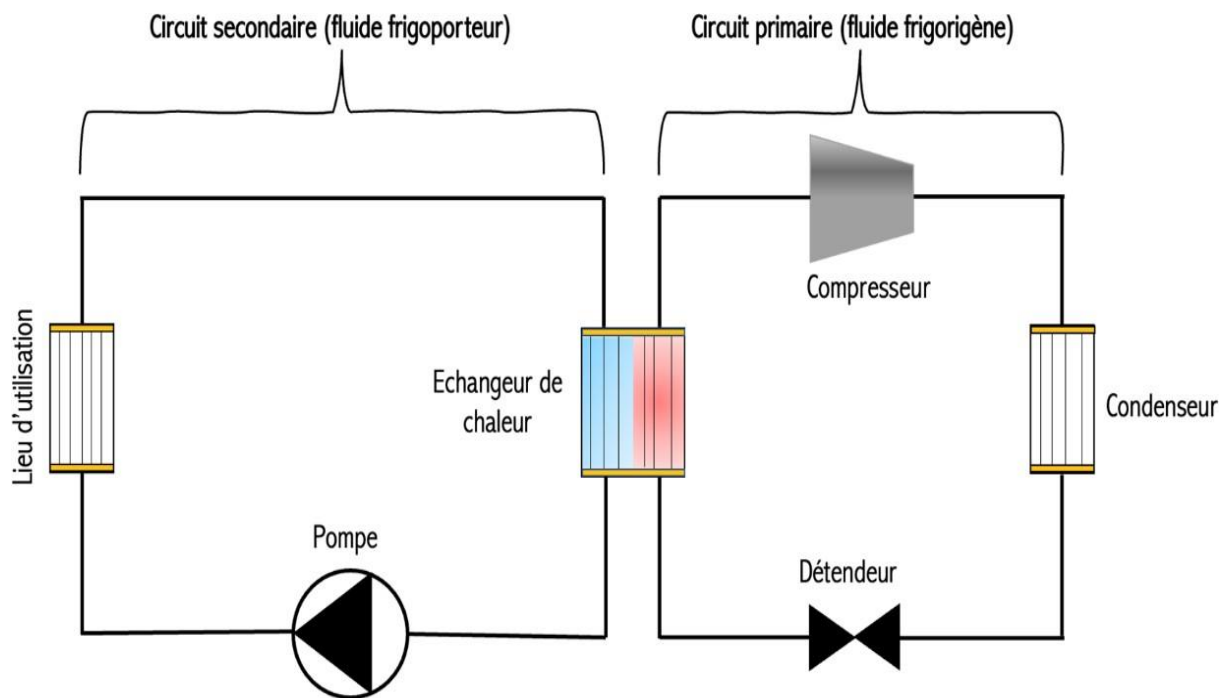


Figure 2: Système de réfrigération secondaire

1.3 Les fluides frigoporteurs

Les fluides frigoporteurs assurent le transport du froid du lieu de production vers le lieu d'utilisation. Afin de remplir cet objectif, le fluide frigoporteur doit avoir une densité énergétique élevée, une viscosité faible qui favorise la bonne circulation et minimise les pertes par frottement, une bonne conductivité thermique et une grande capacité à restituer l'énergie emmagasinée (Cabeza et al., 2002; Ure, 2003). Deux grandes familles de fluides frigoporteurs sont distinguées : fluides frigoporteurs monophasique et fluides frigoporteurs diphasiques.

1.3.1 *Les fluides frigopORTEURS monophasiques*

Les fluides frigopORTEURS monophasiques sont des liquides incongelables dans leur domaine de température d'application. Ils échangent de la chaleur avec le milieu à refroidir sous forme de chaleur sensible, c'est-à-dire par variation de la température du fluide.

Les fluides frigopORTEURS monophasiques peuvent être divisés en deux catégories, les solutions aqueuses et les solutions non aqueuses (Ubaldo, 1998; Ure, 2003). Il s'agit généralement de saumures comme le mono-éthylène glycol et propylène glycol pour les solutions aqueuses et de mélange d'hydrocarbures pour les solutions non aqueuses.

Les fluides frigopORTEURS monophasiques ont l'avantage d'être simple d'utilisation, mais en raison de leur faible densité énergétique (chaleur sensible), ils entraînent une faible efficacité globale du système et nécessitent un débit volumique important ainsi que des canalisations à diamètre élevé pour assurer un échange thermique suffisant.

1.3.2 *Les fluides frigopORTEURS diphasiques*

Les fluides frigopORTEURS diphasiques (FFD) ont la particularité d'être constitué de deux phases : une phase liquide et selon le cas une phase solide ou une phase vapeur. Ils permettent le refroidissement par chaleur sensible et également par chaleur latente (changement de phase solide-liquide ou liquide-vapeur). Deux sortes de fluides frigopORTEURS diphasiques sont alors distinguées : Les fluides frigopORTEURS diphasiques liquide-vapeur et fluides frigopORTEURS diphasiques liquide-solide.

L'un des fluides frigopORTEURS diphasiques les plus utilisés à l'échelle industrielle est le coulis de glace (Bellas and Tassou, 2005). Il est constitué de particules de glace en suspension dans un liquide de transport. La glace possède une enthalpie de fusion de 333 kJ/ kg. En comparaison avec la chaleur sensible de l'eau (4.18 kJ/ kg/ K) qui s'échaufferait de 1 °C, la capacité thermique par chaleur latente de la glace est 80 fois plus importante ; si on considère un coulis avec une fraction de glace comprise entre 20 et 30%, le froid disponible dans un coulis reste 20 à 25 fois supérieur à celui d'un liquide qui s'échaufferait de 1 °C. Dans la pratique, les fluides monophasiques s'échauffent d'environ 5 °C, ce qui permet de conclure qu'un coulis de glace contient environ 4 à 5 fois plus d'énergie qu'un fluide monophasique dans des conditions réalistes d'utilisation.

Les coulis de glace sont formés par des échangeurs de chaleur spécifiques mettant en œuvre un brossage ou un raclage. Cette génération de coulis de glace se fait par des équipements mécaniques coûteux et consommateurs d'énergie, ce qui limite l'efficacité énergétique du système (Bel and Lallemand, 1999). Plus récemment, des études ont été menées sur les coulis d'hydrates de gaz comme des fluides frigopORTEURS diphasiques (Delahaye et al., 2011; Jinggui et al., 2003; Oignet et al., 2017a; Wang et al., 2014). Ces fluides présentent l'avantage d'être produits de façon non mécanique et présentent une densité énergétique par unité de volume pouvant être supérieure aux coulis de glace.

La valeur énergétique des hydrates de gaz est comparable et voire supérieure à celle de la glace (l'enthalpie de fusion des hydrates de CO₂ ~ 500 kJ/ kg) (Fournaison et al., 2004) ce qui rend

l'utilisation des hydrates prometteuse pour des applications de stockage et de transport du froid. En effet, les hydrates de gaz ont été identifiés comme de potentiels matériaux de changement de phases (MCP) par rapport aux MCP usuels pour la climatisation et la réfrigération secondaire (Kim et al., 2017; Mayoufi et al., 2010; Wang et al., 2020).

2. Les clathrates hydrates

2.1 Généralités

Les clathrates hydrates sont des composés cristallins, semblables à la glace, formés de molécules d'eau, dites molécules hôtes, liées entre elles par liaison hydrogène. La structure cristalline aqueuse forme des cages (ou cavités) où sont emprisonnées des molécules dites invitées, des gaz, des liquides volatils ou d'autres petites molécules qui permettent de stabiliser les cavités. Il s'agit d'un hydrate simple lorsqu'un seul type de molécule occupe les différentes cavités et d'un hydrate mixte quand les cages sont occupées par deux types de molécules au moins. Les premières études intensives sur les clathrates de gaz ont concerné le domaine pétrolier et en particulier en raison de leur présence dans les pipelines où ils posent de graves problèmes d'écoulement.

2.2 Structures des hydrates

Deux types de structures sont couramment rencontrés, une structure cubique de type I et une structure cubique de type II. Les deux types de structure I et II peuvent se former en présence d'une seule molécule invitée. Un troisième type de structure qui peut également être rencontré est la structure hexagonale de type H. Contrairement aux deux autres structures, la structure H est stable en présence à la fois de grandes et de plus petites molécules (*Figure 3*).

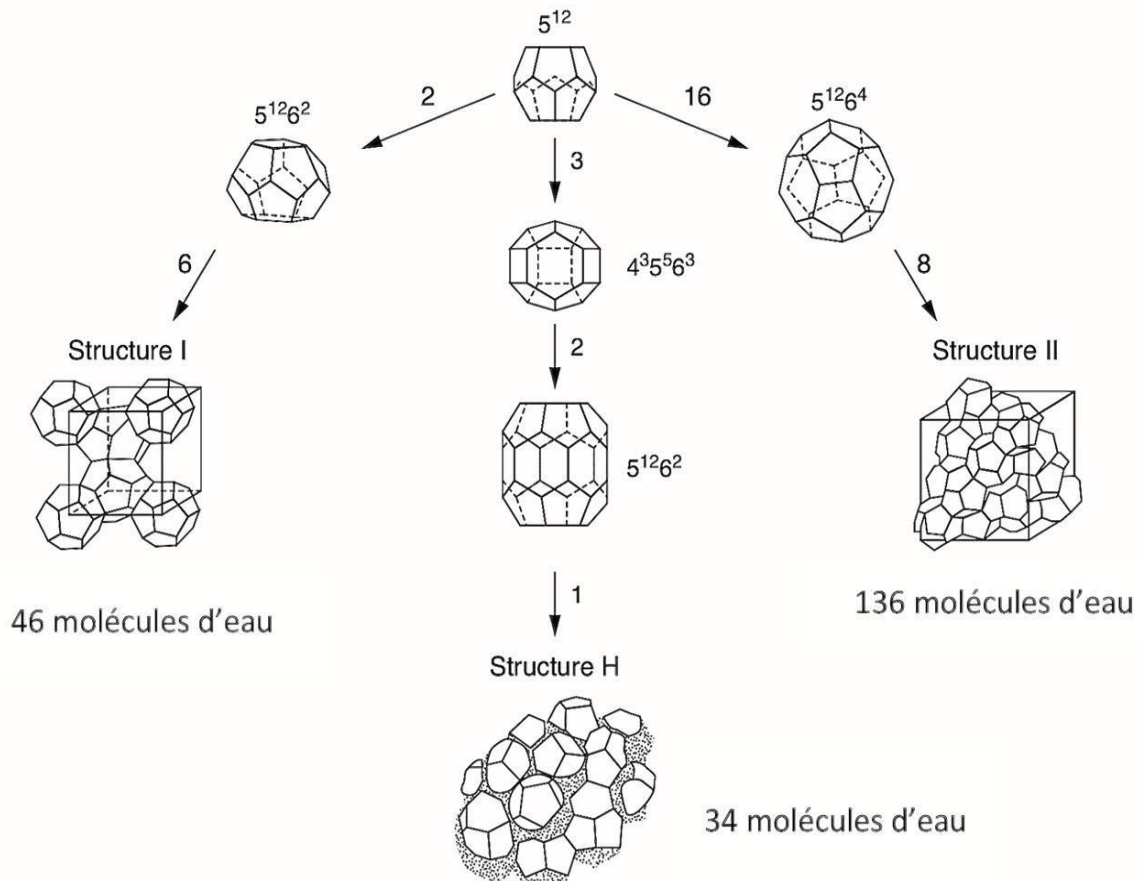


Figure 3 : Les différentes structures des hydrates (Sloan et al., 1998)

A partir de la composition d'hydrate, il est possible de calculer le rapport molécules d'eau / molécules invitées dans une maille élémentaire. Ce rapport est appelé nombre d'hydratation :

$$n_h = \frac{\text{le nombre de molécules d'eau}}{\text{le nombre de molécules invitées}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Ce rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de molécules invitées donne une limite inférieure au nombre d'hydratation qui correspond au cas idéal où toutes les cavités seraient occupées. A partir du nombre d'hydratation, il est possible de caractériser certaines propriétés telles que la quantité d'hydrates formés dans le système, la masse molaire et la masse volumique.

Ces différentes grandeurs souvent utilisées pour caractériser les hydrates sont données ci-dessous :

- **La masse volumique** : la structure particulière des hydrates rend la mesure expérimentale de la masse volumique difficile en raison des conditions de pression et de température nécessaires pour les maintenir stables (Giavarini and Hester, 2011). Cependant, la masse volumique des hydrates peut être déterminée à partir de la densité en utilisant la taille du réseau cristallin et la concentration des molécules invitées :

$$\rho_{hydrate} \left(\frac{kg}{m^3} \right) = \frac{M_{eau} + M_{invitee}}{V_{hydrate} * N_A} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec M_{eau} , $M_{invitee}$ les masses molaires de l'eau et des molécules invitées respectivement, N_A le nombre d'Avogadro, $V_{hydrate}$ le volume d'une cellule d'hydrate unitaire.

- **Fraction solide massique** : la fraction solide massique ou concentration massique en phase solide wt_s , est définie comme le volume occupé par les particules solides m_s sur la masse totale du système $m_s + m_{liq}$

$$wt_s = \frac{m_s}{m_s + m_{liq}} = 1 - wt_{liq} \quad (\text{Eq. 3})$$

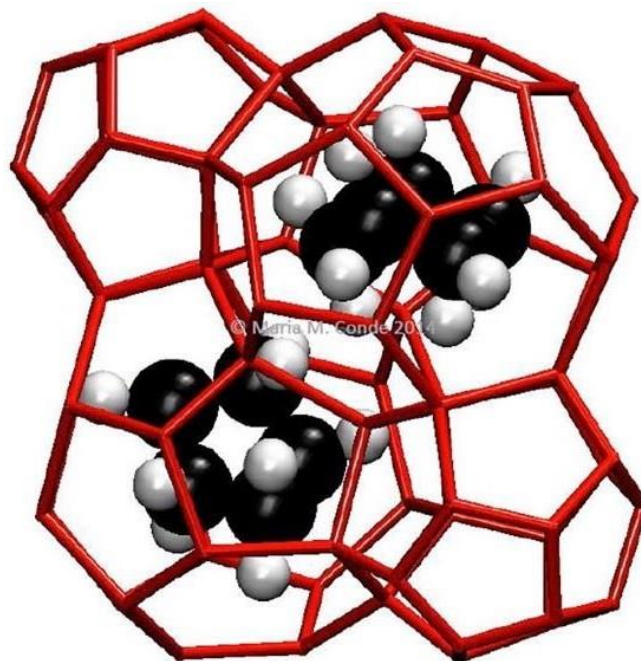


Figure 4 : Occupation des grandes cages $5^{12}6^4$ de l'hydrate par des molécules de CP (Martinez de Baños, 2015)

2.3 Molécule invitée

Selon Sloan Jr et al. (2007), les molécules invitées peuvent être classées à partir de la combinaison de deux critères de choix : la nature physico-chimique de la molécule invitée (Von Stackelberg, 1956) et la taille de la molécule qui est directement liée au nombre d'hydratation. Pour le premier critère, la nature physico chimique de la molécule invitée, McMullan et al. (1967) ont proposé une répartition sous quatre groupes :

- Composant hydrophobe
- Gaz acide soluble dans l'eau
- Composant polaire soluble dans l'eau
- Sel d'alkyl ammonium ternaire ou quaternaire soluble dans l'eau

Pour le deuxième critère géométrique, (Davidson, 1971) a suggéré une méthode pour prédire si une molécule est apte à stabiliser une cavité, basée sur le calcul du rapport entre le diamètre moyen de la molécule invitée et le diamètre moyen de la cavité sans compter le diamètre de la molécule d'eau. Ce rapport diamètre de la molécule invitée/cavité noté par ζ doit avoir une valeur comprise entre 0,76 et 1. Si le rapport est inférieur à 0,76, les forces moléculaires attractives ne contribueront pas suffisamment à la stabilité de la cavité. Si le rapport est supérieur à 1, la molécule hôte ne sera pas capable de s'insérer dans la cavité sans la déformer .

(Sloan Jr et al., 2007) ont souligné quatre points qui relient la taille des hydrates et la taille de chaque cavité :

- Sous une pression normale (moins de 30 MPa vers 260 – 290 K), pour un diamètre inférieur à 3.5 Å, les molécules sont considérées trop petites pour stabiliser n'importe quelle cavité et pour un diamètre supérieur à 7.5 Å, la molécule est trop grande pour rentrer et se stabiliser dans n'importe quelle cavité pour former des hydrates de type SI et SII (*Figure 3*).
- Les molécules ayant un diamètre entre 6 et 7 Å peuvent stabiliser uniquement les grandes cavités de la structure II (5¹²6⁴) (*Figure 4*).
- Chaque molécule qui stabilise les petites cavités d'une structure est capable aussi de stabiliser les grandes cavités de la même structure.
- Les petites molécules (argon, krypton, nitrogène et oxygène) forment plus rapidement les hydrates SII que les hydrates SI à cause de leur diamètre moléculaire (*Figure 5*).

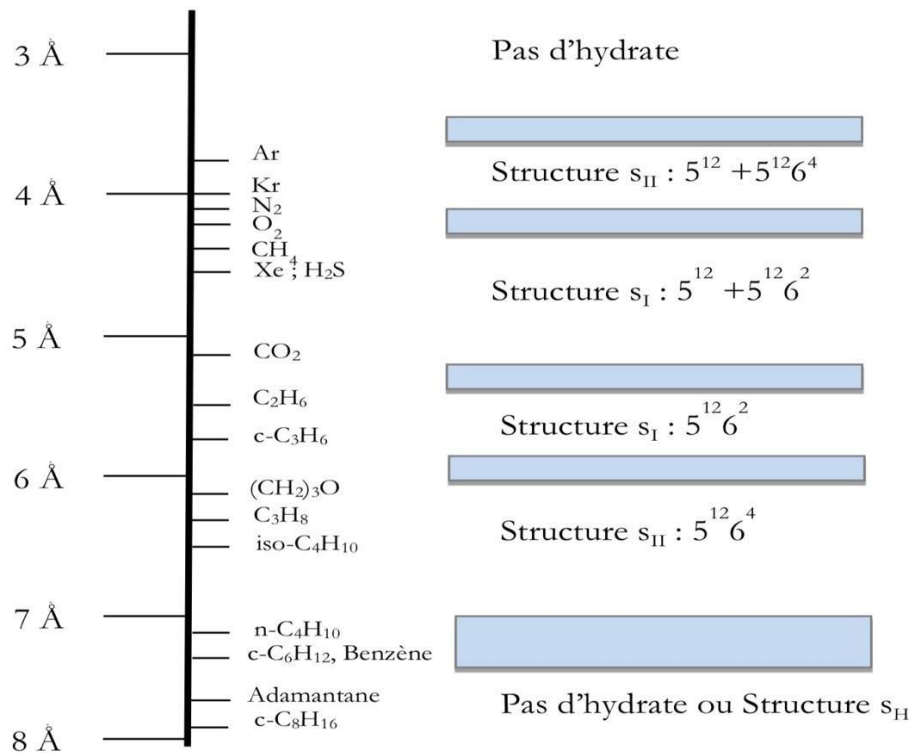


Figure 5 : Structure en fonction du diamètre de la molécule (Sloan Jr and Koh, 2007)

2.4 Détermination de l'équilibre thermodynamique des hydrates

La détermination des propriétés des clathrates hydrates est souvent difficile et nécessite de nombreuses mesures expérimentales par diffractométrie par rayons X, spectroscopie Raman ou résonance magnétique nucléaire. De même, la détermination de toutes les données d'équilibre des hydrates, afin d'établir un diagramme de phase complet, est très fastidieuse d'où le recours à la modélisation de l'équilibre thermodynamique des hydrates. Cette modélisation permet l'estimation de la pression, la température et la composition de l'hydrate à l'équilibre.

La théorie de l'équilibre thermodynamique peut être générée à partir des propriétés microscopiques, la connaissance de remplissage des cages et la distribution des particules invitées. Le modèle initial a été développé par Barrer and Stuart (1957), avec une méthode améliorée par (Waals and Platteeuw, 1958), qui sont considérés comme les fondateurs de la méthode. Pour développer cette méthode, il est nécessaire de faire quatre hypothèses fondamentales :

- Chaque cavité peut contenir au maximum une molécule invitée.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules invitées dans les différentes cavités, les molécules de gaz n'interagissent qu'avec les molécules d'eau les plus proches et non pas avec une autre molécule invitée.
- La contribution des molécules hôtes à l'énergie libre est indépendante de l'occupation de la cavité. Cela veut dire que les molécules de gaz ne déforment pas les cavités.

- Aucun effet quantique n'est nécessaire, les méthodes statistiques classiques sont valables.

A partir de ces hypothèses, les données d'équilibre thermodynamique des hydrates peuvent décrire les différents paramètres du système et les relier aux différentes grandeurs telles que la température, le volume et le potentiel chimique (Thiam, 2008).

Dans le cas des hydrates, l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide et dans la phase hydrate se traduit par un équilibre thermodynamique. Waals and Platteeuw (1958) a introduit un état de référence, c'est-à-dire la phase hypothétique β qui correspond à l'hydrate libre permettant de décrire l'égalité entre la différence des potentiels chimiques (la différence entre l'eau dans l'hydrate et l'eau dans la phase d'état β et la différence des potentiels chimique entre l'eau dans la phase liquide et l'eau dans la phase d'état β).

Selon Ballard (2002), pour calculer l'équilibre thermodynamique d'un système fermé, trois conditions fondamentales doivent être remplies :

- La température d'équilibre est définie pour toutes les phases.
- La pression d'équilibre est définie pour toutes les phases.
- L'égalité des différences de potentiels chimiques d'un composant dans chaque phase s'écrit :

$$\Delta\mu_w^{H-\beta} = \Delta\mu_w^{L-\beta} \quad (\text{Eq. 4})$$

D'une part, la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate, μ_w^H , et le réseau hydrate non occupé μ_w^β est décrite par :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = -RT \sum_{m=1}^2 P_m \ln(1 - \sum_{j=1}^{nc} \theta_{mj}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec, P_m le nombre de cavités occupées par la molécule d'eau dans l'hydrate qui est égal à 1/23 et 3/23 pour une structure de type I et 2/17, 1/17 pour la structure de type II. θ_{mj} est le taux d'occupation des cavités de type m par les molécules invitées de type j et qui est défini par :

$$\theta_{m,j} = \frac{C_{mj} f_j(T,p,x_j)}{1 + \sum_{j=1}^{nc} C_{mj} f_j(T,p,x_j)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Où f_j indique la fugacité de l'hydrate de type j et C_{mj} est la constante de Langmuir qui décrit les interactions entre les molécules invitées de type j et les molécules d'eau dans la cavité d'hydrate de type m. Le C_{mj} peut-être exprimé par la relation :

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{r^{m-a}} \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{Eq. 7})$$

Où r_m est le rayon de la cavité de type m, k est la constante de Boltzmann, et $w(r)$ est la fonction de potentiel de la cellule sphérique. Le paramètre r est la distance par rapport aux centres de cavités. (Eq. 7) a été réduite par (Parrish and Prausnitz, 1972) ce qui a donné :

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} V_{mj} \exp \frac{\varepsilon_{mj}}{kT} \quad (\text{Eq. 8})$$

Où : ε_{mj} est l'énergie caractéristique de la molécule invitée j dans la cage m. V_{mj} est le volume non occupé par la molécule invitée j dans la cage m et qui a été déduit par :

$$V_{mj} = \frac{V_{mj}^{\circ}}{f_{mj}(P)} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec

$$f_{mj} = 1 + A_{mj}\Delta + B_{mj}\Delta^2 + \exp(D_{mj} + E_{mj}\Delta + F_{mj}\Delta^2 + G_{mj}\Delta^3) \quad (\text{Eq. 10})$$

Et

$$\Delta = \frac{P}{P_{c,w}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Où V_{mj}° est le maximum du volume non occupé, P est la pression réduite dans le système et $P_{c,w}$ est la pression critique de l'eau (Huron and Vidal, 1979)

D'autre part, pour exprimer la différence du potentiel chimique de l'eau entre la phase de référence (liquide dans ce cas) et la phase d'hydrates vide β , $\Delta\mu_w^{L-\beta}$ l'équation suivante est développée :

$$\frac{\Delta\mu_w^{L-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{\circ}}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{L-\beta}}{RT^2} dt + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^L}{RT} dP - \ln a_w \quad (\text{Eq. 12})$$

- La valeur de $\Delta v_w^{L-\beta}$ est un paramètre qui a été mesuré avec un diffractomètre à rayon X par Stackelberg and Müller (1951). C'est un paramètre qui dépend de la structure d'hydrate formé.
- La valeur de $\Delta h_w^{L-\beta}$ est obtenue par l'utilisation de la relation thermodynamique classique :

$$\Delta h_w^{L-P} = \Delta h_w^{L-P} + \int_{T_0}^T \Delta c_w^{L-P} dT \quad (\text{Eq. 13})$$

- Et pour l'activité de l'eau ($a_w = x_w \gamma_w$), la valeur est calculée par la méthode NRTL (Chen et al., 1982).

Cette méthode d'estimation d'équilibre a été proposée par plusieurs auteurs (Herri et al., 2011). A partir de ces résultats théoriques, les conditions thermodynamiques des hydrates peuvent être représentées par des courbes appelées « diagrammes de phases ».

3. La thermodynamique des hydrates de gaz

Les aspects microscopiques discutés dans la [section 2.4](#) ont fourni une base pour une première description théorique globale de l'équilibre thermodynamique et un aperçu fondamental des équilibres de phase des systèmes formant les hydrates afin de comprendre au mieux les diagrammes de phase des hydrates. Les diagrammes de phases des hydrates de gaz de CO₂, les hydrates de cyclopentane et les hydrates mixtes de CP + CO₂ sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.1 Caractérisation de l'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂

A partir d'un diagramme de phase, la stabilité des hydrates de gaz et les phases existantes en équilibre dans le système sont déterminées. Le diagramme de phase indique les conditions de température et de pression auxquelles les hydrates de gaz peuvent se former. La [Figure 6](#) présente un diagramme de phase typique des hydrates de CO₂. (Deaton and Frost, 1948) ont été les premiers à caractériser l'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂ dans un système ternaire composé d'une phase liquide L_w (eau liquide), d'une phase gazeuse G (gaz), d'une phase hydrate (H) et/ou une phase de gaz liquéfié L_{GL, CO₂}. (Larson, 1955) a continué l'étude d'équilibre thermodynamique par identification des points d'équilibre dans trois systèmes ternaires différents : L_w-H-L_{GL, CO₂}, L_w-H-G et I-H-G. Les données d'équilibres thermodynamiques des hydrates de CO₂ ont été enrichies par d'autres points d'équilibres à différentes valeurs de pressions et de températures à partir d'autres travaux de recherches (Chen et al., 2009; Herri et al., 2011; Jarrahan and Nakhaee, 2019; Khan et al., 2017; Kyung et al., 2014; Nagashima et al., 2016; Nema et al., 2017; Pahlavanzadeh et al., 2019). La [Figure 6](#) récapitule l'ensemble des points d'équilibre des hydrates de CO₂ obtenus dans la littérature. La [Figure 6](#) présente également les deux points quadruple Q₁ (273.1 K, 1.256 MPa) et Q₂ (283 K, 4,499 MPa) qui se forment par intersection entre deux systèmes et dans lesquels quatre phases coexistent respectivement L_w, I, H, G dans des conditions de pression et de température modérées, et L_w, H, G, L_{GL, CO₂} dans des conditions de pression et de température élevées.

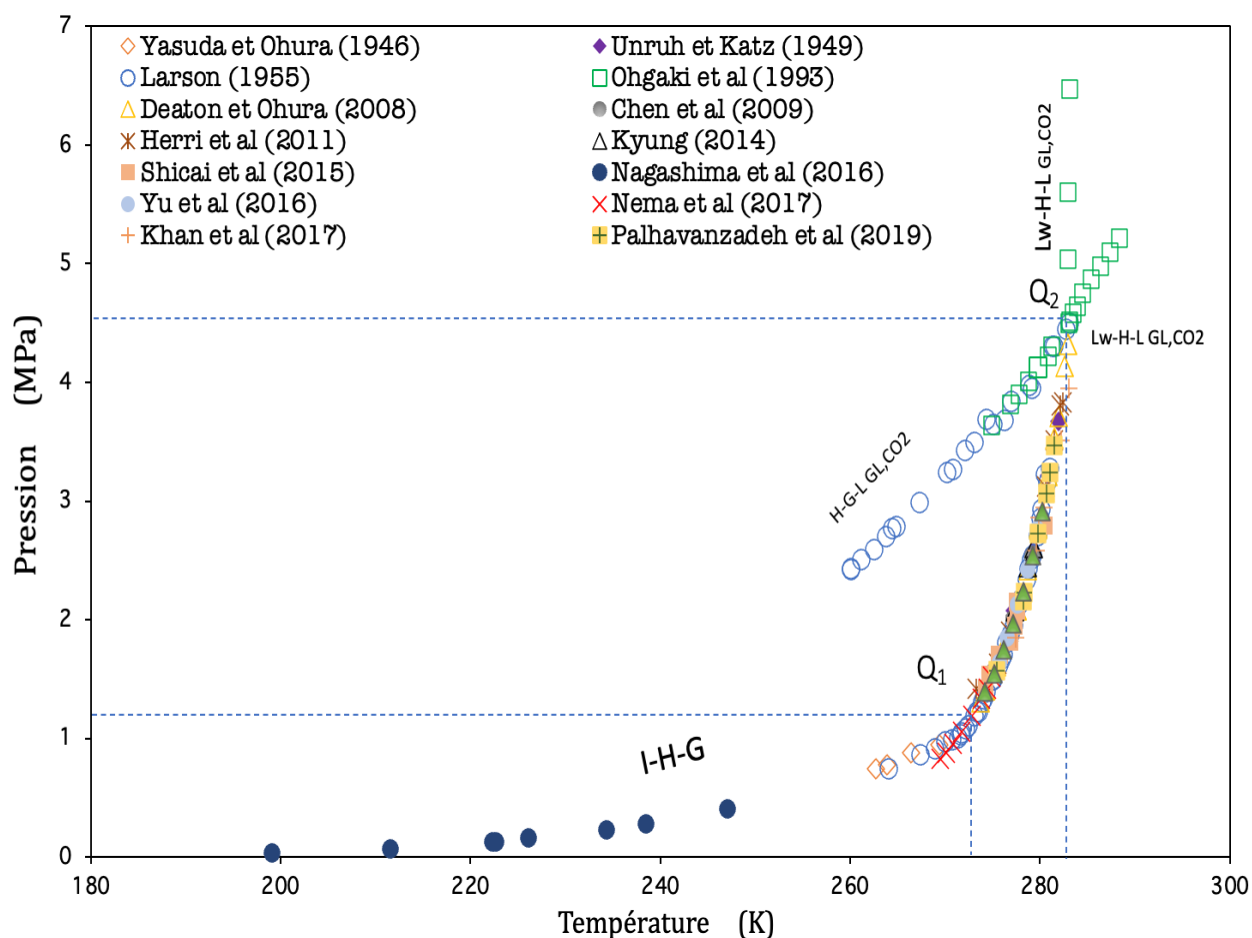


Figure 6: Diagramme d'équilibre des hydrates de CO₂

Les données d'équilibre des hydrates de CO₂ sont globalement cohérentes entre les auteurs. Toutefois, un léger décalage entre quelques points d'équilibre pour différents auteurs à basses pressions est observé. Ce décalage peut être lié à plusieurs paramètres clés, tels que le protocole expérimental, l'appareillage et son degré de précision, le rapport surface-volume du dispositif et la présence d'impuretés.

Les hydrates de CO₂ sont étudiés pour diverses applications (le captage du CO₂, stockage, conditionnement d'air, réfrigération secondaire...). Dans le cadre de cette thèse, l'application des hydrates de CO₂ concerne le domaine de la réfrigération secondaire. Pour des raisons liées à la sécurité et au coût énergétique, la formation des hydrates de CO₂ nécessite des conditions spécifiques de température et surtout de pression ce qui demande l'ajustement des conditions d'équilibre, en utilisant par exemple des « additifs » thermodynamiques.

3.2 Influence des promoteurs sur l'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂

Plusieurs types d'additifs utilisés avec les hydrates de gaz sont habituellement mentionnés dans la littérature : les promoteurs d'hydrates thermodynamiques, les promoteurs d'hydrates cinétiques et les

antiagglomérants. Les promoteurs d'hydrates thermodynamiques déplacent la courbe d'équilibre des hydrates vers des conditions plus favorables (c'est-à-dire des pressions plus faibles et des températures plus élevées), tandis que les promoteurs d'hydrates cinétiques réduisent le temps d'induction de la formation d'hydrates, augmentent le taux de croissance et sans modification de la thermodynamique de l'hydrate (York and Firoozabadi, 2008). Et finalement, les antiagglomérants, qui sont des surfactants souvent utilisés à des faibles concentration (0.3 à 0.5% massique) pour faciliter l'écoulement des hydrates.

Les premiers travaux de recherche sur les additifs appliqués aux hydrates visaient à empêcher la formation d'hydrates dans les conduites de transport du pétrole et gaz. Plus récemment, de nouvelles applications ont amené à définir des promoteurs favorisant la formation d'hydrates pour des utilisations dans divers domaines comme la réfrigération secondaire, le stockage et le captage de gaz...

Dans le cadre de notre étude, l'une des difficultés liées à l'utilisation des hydrates de CO₂ est sa pression de formation élevée ; l'utilisation des promoteurs de formation dits « thermodynamiques » est alors nécessaire pour déplacer la courbe d'équilibre vers des pressions d'équilibre plus favorables.

Les promoteurs de formation « thermodynamiques » d'hydrate de gaz les plus étudiés peuvent être classés sous deux catégories distinctes : les promoteurs solubles dans l'eau et les promoteurs insolubles dans l'eau. Les promoteurs solubles dans l'eau sont également de deux types, ceux qui ne participent pas à la structure aqueuse des hydrates, comme le tétrahydrofurane (THF), et ceux qui s'insèrent dans la structure aqueuse, comme le bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB) (Mayoufi et al., 2010; Sakamoto et al., 2011) pour former des hydrates à partir de sels appelés « semi-clathrates ». Ces deux types de promoteurs thermodynamiques "solubles" sont les plus étudiés et les plus utilisés pour la formation des hydrates. Le deuxième groupe, celui des promoteurs organiques "insolubles dans l'eau", comprend généralement des hydrocarbures tels que le cyclopentane (Sloan Jr et al., 2007; Zhang and Lee, 2009).

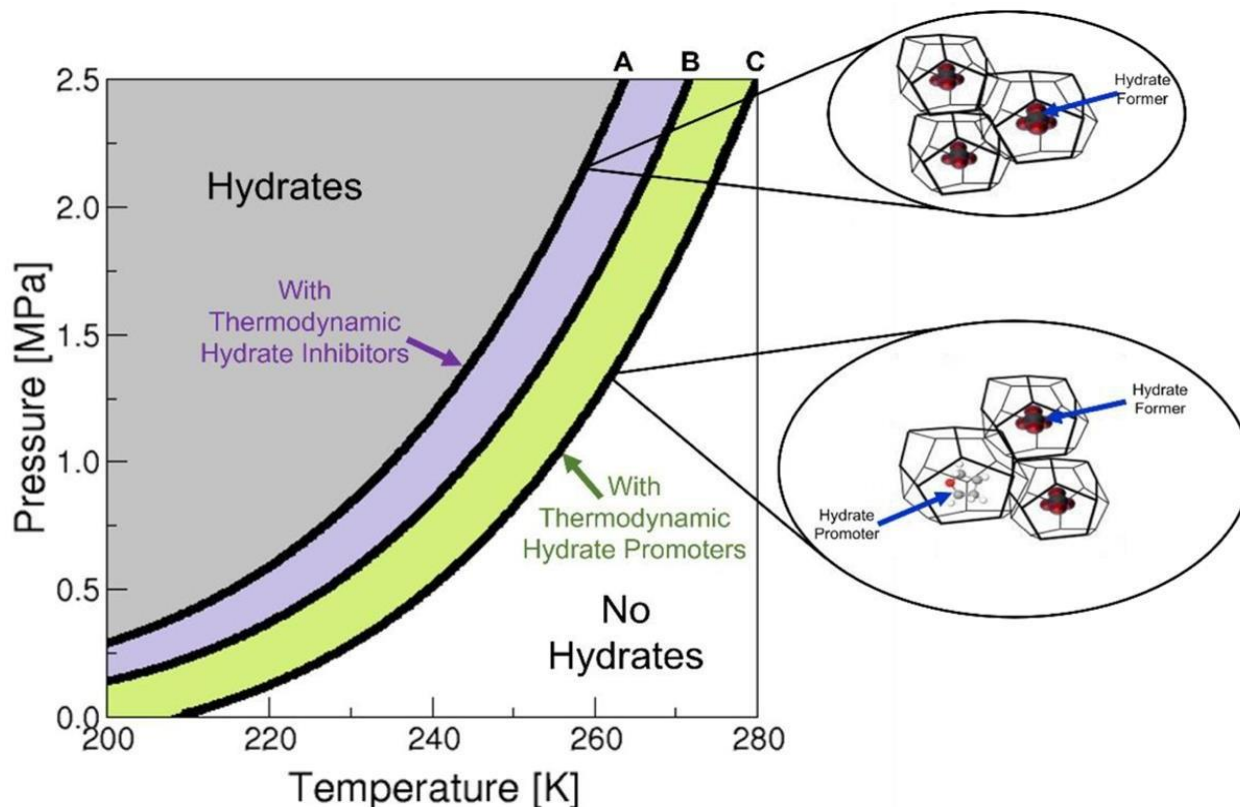


Figure 7 : Schéma explicatif de l'effet des promoteurs thermodynamiques sur les conditions d'équilibre des hydrates (Majid et al., 2021)

Plusieurs études sur le rôle des additifs utilisés pour favoriser la formation des hydrates de CO₂ sont présentées dans la littérature (Nasir et al., 2020). Les promoteurs thermodynamiques étudiés pour les hydrates de CO₂ sont le tétrahydrofurane (THF), le bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB), le chlorure de tétra-n-butylammonium (TBAC), l'acétate de tétra-n-butylphosphonium (TDPBr), le nitrate de tétra-n-butylammonium (TBANO₃), le sodium Dodecyl Sulfate (SDS), le propane-2-ol (PRO-2), le bromure de tétrabutyl-phosphonium (TDPBr), le cyclopentanone (CYP) et le cyclopentane (CP). La Figure 8 rassemble les différentes études d'équilibre identifiées dans la littérature en présence des promoteurs thermodynamiques et cinétiques.

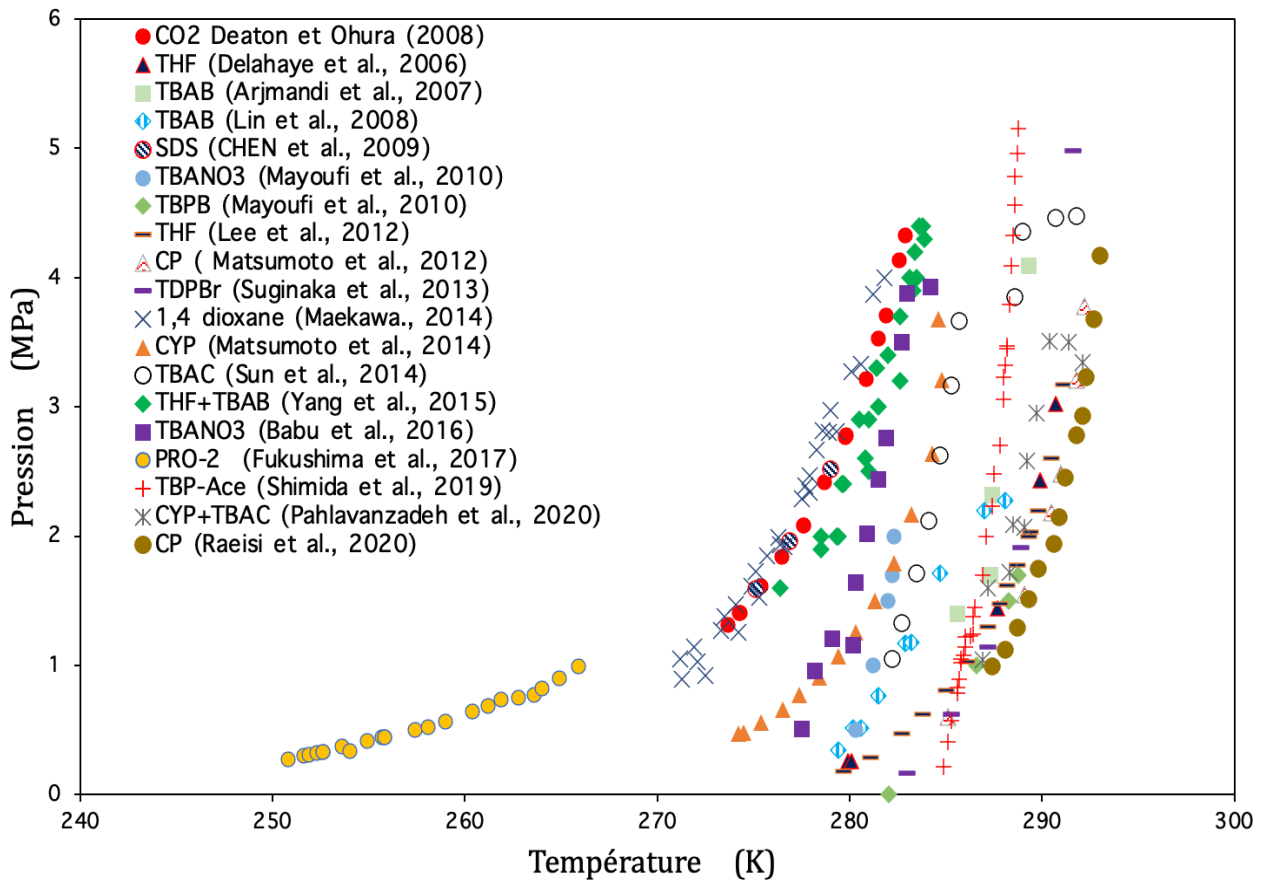


Figure 8 : Diagramme d'équilibre des hydrates de CO₂ en présence de promoteurs thermodynamiques

D'après la *Figure 8*, plusieurs promoteurs se sont avérés capables de favoriser les conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂. Les résultats discutés par (Fukushima et al., 2017) ont montré que le propane-2-ol a agi comme un inhibiteur thermodynamique à la formation des hydrates de CO₂ au-dessus de 264 K vers 1MPa, et a étendu les conditions de formation d'hydrates de CO₂ en dessous de 262 K. Le cyclopentanone, le 1.4 dioxane, le THF + TBAB n'ont pas présenté d'effet intéressant sur les conditions de formation d'hydrates de CO₂. En revanche, les résultats exposés par (Lee et al., 2012) ont montré que l'addition du THF à une concentration 5.56 mol% a baissé les pressions d'équilibre des hydrates de CO₂. (Arjmandi et al., 2007; Lee et al., 2012; Lin et al., 2008) ont testé la formation d'hydrates de CO₂ en présence du THF et du TBAB à différentes concentrations. Les résultats ont confirmé que le TBAB et le THF sont de bons promoteurs thermodynamiques. L'utilisation du cyclopentane par (Matsumoto et al., 2014; Raeisi et al., 2020) a influencé fortement les conditions de formation d'hydrates et a participé à la modification de l'équilibre d'une manière significative vers des conditions de pression inférieure et de température supérieure. Les conditions de formation des hydrates CO₂ en présence du cyclopentane ont été traitées par plusieurs auteurs en raison des conditions d'équilibre thermodynamique avantageuses qu'ils présentent. Ces résultats d'équilibre seront présentés et discutés plus en détail dans le chapitre 3.

3.3 Le cyclopentane : promoteur thermodynamique pour la formation des hydrates de CO₂

3.3.1 Les hydrates de cyclopentane (CPH)

Le cyclopentane est un hydrocarbure utilisé comme promoteur thermodynamique à la formation des hydrates (Ho et al., 2016; Nakajima et al., 2008). Il forme avec de l'eau pure des hydrates de structure type S_{II} à pression atmosphérique et à une température de 7 °C (Fan et al., 2001). En raison de sa caractéristique d'être immiscible dans l'eau (solubilité : 0.156 g/l à 25°C), le cyclopentane est vu comme étant un composant qui constituerait une base de la technologie de dessalement d'eau puisqu'il peut être facilement extrait de l'eau après dissociation d'hydrates, et recyclé pour la désalinisation.

Plusieurs études de caractérisation thermodynamiques des hydrates de cyclopentane (CPH) ont été menées (Cai, 2016; Corak et al., 2011; Han et al., 2014; Ling et al., 2020; Lv et al., 2016). (Fan et al., 2001) étaient les premiers à avoir déterminé les conditions d'équilibre thermodynamique des CPH pour des conditions de température allant de 273.36 à 280.22 K et de pression allant de 0.0069 MPa à 0.0198 MPa. Leurs résultats montrent que les CPH se forment à pression atmosphérique pour toute valeur de température inférieure à 280.15 K. Trueba et al. (2011) ont mesuré les points d'équilibres à haute pression (2.55 - 12.55 MPa) et ils ont montré à leur tour que les températures d'équilibre restent presque constantes avec l'augmentation de la pression (*Figure 9*).

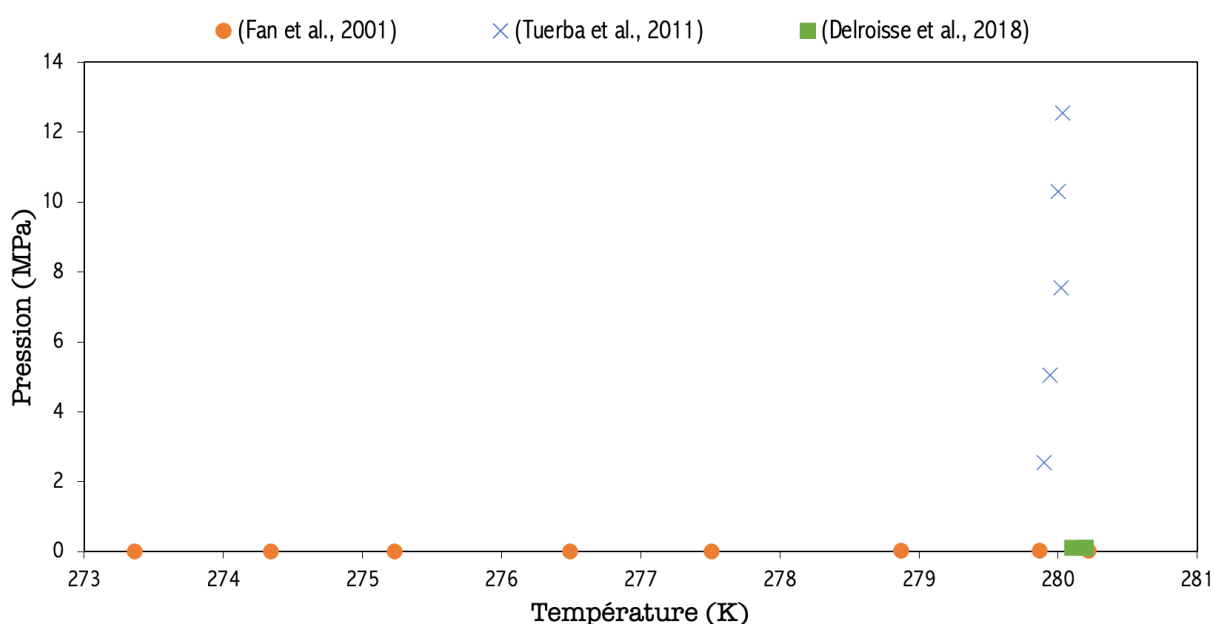


Figure 9 : Diagramme d'équilibre des hydrates de cyclopentane

Delroisse et al. (2018) se sont intéressés à la détermination de l'enthalpie de dissociation des CPH à différents points d'équilibre (115.9 J/mol⁻¹ de CP à 280.2 K). Les données de dissociation des hydrates de cyclopentane déterminées par plusieurs auteurs sont rassemblées dans le *Tableau 1*. Au regard de ces résultats, l'enthalpie de dissociation de CPH est faible comparée aux hydrates de CO₂ (~ 500 KJ/ kg d'eau) (Fournaison et al., 2004). L'association de cyclopentane comme promoteur au dioxyde de

carbone peut être utilisée afin d'améliorer la valeur de l'enthalpie de dissociation vers une enthalpie plus avantageuse (plus élevée) permettant un meilleur stockage de l'énergie durant le changement de phase par chaleur latente.

Tableau 1: Enthalpie de dissociation des hydrates de CP

Références	Température (K)	Dispositif de mesure	Enthalpie de dissociation
(Zhang et al., 2004)	-	DSC	82.3 ± 4 KJ/ mol de CP
(Nakajima et al., 2008)	279.75	DSC	284.4 KJ/ kg de CPH
(Delroisse et al., 2018)	280.20	Cellule calorimétrique HP	115.4± 7.5 KJ/ mol de CP
(Lee et al., 2012)	280.20	μDSC	73.8 ± 3.7 KJ/ mol de CP
(Lee et al., 2012)		XRD	77.2 ± 5.3 KJ/ mol de CP

3.3.2 *Le cyclopentane promoteur à la formation d'hydrates de CO₂*

De nombreuses études sur l'utilisation du cyclopentane en tant que promoteur thermodynamique à la formation des hydrates de CO₂ ont été réalisées. Les premiers travaux ont été principalement dédiés aux applications de dessalement pour le traitement des eaux et les résultats ont montré une grande efficacité du procédé. Ces résultats ont conduit d'autres chercheurs à s'intéresser à la combinaison de CO₂/ CP et leur application dans des domaines autres que le traitement des eaux tels que le captage de CO₂.

Plusieurs auteurs ont comparé ce type d'hydrate mixtes de CP + CO₂ avec d'autres hydrates de gaz. Cha and Seol (2013) ont choisi d'étudier l'effet de THF, cyclopentane et de cyclohexane sur la vitesse de formation des hydrates de CO₂. De leurs essais, les auteurs ont conclu que le cyclopentane rend la formation 22 fois plus rapide que celle des hydrates de CO₂ et que le cyclohexane permet une formation 16 fois plus rapide en comparaison avec les hydrates de CO₂. Ils ont également montré que le cyclopentane est un accélérateur de formation plus performant que le THF. Mohammadi and Richon (2009) ont choisi de comparer l'effet promoteur de différents composés cycliques et leur impact sur l'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂ : le méthyl cyclopentane, le méthyl cyclohexane et le cyclopentane. De nouveau, le cyclopentane s'est montré comme le promoteur le plus efficace parmi les autres promoteurs à établir les meilleures conditions d'équilibres thermodynamiques. Lv et al (2016) ont également trouvé que l'effet du cyclopentane comme promoteur sur la vitesse de formation des hydrates est plus prononcé quand la quantité de cyclopentane utilisée est plus élevée. Cette comparaison entre différents types de promoteurs s'est poursuivie avec Hong et al. (2019) qui ont, à leur tour, comparé le cyclopentane avec d'autres types de promoteurs (le cyclopentanone et le cyclopentanol). De cette comparaison, les auteurs ont conclu que le cyclopentane présente un effet plus significatif par rapport aux autres promoteurs.

Tableau 2: Effet du cyclopentane sur les hydrates de CO₂ (littérature)

<i>Auteurs</i>	<i>Gaz</i>	<i>Promoteurs</i>	<i>Effet</i>
<i>Cha and Seol (2013)</i>	CO ₂	THF Cyclopentane Cyclohexane	La formation des hydrates de CO ₂ est 22 fois plus rapide avec le cyclopentane et 16 fois plus rapide avec le cyclohexane
<i>Mohammadi and Richon (2009)</i>	CO ₂	Méthyl cyclopentane Méthyl cyclohexane Cyclopentane Cyclopentane	Le cyclopentane présente les meilleures conditions d'équilibres thermodynamiques
<i>Ly et al. (2016)</i>	CO ₂		La vitesse de formation des hydrates de CO ₂ en présence de cyclopentane est élevée.
<i>Hong et al. (2019)</i>	CO ₂	Cyclopentanone Cyclopentanol Cyclopentane	Le cyclopentane présente l'effet le plus significatif sur la formation des hydrates de CO ₂
<i>Ahmadpanah et al. (2022)</i>	CO ₂	Cyclopentane	La vitesse de formation des hydrates de CO ₂ augmente avec l'augmentation de la quantité de cyclopentane utilisée.

Ahmadpanah et al. (2022) se sont intéressés à étudier l'effet de la concentration du cyclopentane sur la vitesse de formation des hydrates de gaz. En utilisant différentes concentrations en CP, un effet direct sur la vitesse de formation des hydrates de CO₂ est observé. Plus la quantité de CP est élevée, plus la formation des hydrates est rapide. Les auteurs ont choisi aussi de travailler sous différentes pressions et le résultat a montré que plus la pression en gaz est élevée, plus cette rapidité de formation est prononcée. L'ensemble des résultats ont prouvé clairement le rôle que le cyclopentane joue pour améliorer les conditions thermodynamiques et les conditions cinétiques de formation (vitesse de formation, temps d'induction ...). Ces travaux nous ont incité à étudier les hydrates de CO₂ en présence de cyclopentane comme un fluide frigoporteur diphasique pour des applications liées à la réfrigération secondaire.

4. La rhéologie des hydrates de CP et hydrates mixtes CP + CO₂

L'évaluation des propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates vise à comprendre, caractériser les propriétés d'un écoulement et finalement à prédire les puissances de pompages mises en jeu pour faire circuler les fluides dans les conduites.

Les fluides, par définition, sont des volumes qui s'écoulent lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. La façon dont ils répondent à une contrainte fait l'objet de nombreuses recherches rhéologiques. On distingue ainsi différents types de fluides : substances pures, mélanges, dispersions et solutions. En général, lorsqu'un matériau présente une phase uniforme, telle qu'une solution ou une substance pure, le fluide est dit simple. Les matériaux qui contiennent plus qu'une phase, comme les particules en suspension dans une phase liquide ou encore les particules de gaz qui se propagent dans une émulsion liquide sont considérés comme des fluides structurés.

Les coulis d'hydrates de gaz sont formés d'une phase solide (les hydrates) en suspension dans une phase porteuse liquide (eau + gaz dissout). Ainsi, selon la quantité d'hydrates en suspension, les conditions d'écoulement du fluide sont modifiées. La caractérisation du comportement rhéologique des coulis d'hydrates est importante pour identifier les lois d'écoulement.

La caractérisation rhéologique consiste donc à déterminer la loi qui relie la contrainte de cisaillement et le taux de déformation d'un fluide. Deux grandes catégories de fluide se distinguent : les fluides newtoniens ou non newtoniens.

4.1 Classification des fluides

4.1.1 Les fluides newtoniens

Les fluides newtoniens doivent leur nom à Issac Newton (1642-1726) qui a introduit l'écoulement des fluides par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement r [Pa] et la vitesse de cisaillement (ou encore appelé taux de cisaillement) $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]. Cette relation est connue sous la loi de Newton pour la viscosité μ [Pa. s] :

$$r = \mu \times \dot{\gamma} \quad (\text{Eq. 14})$$

Pour ces fluides, la viscosité ne dépend que de la température. Par conséquent, la viscosité des fluides newtoniens restera constante, quelle que soit la vitesse à laquelle les fluides s'écoulent dans les conduites. A titre d'exemple, l'eau est un fluide newtonien.

4.1.2 Les fluides non newtoniens

En réalité, une grande majorité des fluides sont non-newtoniens, ce qui signifie que leur viscosité dépend du taux de cisaillement ou de l'histoire de la déformation. Contrairement aux fluides newtoniens, les fluides non-newtoniens présentent soit une relation non linéaire entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement soit une viscosité qui n'est pas constante à température et pression données mais dépend des conditions d'écoulement et de l'histoire de la déformation. Par ailleurs, les conditions d'écoulement peuvent évoluer en fonction du temps, il sera dit que le fluide est dépendant ou non du temps.

4.1.3 Les fluides non newtoniens indépendants du temps

Ce sont des fluides purement visqueux pour les lesquels la contrainte de cisaillement τ dépend seulement de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Cette caractéristique propre au fluide peut mettre en évidence trois grands types de comportement : viscoplastique, rhéofluidifiant et rhéoépaississant (*Figure 10*).

Le fluide s'épaissit (présente un comportement rhéoépaississant) par cisaillement si sa viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente. Le fluide se fluidise par cisaillement (présente un comportement rhéofluidifiant) si sa viscosité diminue avec l'augmentation de taux de cisaillement. Le fluide présente un comportement viscoplastique lorsqu'il s'arrête de s'écouler en dessous d'un certain seuil de contrainte τ_0 (*Figure 10*).

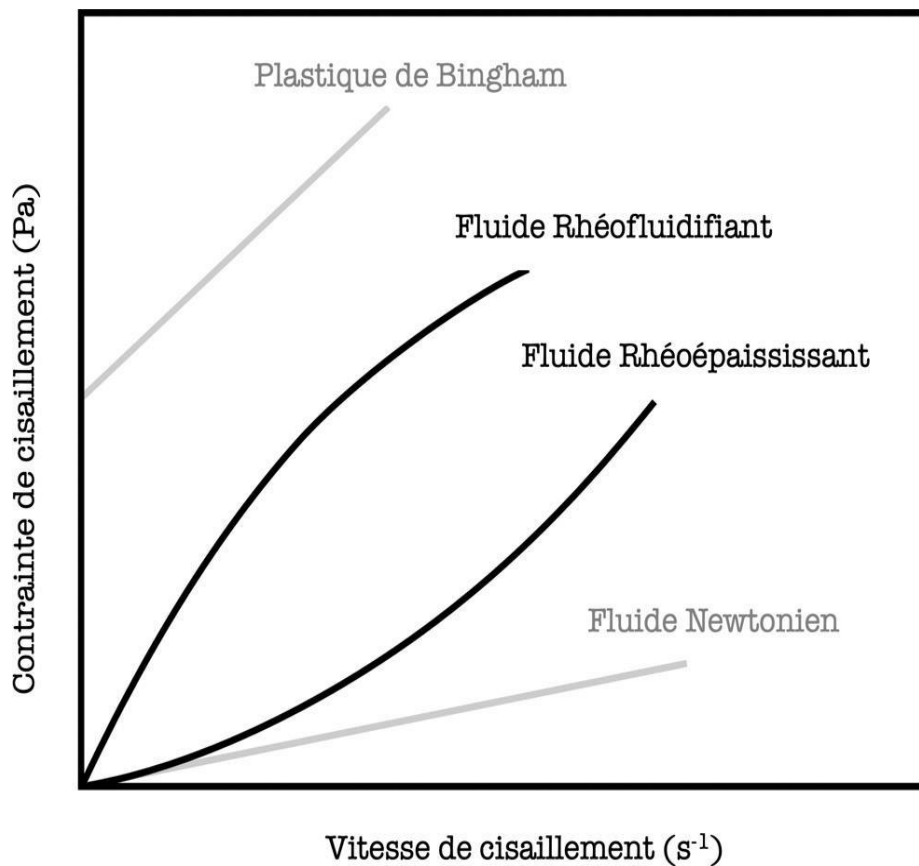


Figure 10 : Différents comportements des fluides

4.1.4 Les fluides non newtoniens dépendants du temps

En plus des fluides indépendants du temps discutés ci-dessus, il existe également des fluides dont la viscosité apparente dépend non seulement de la valeur de la vitesse de cisaillement mais aussi du temps d'application du cisaillement.

Quand la viscosité dépend du temps, deux cas de figures sont possibles : la contrainte de cisaillement décroît avec le temps et la vitesse de cisaillement reste constante, dans ce cas le fluide est dit thixotrope ;

si la contrainte de cisaillement croît avec le temps, le fluide est anti-thixotrope. Le point commun entre ces deux types de fluides est qu'ils essaient de retrouver la valeur d'origine lorsque la contrainte devient nulle.

Afin de mettre en évidence cette dépendance au temps, on fait subir au fluide une montée-descente en contrainte. Le cycle nommé également boucle d'hystérésis doit présenter une courbe en rampe de montée qui ne se superpose pas avec la courbe obtenue en rampe de descente. Cela montre que pour la même contrainte de cisaillement appliquée, deux cisaillements distincts se présentent, conséquence d'un changement structurel du fluide.

4.2 Le principe du viscosimètre capillaire

Différents types de viscosimètres sont utilisés pour la mesure de la viscosité des fluides. Ils se regroupent sous trois grandes catégories : les viscosimètres à tube capillaire, les viscosimètres rotatifs et les viscosimètres à bille ou à aiguille. La plupart des viscosimètres existants mesurent la viscosité pour un taux de cisaillement donné en fonction de temps. Par conséquent, pour mesurer la viscosité sur une gamme de taux de cisaillement, il faut répéter la mesure plusieurs fois tout en faisant varier la pression et la vitesse de rotation.

Un viscosimètre capillaire est composé principalement d'un tube capillaire au travers duquel s'écoule une quantité connue de fluide. La pression à l'intérieur du viscosimètre capillaire peut être suivie avec précision grâce à la mesure de la différence de pression induite par le frottement du fluide à la paroi et du débit qu'elle véhicule. Cette méthode peut se traduire par la loi expérimentale suivante :

$$r_p = F (8u/D) \quad (\text{Eq. 15})$$

Cette différence de pression à l'intérieur du tube capillaire peut facilement être transformée en contraintes de cisaillement de paroi selon l'équation suivante :

$$r_p = \frac{D\Delta P}{4\Delta L} \quad (\text{Eq. 16})$$

Où D est le diamètre du tube, ΔL longueur du tube.

Pour un écoulement laminaire, incompressible et indépendant du temps en l'absence de glissement à la paroi, une correction est apportée à l'équation connue sous le nom de Mooney-Rabinowitsch :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3n + 1}{4n} \frac{8u}{D} \quad (\text{Eq. 17})$$

Avec n l'indice de comportement défini par l'équation suivante :

$$n = \frac{d \ln (r_p)}{d \ln \left(\frac{8u}{D} \right)} \quad (\text{Eq. 18})$$

Cet indice n peut être déterminé pour chaque valeur de taux de cisaillement à partir de la pente de la représentation graphique $\ln r_p = f(\ln(\frac{8u}{D}))$.

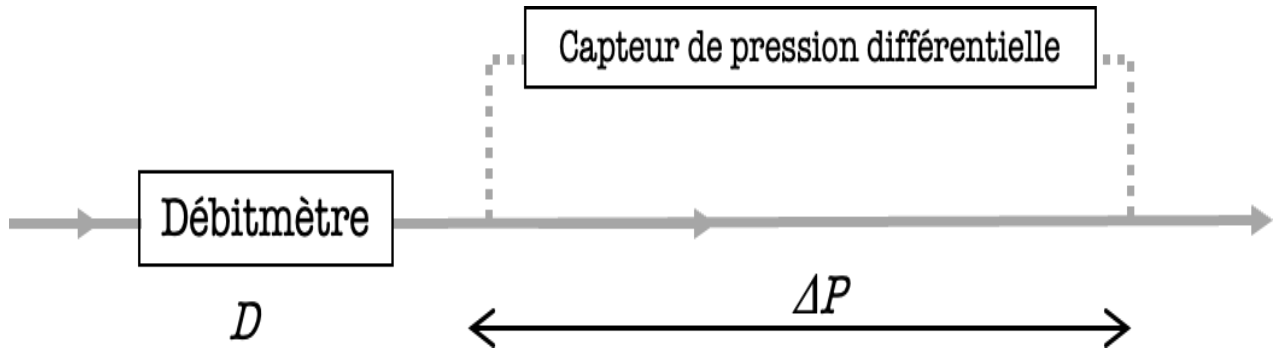


Figure 11 : Représentation du principe d'un viscosimètre capillaire

La représentation graphique de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de la paroi peut être ajustée par régression non linéaire avec un modèle choisi de manière appropriée afin d'obtenir des valeurs pour les paramètres caractérisant le comportement du matériau. Les fluides rhéofluidifiants/ rhéoépaississants sont décrits par le model de Ostwald-DeWaele :

$$r_p = k \dot{\gamma}_p^n \quad (\text{Eq. 19})$$

Deux paramètres permettent d'ajuster cette dernière équation à savoir n , l'indice de comportement et k , l'indice de consistance, ce qui permet de réduire les problèmes liés à la régression non-linéaire. Pour les fluides de Herschel-Bulkley, pour lesquels l'écoulement ne se produit qu'après le dépassement d'une certaine valeur de contrainte, appelé contrainte de cisaillement seuil r_0 , l'équation de concordance contient un troisième paramètre en plus des deux précédents :

$$r_p = k \dot{\gamma}_p^n + r_0 \quad (\text{Eq. 20})$$

Dans ce cas, les trois paramètres (r_0 , n et k) sont déterminés directement à partir d'une régression non-linéaire.

Et finalement, il est possible d'obtenir la viscosité apparente, propriété importante dans le développement et la modélisation d'applications impliquant l'écoulement de fluides, qui est caractérisée à partir d'une équation qui relie la vitesse de cisaillement à la contrainte de cisaillement :

$$\mu_{app} = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p} \quad (\text{Eq. 21})$$

4.3 Revue sur la rhéologie des coulis d'hydrates

Au cours des dernières années, de nombreuses études rhéologiques ont été développées sur les coulis d'hydrates de gaz naturel, méthane et CO₂ mais seules quelques recherches sur la rhéologie des coulis d'hydrates de cyclopentane ont été présentées dans la littérature.

En termes de méthodes de caractérisation, le rhéomètre rotatif et la boucle de circulation (rhéomètre capillaire) sont les appareils les plus utilisés. L'utilisation des rhéomètres peut prendre plusieurs formes de caractérisation : des travaux sont réalisés par mesure de la viscosité des coulis d'hydrates formés au préalable dans un autoclave, réacteur ou un autre équipement, puis transférés dans un rhéomètre pour une caractérisation détaillée (Greaves et al., 2008; Memon and Ng, 2015; Shi et al., 2016). D'autres mesures sont réalisées par couplage direct entre la viscosité apparente et la quantité d'hydrates lors du processus de formation (Ahuja et al., 2015a; Peixinho et al., 2010; Zylyftari et al., 2013, 2015). Les mesures ont également été effectuées dans des rhéomètres de type « Cup-and-bob » (Webb et al., 2012; Zylyftari et al., 2015).

Ces rhéomètres présentent l'avantage d'avoir des mesures directes des paramètres rhéologiques, tels que le taux de cisaillement, la contrainte de cisaillement et, par conséquent, la détermination de la viscosité des coulis d'hydrates. Mais en comparaison avec l'ensemble des études rhéologiques développées avec ces rhéomètres, les travaux réalisés en boucles de circulation semblent représenter au mieux le comportement des coulis d'hydrates dans les canalisations et les conduites en raison de géométries similaires (Delahaye et al., 2008; Jerbi et al., 2013; Yan et al., 2014).

Le Tableau 3 représente les études rhéologiques réalisées sur les coulis d'hydrates simples et mixtes en utilisant différents dispositifs expérimentaux.

Tableau 3: Études rhéologiques réalisées sur les coulis d'hydrates simples et mixtes

<i>Références</i>	<i>Hydrate</i>	<i>Solution</i>	<i>Viscosimètre</i>	<i>Quantité en eau (%)</i>	<i>Comportement</i>
(Andersson and Gudmundsson, 2000)	HC	Organique	Capillaire	-	Rhéofluidifiant
(Sinquin et al., 2004)	HC	Émulsion inverse	Capillaire	15-30	Newtonien
(Oyama et al., 2005)	CO ₂	Aqueuse	Magnétique	-	Augmentation de la μ_{app} avant nucléation
(Greaves et al., 2008)	CH ₄	Émulsion directe et inverse	Autoclave	60	-
(Delahaye et al., 2008)	CO ₂	Aqueuse	Capillaire	80-95	Rhéofluidifiant
(Peixinho et al., 2010)	CP	Émulsion inverse	Couette	40	-
(Peixinho et al., 2010)	CP+CH ₄	Émulsion inverse	Couette	40	-
(Delahaye et al., 2011)	CO ₂	Aqueuse + TA	Capillaire	-	Newtonien
(Jerbi et al., 2013)	CO ₂	Aqueuse	Capillaire	-	Rhéofluidifiant
(Joshi et al., 2013)	CH ₄	Aqueuse	-	50-90	-
(Yan et al., 2014)	HC	Organique	Capillaire	5-30	Rhéofluidifiant

(Zylyftari et al., 2015)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	40	Viscoélastique
(Ahuja et al., 2015b)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	18	Thixotropique
(Ahuja et al., 2015a)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	40	Viscoélastique
(Karanjkar et al., 2016)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	10-45	Rhéofluidifiant
(Yegya Raman et al., 2016)	CP	Émulsion inverse	Conique	10-40	Thixotropique
(Qin et al., 2017)	CH ₄	Émulsion inverse + AA	Rotatif	5-30	Rhéofluidifiant La viscosité dépend du temps
(Sandoval et al., 2019)	CO ₂	Émulsion inverse	Rotatif	20-30	Thixotropique
(Majid et al., 2019)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	60	-
(Chen et al., 2019)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	20-30	Augmentation d'environ 7 fois la viscosité
(Qin, 2019)	CP+CH ₄	Émulsion inverse +AA	Capillaire	5-30	-
(Liu et al., 2020))	CH ₄	Émulsion inverse	Rotatif	50	Rhéofluidifiant
(Sandoval et al., 2021)	CP	Émulsion inverse	Rotatif	20-30	-

Les études listées dans le Tableau 3 montrent dans un premier temps que les hydrates présentent en général un comportement non Newtonien et ce comportement peut varier d'un type d'hydrate à un autre comme il peut varier pour le même type d'hydrate d'une étude à une autre, tel que pour les hydrates de cyclopentane. Les auteurs s'accordent à dire que les hydrates de CO₂ et les hydrates d'hydrocarbures (HC) présentent quasiment le même comportement dans la majorité des travaux réalisés (un comportement rhéofluidifiant).

Dans un second temps, les hydrates de méthane en présence du cyclopentane comme promoteur thermodynamique ont été testés afin d'étudier l'effet de ce dernier sur le comportement rhéologique des hydrates du méthane. Les résultats ont montré une augmentation de la valeur de la viscosité par un facteur 7 en comparaison avec la viscosité de la phase continue qui contient principalement les hydrates d'hydrocarbure (méthane).

Jusqu'aujourd'hui, plusieurs composants ont été testés comme promoteurs thermodynamiques afin de former des hydrates mixtes de CO₂ dont le cyclopentane. Les études sur les hydrates de CO₂ en présence de cyclopentane ont été dédiées à des caractérisations thermodynamiques mais aucune étude n'a été réalisée sur le comportement rhéologique des hydrates mixtes de CP + CO₂, comme dans le cas de la présente étude.

5. Le transfert thermique des hydrates de gaz

Dans le cadre de ces travaux visant à utiliser les coulis hydrates mixtes de CP + CO₂ comme des fluides frigoporteurs dans la réfrigération secondaire, la connaissance de l'énergie restituée par les hydrates mixtes peut être utile afin de quantifier les hydrates formés dans la boucle de circulation. Pour ce faire, une étude thermique permettra cette quantification. La prédiction de la quantité d'énergie restituée par les hydrates mixtes de CP + CO₂ sera également présentée dans cette section.

5.1 Introduction

Les systèmes de conditionnement d'air qui utilisent une boucle secondaire pour la distribution du froid, favorisent le travail avec des réfrigérants neutres vis-à-vis de l'environnement pour stocker l'énergie à basse température et la distribuer aux sites d'utilisation, ce qui réduit considérablement les quantités de réfrigérants primaires par rapport aux systèmes de distribution classiques. Une densité de stockage d'énergie élevée est la propriété recherchée dans tout réfrigérant utilisé.

Il existe trois méthodes pour stocker l'énergie thermique (TES) : le stockage de l'énergie sensible (SHS), latente (LHS) et thermochimique.

Le stockage thermochimique exploite les réactions réversibles, endothermiques dans un sens et exothermiques dans l'autre sens. Il peut s'agir d'une réaction de physisorption ou de chimisorption et dans les deux cas, la chaleur dégagée provient de la rupture des liaisons mises en jeu entre les différents

composants. L'avantage du procédé du stockage thermochimique est l'enthalpie de la réaction qui est considérablement élevée par rapport à la chaleur de fusion.

L'énergie est stockée par chaleur sensible lorsque la température d'un fluide est augmentée. La quantité de chaleur stockée est fonction de la chaleur spécifique du milieu, du changement de température et de la masse du milieu de stockage :

$$Q = \int_{T_2}^{T_1} mc_p dT = mc_p(T_2 - T_1) \quad (\text{Eq. 22})$$

Le stockage thermique se fait par chaleur latente quand le fluide absorbe ou libère de la chaleur lors d'un changement de phase et la quantité de chaleur peut être donnée par l'équation :

$$Q = \int_T^{T_f} mc_{p_{solide}} dT + m \Delta h_f + \int_{T_f}^{T_2} mc_{p_{liquide}} dT \quad (\text{Eq. 23})$$

C'est avec le principe du stockage par chaleur latente que les hydrates absorbent ou libèrent de la chaleur. L'eau est majoritairement utilisée comme un matériau à changement de phase pour la distribution de chaleur à basse température (un refroidissement dans l'évaporateur de 15 °C à 7 °C à une température d'évaporation de 1 à 2 °C). Pour refroidir l'air d'une température de 30 à 21 °C, le fluide doit être ensuite réchauffé de 7 °C à 15 °C (*Figure 12*). Pour que cette performance soit améliorée, l'utilisation des coulis de glace qui offrent un coefficient de transfert de chaleur plus élevé que l'eau ou d'autres fluides monophasiques a été proposée. Cependant, l'utilisation des coulis de glace impose des températures inférieures à 0 °C et donc une consommation énergétique lors de leur formation plus élevée. Pour cette raison, de nombreux auteurs ont préféré l'utilisation d'autres types de coulis, dont les coulis d'hydrates qui sont connus pour être de très bons matériaux à changement de phase pour le stockage du froid dans les systèmes de stockage et distribution du froid en raison de leur température de changement de phase adaptée au domaine (3 – 15 °C) (Fan et al., 2001; Mohammadi and Richon, 2009) et de leur grande enthalpie de dissociation (250 - 500 kJ. Kg⁻¹) (Fournaison et al., 2004; Lee et al., 2019). Les coulis d'hydrates sont connus par leur possibilité de jouer à la fois le rôle d'un réfrigérant secondaire et d'un matériel de stockage d'énergie, ce qui permet de réduire le volume des systèmes de stockage, de la tuyauterie et en conséquent de la puissance de pompage.

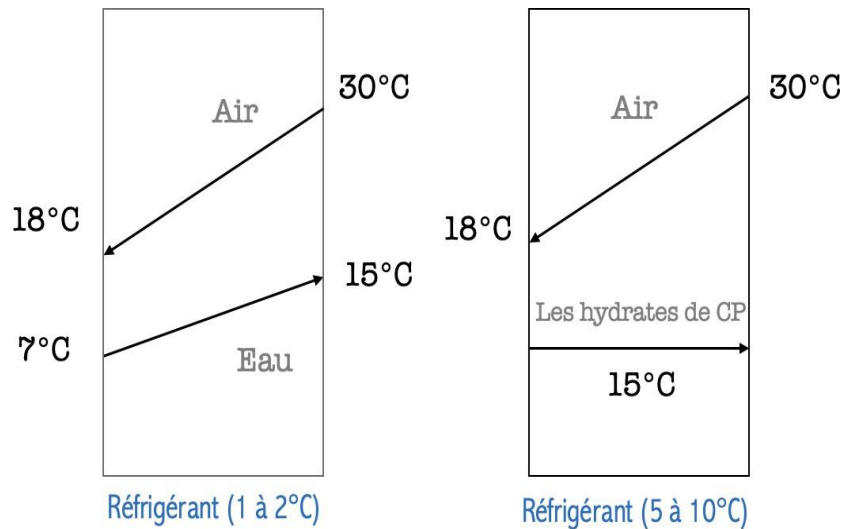


Figure 12 : Le principe de conditionnement d'air par utilisation d'eau et par utilisation des hydrates de CP

5.2 État de l'art sur les études thermiques avec les coulis d'hydrates

Plusieurs travaux réalisés ont montré que les systèmes qui utilisent les coulis de glace et les coulis d'hydrates sont efficaces pour stocker l'énergie à partir de leur formation et dissociation (Bédécarrats et al., 2009).

Récemment, des études expérimentales sur le comportement thermique des hydrates suite à leur écoulement dans les conduites et l'effet sur les coefficients de transfert de chaleur de ces hydrates ont été développées. De nombreuses études ont été réalisées pour la caractérisation de l'écoulement et du transfert de chaleur des coulis de glace, des coulis d'hydrates de TBAB et plus majoritairement des coulis d'hydrates de CO₂ (Tableau 4) mais aucune étude n'a été menée sur la caractérisation thermique des coulis d'hydrates de cyclopentane et des coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂.

(Ma et al., 2010) a étudié les coulis d'hydrates de TBAB pour des fractions allant de 0 à 20 vol%. Pour une fraction de 18 vol% en hydrates, le coefficient d'échange thermique a montré une amélioration de 20 à 300 % en comparaison avec celui de l'eau. (Niezgoda-Zelasko, 2006) étaient les premiers à étudier les échanges thermiques des coulis d'hydrates de CO₂ dans des tubes. (Oignet et al., 2017a) a étudié par la suite les coulis d'hydrates de CO₂ dans une boucle de circulation afin de déterminer les coefficients d'échanges thermiques. Les valeurs retrouvées sont 2.5 supérieures à celles de l'eau. Liu et al. (2019) a déterminé les valeurs de coefficients d'échange thermique des hydrates mixtes de TBAB + CO₂ dans une boucle en circulation. Pour une fraction de 5 % en hydrate de TBAB + CO₂, le coefficient d'échange thermique local varie entre 3371 – 5397 W. m⁻². K⁻¹ (Figure 13). (Choi et al., 2019) a analysé les échanges thermiques des coulis d'hydrates de CO₂ en présence du THF. Le résultat a montré que les valeurs des coefficients d'échanges thermiques ont tendance à baisser avec l'augmentation de la quantité de THF utilisée.

Tableau 4: Les coefficients d'échanges de différents types de coulis d'hydrates

Type d'hydrate	Reynolds	Fraction	CET (W.m ⁻² . K ⁻¹)	Puissance (W)	Vitesse (m.s ⁻¹)	Source	Références
Glace	200 - 13700	5 – 30 vol%	800-13700	2000 - 8000	0.2 - 2.1	Effet de joule	(Niezgoda-Żelasko, 2006)
TBAB	1800 - 3500	0.7 - 30 vol%	3700 - 18986	-	0.38 – 6.76	Effet de joule	(Wenji et al., 2009)
Glace	-	0 - 25 vol%	3000 - 8500	-	0.53 - 1.58	Effet de joule	(Bédécarrats et al., 2009)
TBAB	1390 - 2064	0 - 20 vol%	1400 - 4100	798 - 1200	0.74 - 0.96	Échangeur à plaque	(Ma et al., 2010)
CO₂	-	45 - 80 mol%	155 - 2140	-	-	Effet de joule	(Park and Yun, 2014)
CO₂	-	13.2 vol%	1500 - 1800	-	0.45	Effet de joule	(LIU Ni, 2015)
CO₂	-	20 - 60 mol%	54 - 2883	-	-	Effet de joule	(Prah and Yun, 2016)
CO₂	1800 - 3500	5 - 14.3 vol%	1835 - 4084	160 - 750	-	Effet de joule	(Oignet et al., 2017c)
TBAB + CO₂	-	5 - 15 vol%	3371 - 5407	200 - 333	0.1 - 0.3	Effet de joule	(Liu et al., 2019)
THF + CO₂	-	-	204 - 1173	196 - 281	-	Échangeur	(Choi et al., 2019)

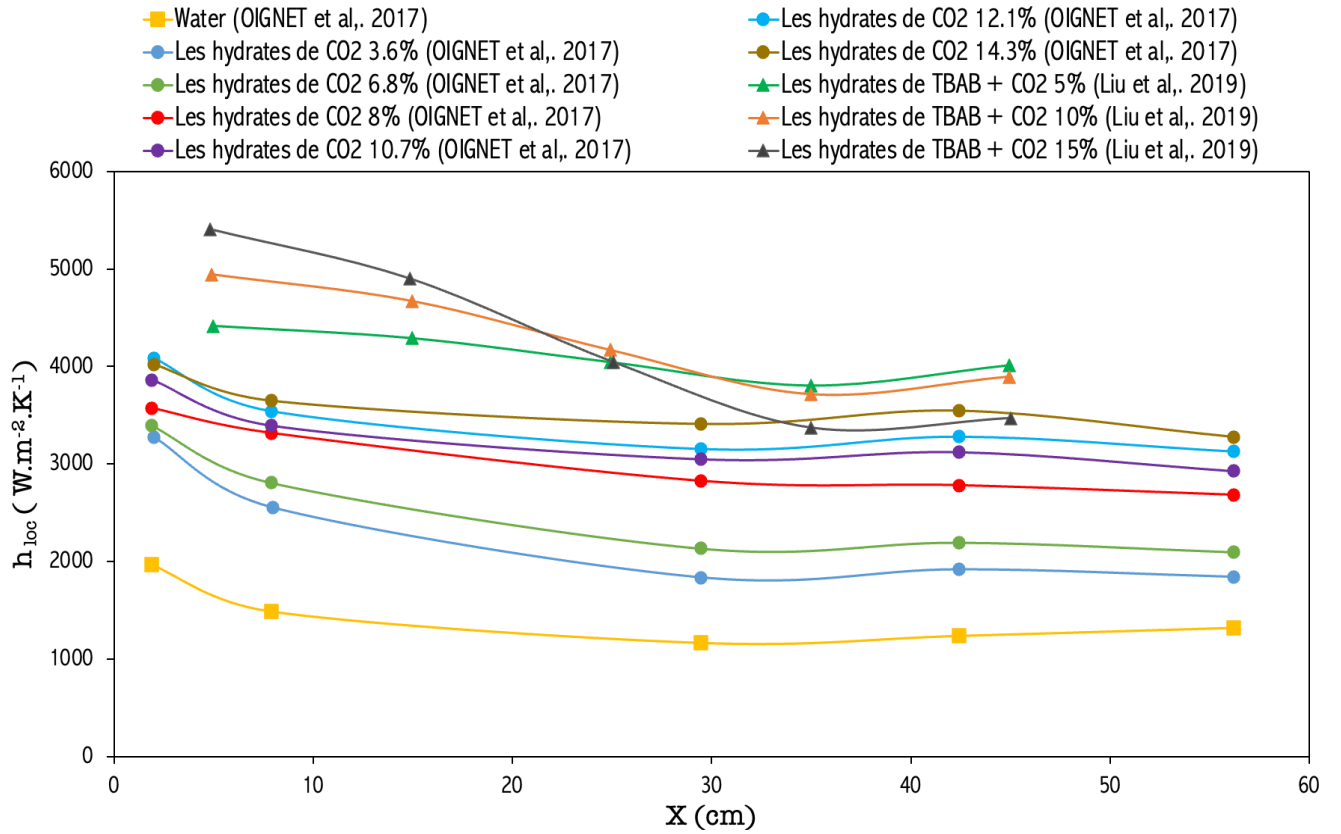


Figure 13 : La variation des coefficients d'échanges thermiques en fonction de la position du tube

En plus de la détermination des coefficients d'échanges, (Ma et al., 2010) a présenté une corrélation des coefficients d'échanges thermiques pour les coulis d'hydrates de TBAB en considérant deux régimes :

Régime laminaire, $700 < Re_M < 1500$:

$$Nu = 0.2368 (Re_{MR} Pr)^{0.5873} Ste^{-0.0795} \left(\frac{d_i}{L_c}\right)^{0.2645} \left(\frac{d_p}{d_i}\right)^{-0.0182} \quad (\text{Eq. 24})$$

Régime transitoire et turbulent, $1500 < Re_M < 3500$

$$Nu = 0.0219 (Re_{MR} Pr)^{0.7093} Ste^{-0.0498} \left(\frac{d_i}{L_c}\right)^{-0.2009} \left(\frac{d_p}{d_i}\right)^{-0.2441} \quad (\text{Eq. 25})$$

Re_{MR} , une corrélation du nombre de Reynolds est choisie et développée par Metzner and Reed (1955) ; Cette corrélation est adaptée pour le calcul de Reynolds pour les fluides non-Newtoniens, en fonction de l'indice de comportement et l'indice de consistance :

$$Re_{MR} = \frac{D^n u^{2-n} \rho_H}{k \left(\frac{1+3n}{4n}\right)^{n8^{n-1}}} \quad (\text{Eq. 26})$$

Comme pour les coulis d'hydrates de TBAB, (Oignet et al., 2017b) a obtenu une corrélation en fonction du nombre de Reynolds et de Prandtl pour les coulis d'hydrates de CO_2 :

$$Nu = 21.3 Re^{0.26} Pr^{-0.71} (1 + \phi_S)^{11.48} \quad (\text{Eq. 27})$$

Cette corrélation est valide pour des fractions solides entre 3 et 14 %, pour un nombre de Prandlt entre 15 et 45 et pour un nombre de Reynolds coulis qui varie entre 100 et 2300.

Re_c est le Reynolds des coulis d'hydrates.

$$Re_c = Re_{MR} \frac{(3n+1)}{4n} \quad (\text{Eq. 28})$$

6. Conclusion du chapitre

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre a permis de passer en revue les généralités sur les hydrates de CO₂ et du cyclopentane comme promoteur à la formation des hydrates mixtes CP + CO₂. D'après cette analyse, il s'est avéré que les hydrates mixtes CP + CO₂ présentent des lacunes en matière de connaissance sur plusieurs aspects, qui peuvent être divisées en trois grands axes :

- La première lacune est l'absence d'une caractérisation complète des propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CP + CO₂ telles que la capacité calorifique massique. Les données d'équilibre thermodynamique des hydrates mixtes à faibles pressions doivent aussi être complétées.
- Deuxièmement, il est nécessaire de disposer d'une base de données des propriétés rhéologiques des hydrates mixtes de CP + CO₂ et d'une méthode fiable pour déterminer la fraction d'hydrate contenue dans le coulis d'hydrates.
- Enfin, la caractérisation des propriétés thermiques des coulis d'hydrates et l'évaluation des coefficients d'échanges thermiques doit être faite.

Les trois points cités ci-dessus sont abordés en détail le long de ce manuscrit sous différents chapitres.

CHAPITRE II : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES HYDRATES DE CO₂ EN PRESENCE DE CYCLOPENTANE COMME PROMOTEUR A LA FORMATION

Pour être utilisés dans le domaine du froid, les coulis d'hydrates doivent remplir plusieurs conditions thermodynamiques requises par l'application : une dissociation des hydrates associée à des variations d'enthalpie élevées, des pressions relativement faibles (<1 MPa) et des températures adaptées au domaine du froid (273.15 et 288.15 K). Dans le cas des hydrates mixtes, tels que les hydrates de CP (cyclopentane) + CO₂, l'objectif visé est de pouvoir bénéficier d'enthalpies importantes comme c'est le cas pour les hydrates de CO₂ mais aussi de faibles pressions d'équilibre comme dans le cas des hydrates de CP.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les conditions thermodynamiques de la formation des hydrates : les méthodes optiques par une simple observation du changement de phase à pression et température constante ou la méthode P-V-T qui permet d'enregistrer la variation de la pression d'un échantillon à volume constant quand il est soumis à une variation de température. Plus récemment, la méthode d'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC a été appliquée de façon plus fréquente pour déterminer les équilibres thermodynamiques des hydrates (Dalmazzone et al., 2002; Lee et al., 2019; Mayoufi et al., 2010).

L'objectif principal du chapitre est d'évaluer les différentes propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CP + CO₂ par utilisation de la méthode d'analyse calorimétrique différentielle DSC.

Dans un premier temps, le principe de l'analyse par calorimétrie différentielle sera rappelé. Ensuite, les différents composants du montage expérimental seront présentés, suivi d'une description des protocoles mis en œuvre pour suivre la formation, la dissociation et la détermination des différentes propriétés thermodynamiques des hydrates. Les différents résultats obtenus expérimentalement seront explicités et discutés dans la dernière partie de ce chapitre.

1. Principe de l'analyse calorimétrique différentielle

L'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) est une procédure thermo-analytique dans laquelle la variation de flux de chaleur attendue pour augmenter la température d'un échantillon est déterminée. L'analyse « différentielle » consiste à calculer, par développement de bilans thermiques appliqués au système, l'énergie nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon par rapport à un matériau de référence. Les températures de l'échantillon et du matériau de référence sont maintenues sensiblement identiques, compensées par le flux de chaleur pendant l'analyse (Tomoda et al., 2020).

Les échantillons subissant une transformation endothermique auront besoin d'un flux de chaleur plus important pendant l'analyse pour augmenter la température avec la même tendance que le matériau de référence.

Dans le cas contraire, les matériaux subissant une transformation exothermique nécessiteront moins de flux de chaleur pour augmenter la température. La courbe issue de la calorimétrie par DSC, appelée thermogramme, montre la présence d'un pic de cristallisation exothermique, orienté vers le haut par convention, et d'un pic de dissociation endothermique, orienté vers le bas (*Figure 14*).

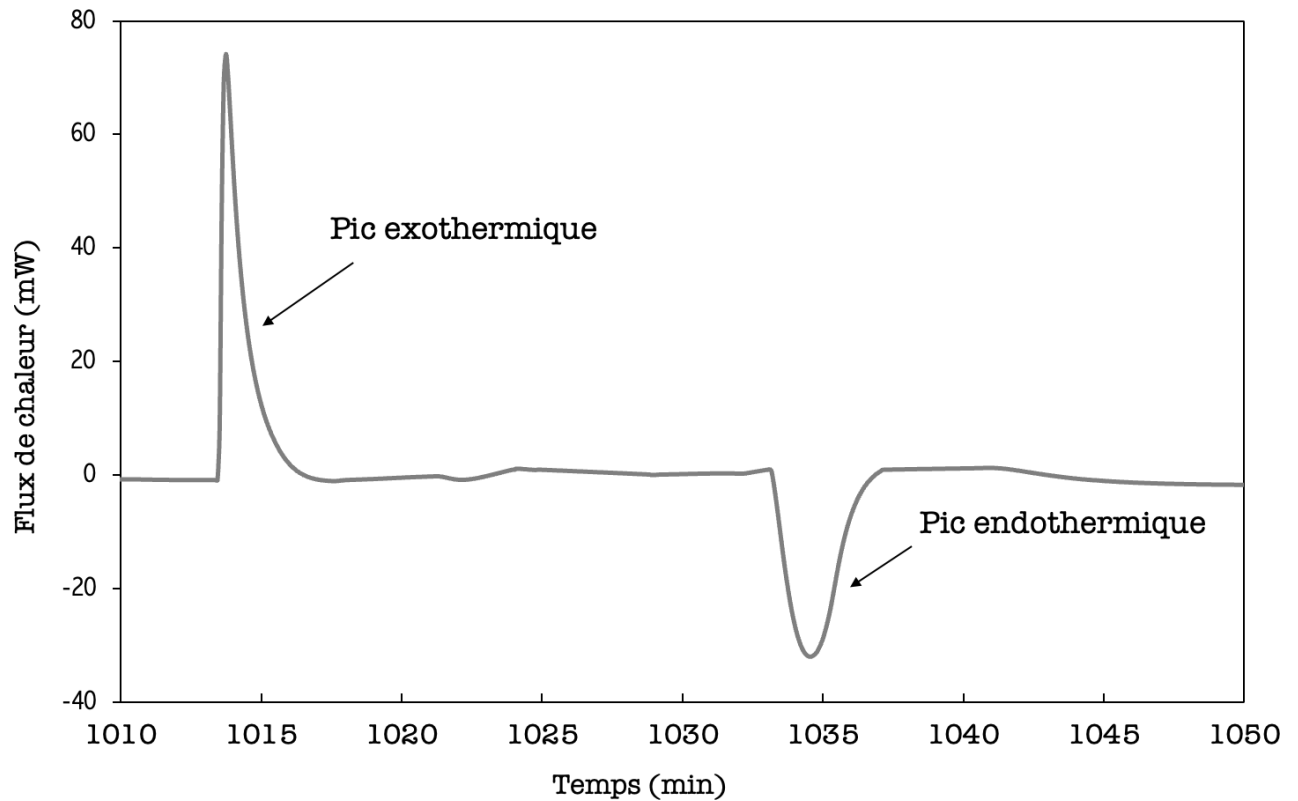


Figure 14: thermogramme type d'un pic de formation (exothermique) et de dissociation (endothermique)

Pour une évaluation quantitative, une série de mesures est effectuée sur les cellules de référence et de l'échantillon. Le rôle principal de la cellule de référence est d'éliminer l'effet thermique de la cellule de mesure et les pertes de chaleur, afin que le signal final corresponde uniquement à l'échantillon. Les dérivations suivantes expliquent le principe fondamental de la DSC (Mehling and Cabeza, 2008) :

$$Q_{a-e} = \frac{u}{dt} Q_e = \frac{u \cdot c_e}{dt} C_e = \frac{1}{R_{th}} (T_a - T_e) \quad (Eq. 29)$$

$$Q_{a-r} = \frac{d}{dt} Q_r = \frac{dI_r}{dt} C_r = \frac{1}{R_{th}} (T_a - T_r) \quad (Eq. 30)$$

Dans les deux équations, le côté référence (r) et le côté échantillon (e) se réfèrent à la cellule respective et son contenu. Le transfert de chaleur avec le milieu ambiant (a), proportionnel à la différence de température entre chaque cellule et le milieu ambiant, est également pris en compte. La différence des deux flux de chaleur mesurés par les capteurs montés en opposition se calcule de la manière suivante :

$$Q_{a-e} - Q_{a-r} = \frac{1}{R_{th}} (T_a - T_e) - \frac{1}{R_{th}} (T_a - T_r) = \frac{1}{R_{th}} (T_e - T_r) \quad (\text{Eq. 31})$$

R_{th} correspond à la vitesse d'échauffement, Q_{a-e} et Q_{a-r} correspondent respectivement au flux de chaleur côté échantillon et flux de chaleur côté référence.

Cela signifie que la différence de flux de chaleur est simplement proportionnelle à la différence de température entre l'échantillon et la référence.

Afin de simplifier le développement de ce bilan thermique, la procédure standard appliquée suppose que la variation de la capacité calorifique est faible et que la vitesse de réchauffement est égale à la vitesse de réchauffement dans le milieu ambiant. (Eq. 31) devient :

$$Q_{a-e} - Q_{a-r} = \frac{1}{R_{th}} (T_r - T_e) = \beta (C_e - C_r) \quad (\text{Eq. 32})$$

$$\text{Avec :} \quad \beta = \frac{dT_e}{dt} = \frac{dT_r}{dt} = \frac{dT_a}{dt} \quad (\text{Eq. 33})$$

C_e et C_r correspondent respectivement à la capacité calorifique de l'échantillon et du matériau de référence.

Et finalement, l'équation fondamentale pour évaluer la différence de température mesurée proportionnelle aux capacités calorifiques en utilisant la DSC devient :

$$\Delta T = T_r - T_e = \beta R_{th} (C_e - C_r) \quad (\text{Eq. 34})$$

La variation d'enthalpie de l'échantillon lors d'une transformation quelconque est mesurée par intégration de l'aire délimitée par le signal de flux de chaleur de base du thermogramme (Figure 15).

A partir de l'équation (Eq. 34) et à partir de la détermination de la surface du pic du signal mesuré par intégration, l'enthalpie de dissociation est également définie de la même manière :

$$\int \Delta T dt = \int \beta R_{th} (C_e - C_r) dt = R_{th} \int \frac{dT}{dt} (C_e - C_r) dt \quad (\text{Eq. 35})$$

$$\int \Delta T dt = R_{th} \Delta H \quad (\text{Eq. 36})$$

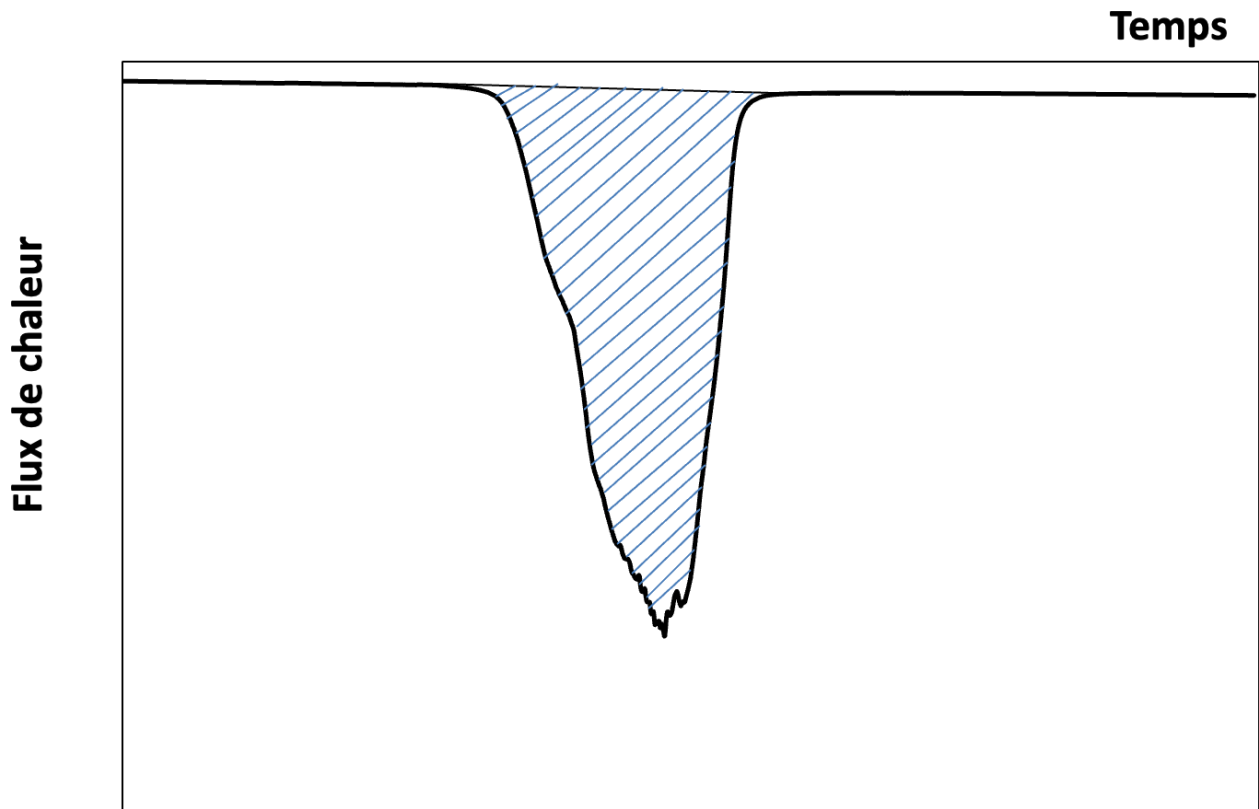


Figure 15: Détermination de l'enthalpie de dissociation d'un échantillon par intégration pendant la transformation endothermique

Par la suite, la capacité calorifique qui se définit comme la variation d'enthalpie due au seul changement de la température peut être déterminée en l'absence de toute transformation physico-chimique à partir de l'expression :

$$h_f = \frac{dT}{dt} K_{\text{calorimètre}} (C_e - C_r) \quad (\text{Eq. 37})$$

Où h_f est le flux de chaleur, $\frac{dT}{dt}$ est la vitesse de réchauffement, $K_{\text{calorimètre}}$ est la constante d'étalonnage

du calorimètre et $(C_e - C_r)$ correspond à la différence des capacités calorifiques entre l'échantillon et la référence.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Les expériences ont été réalisées avec de l'eau distillée. L'eau distillée est obtenue à partir d'un système de purification par évaporation/condensation. Le cyclopentane est fourni par Sigma Aldrich (pureté :

0.98) et le CO₂ par Air liquide sous forme d'une bouteille de 20 m³. Les données sur le cyclopentane et le CO₂ sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Données sur le cyclopentane et le dioxyde de carbone

Nom	Formule	Solubilité dans l'eau (cm ³ / 100g d'eau)	Masse molaire (g. mol ⁻¹)	Densité (g. dm ⁻³)	ΔH_{vap} (kJ.mol ⁻¹)	Phase
Dioxyde de carbone	CO ₂	90.1 (at 293K)	44.01	1.87	15.33	Gaz
Cyclopentane	c-C ₅ H ₁₀	Quasi nulle	70.13	751	28.8	Liquide

2.2 Dispositif expérimental

Le calorimètre différentiel à balayage est souvent utilisé pour étudier la thermodynamique des changements de phase, et notamment pour mesurer les propriétés thermo-physiques des matériaux à changement de phase utilisés pour le stockage, le transfert du froid et dans des applications de réfrigération.

Dans le contexte de ce travail, l'objectif principal de l'utilisation d'un calorimètre différentiel à balayage sous haute pression (Micro DSC VII - SETARAM) est l'étude des conditions d'équilibres thermodynamiques des hydrates étudiés, la mesure des températures de dissociation des hydrates et l'identification de l'ensemble des transformations qui affectent le flux de chaleur, à savoir les changements de phase ou les réactions endothermiques ou exothermiques.

Dans la configuration actuelle, le Micro DSC VII comporte deux cellules identiques. L'une contenant l'échantillon et l'autre servant de référence. Chaque cellule est constituée d'un creuset cylindrique de 0.3 ml en acier Hastelloy dont la tête est fermée à l'aide d'un bouchon vissé. L'étanchéité des cellules est assurée par un joint élastomère retenu par une bague anti-extrusion. La plage de température programmable varie de 223.1 K à 393.1 K. Les deux cellules de la Micro DSC étanches aux gaz sont capables de supporter des pressions allant jusqu'à 40 MPa. Les cellules peuvent être refroidies lentement par un système entièrement programmé afin d'assurer des expérimentations de très longue durée. Une bouteille de CO₂ est reliée à la cellule de l'échantillon par un manodétendeur permettant de régler manuellement la pression souhaitée dans le système. Un capteur de pression est connecté à l'enregistreur de données de la DSC pour enregistrer les changements de pression pendant la variation de la température. Le système est muni également de capteurs de flux de chaleur à semi-conducteur qui mesurent les échanges de chaleur entre les cellules et le four (*Figure 16*).

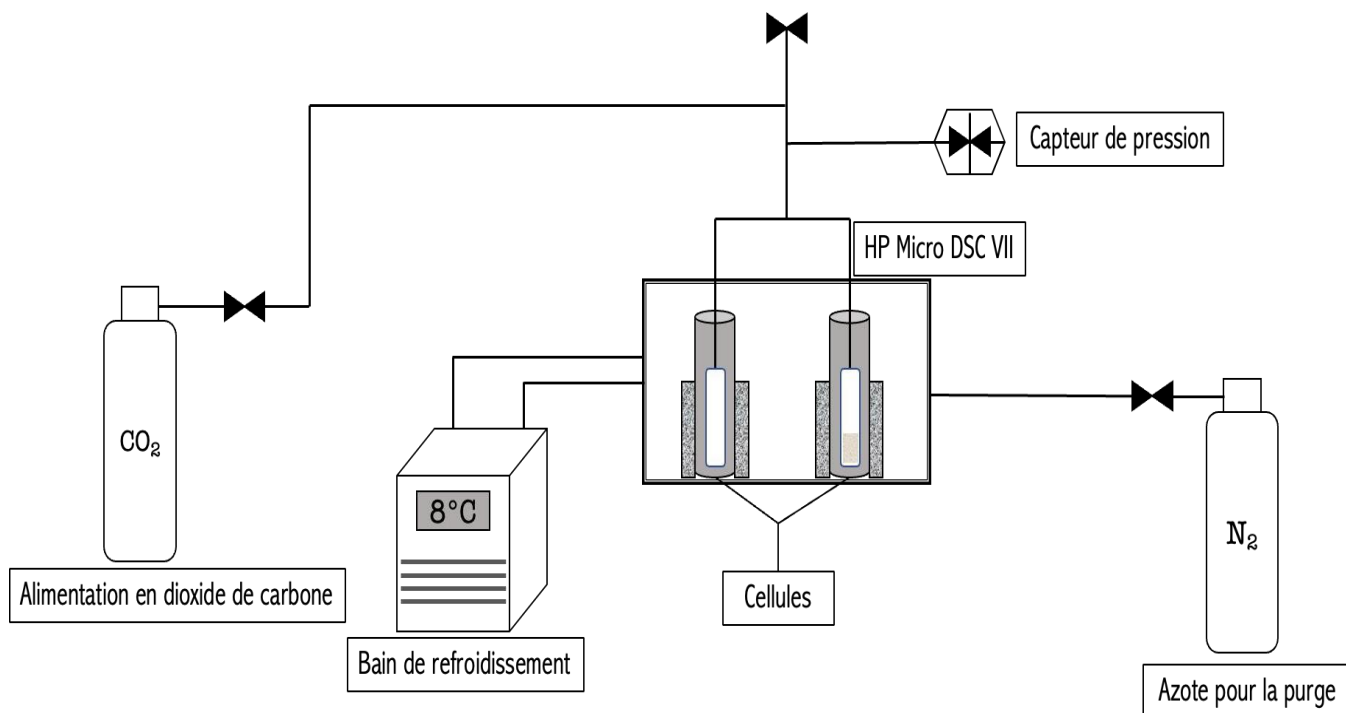


Figure 16 : Le schéma expérimental de la DSC

2.3 Protocole expérimental

Les objectifs principaux de l'ensemble des essais effectués en DSC sont la détermination des conditions d'équilibre thermodynamiques $p - T$ dans le système, les enthalpies de dissociation des hydrates, la capacité calorifique massique et la composition dans le système cyclopentane – eau – CO_2 à différentes pressions de CO_2 . Un excès de cyclopentane (un rapport volumique de 1 : 2 en cyclopentane) est utilisé pour l'ensemble des expériences. La procédure expérimentale pour la mesure et la quantification des paramètres de formation des hydrates mixtes $\text{CP} + \text{CO}_2$ est la suivante :

Dans un premier temps, un échantillon liquide (50 μl d'eau et 100 μl de cyclopentane) est pesé à l'aide d'une balance analytique de précision (résolution $\pm 0.01\text{mg}$) puis chargé dans la cellule. En raison de la très faible miscibilité du cyclopentane et de l'eau, les deux liquides restent séparés et constituent deux phases immiscibles. La cellule contenant l'échantillon est placée dans le bloc calorimétrique purgé en continu par un flux d'azote pour éviter la condensation de l'eau atmosphérique lors des phases de refroidissement. La cellule est ensuite connectée à la ligne d'alimentation de CO_2 et purgée au moins 5 fois afin d'évacuer le maximum d'air restant. La pression initiale en CO_2 est réglée à la valeur souhaitée qui correspond généralement aux conditions initiales. La pression dans la cellule dépendra par la suite de la dissolution du gaz dans les liquides, de la consommation de gaz pendant la formation des hydrates ou de la libération de gaz pendant leur dissociation. La pression dépend également du programme de température imposée à la cellule.

L'enregistrement du signal de pression (jusqu'à 40 MPa avec une précision de mesure de ± 0.25 % de la mesure) en même temps que les signaux habituels de température (une vaste plage de température allant de -45 °C à 120 °C) et de flux de chaleur (une précision de mesure de : ± 0.4 μ w) permet le suivi de la consommation ou de la libération du gaz dans la cellule au long du programme avec une haute précision. Une fois atteinte la température basse du programme, plusieurs phases métastables peuvent coexister outre la phase thermodynamiquement stable. La cristallisation du mélange CP + CO₂ + H₂O en dehors de l'équilibre peut former jusqu'à quatre phases solides : les hydrates simples de cyclopentane (CPH), des hydrates de CO₂, les hydrates mixtes CP + CO₂ et la glace. Une compétition entre ces différents solides pourra avoir lieu si l'évolution vers la phase stable est empêchée ou ralentie à cause des transferts de matière, en particulier la diffusion d'espèces entre phases peu miscibles.

Afin de maximiser le taux de conversion du mélange CP + H₂O + CO₂ en hydrate mixte de CP + CO₂, une séquence de cycles de refroidissement et de réchauffement est appliquée pour cristalliser et faire fondre successivement les phases métastables (glace et hydrate de cyclopentane) et accumuler l'hydrate mixte stable (les hydrates de CP + CO₂). A cette fin, la température supérieure des cycles est fixée à des valeurs qui n'atteignent pas la température de dissociation des hydrates mixtes et qui correspond dans le cas de notre étude à une température de l'ordre de 281.15 K. La

Figure 17 montre les évolutions du flux de chaleur et de la pression pendant une séquence typique de cycles réalisée pour former les hydrates mixtes CP + CO₂. Cette séquence est réalisée à une pression initiale en CO₂ de 0.175 MPa et les cycles de températures ont été réalisés à une vitesse de 2 K/min en montée et en descente. Au cours de chaque cycle thermique, une diminution de la taille du pic de cristallisation et de dissociation est observée, indiquant la disparition des solides les moins stables dans le système (glace, hydrate de cyclopentane...). Lorsque les deux pics sont stables et qu'aucune évolution supplémentaire n'est observée, un programme de chauffage plus lent est appliqué à 0.2 K/min jusqu'à une température de 293.15 K afin d'obtenir une dissociation complète des hydrates mixtes de CP + CO₂.

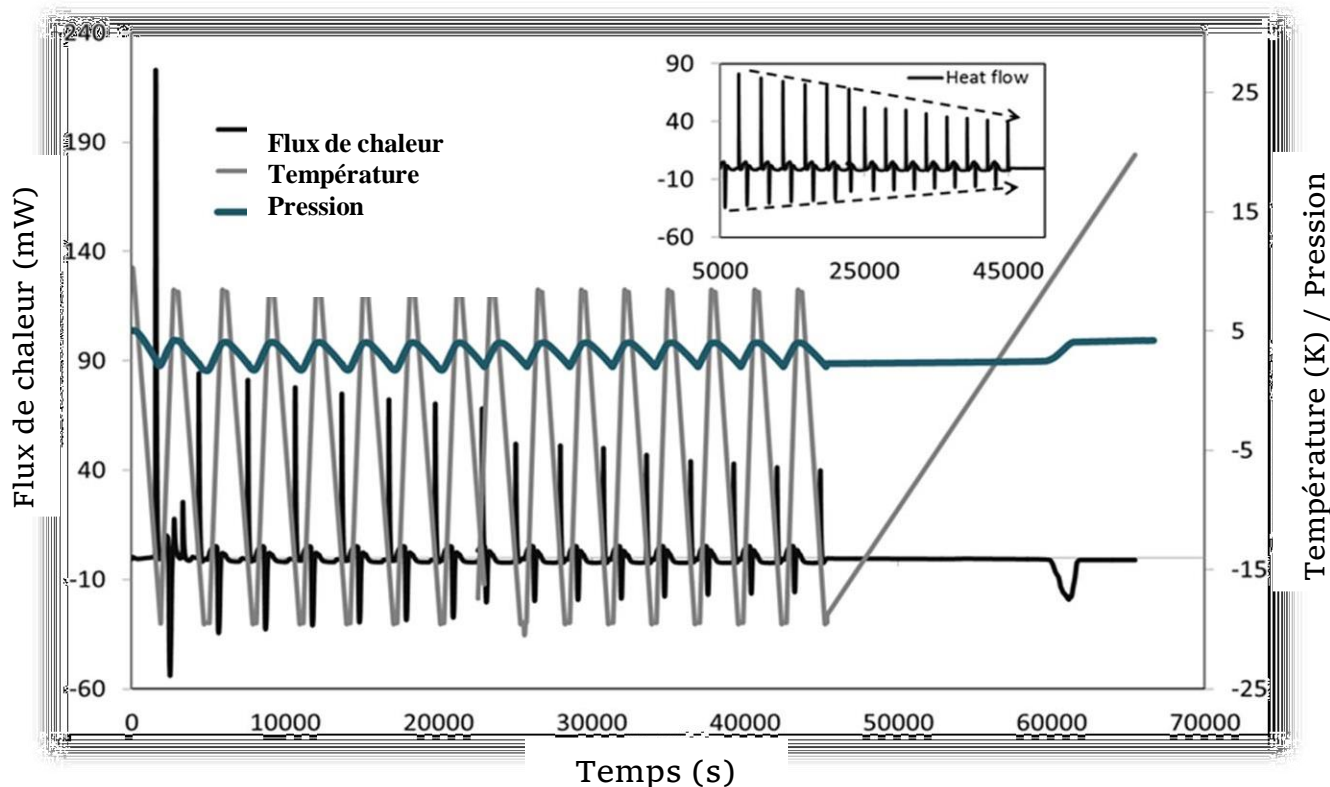


Figure 17 : Cycle thermique à 0.25 MPa pour améliorer la conversion du mélange CP - H₂O - CO₂ en hydrates mixtes de CP + CO₂ en DSC

3. Les propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CP + CO₂

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats de l'étude thermodynamique des hydrates mixtes de CP + CO₂, en particulier les résultats liés à la dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂ par calorimétrie DSC. Pour l'ensemble des essais conduits et présentés dans cette section, le volume initial en eau et en cyclopentane est le même avec un rapport en volume de (1 : 2) en cyclopentane comme mentionné auparavant dans la [section 2.3](#).

Dans un premier temps, les données expérimentales de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂ sont rapportées à différentes pressions et températures, et sont comparées par la suite aux données de la littérature ([section 3.1](#)). Puis, l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂ est déterminée par deux méthodes différentes : par utilisation de l'équation de Clausius-Clapeyron et par intégration dupic de flux de chaleur ([section 3.2](#)).

Ensuite, le bilan de matière permettant d'estimer la composition des hydrates mixtes CP + CO₂ est détaillé à une pression d'équilibre de 0.25 MPa et est utilisé pour calculer la capacité calorifique massique des hydrates mixtes de CP + CO₂ ([section 3.3](#)). Le point d'équilibre à (0.25 MPa, 282.4 K) a été conservé pour la détermination de l'ensemble des propriétés thermodynamique car il fournit un meilleur pic de dissociation et assure ainsi une meilleure détermination de la capacité calorifique massique ([section 3.4](#)).

3.1 Étude de l'équilibre thermodynamique des hydrates mixtes de CP + CO₂

La *Figure 18* est un agrandissement du pic de dissociation de l'hydrate mixte de CP + CO₂ sous une pression d'équilibre de 0.25 MPa à l'issue de l'accumulation des cycles successifs de refroidissement/réchauffement.

Pour déterminer les points d'équilibres, seuls les pics de dissociation sont utilisés car la cristallisation des phases aqueuses, en particulier des hydrates, sont soumis à un sous-refroidissement important.

Compte tenu du mode dynamique du calorimètre DSC, le système ne peut être considéré comme suffisamment proche de l'équilibre que lorsque le flux de chaleur est proche de la valeur zéro, comme il est montré sur la *Figure 18*. Le point P_{onset} correspond au démarrage de la remontée en pression liée à la dissociation. Une projection perpendiculaire du point d'inflexion du signal de flux de chaleur permet la détermination de la température d'équilibre T_{onset} . La température de début de dissociation coïncide avec le signal de pression au début de la dissociation indiquant que le gaz est libéré en même temps que la quantité de chaleur commence à être consommée pour assurer la dissociation des hydrates. Ainsi, les coordonnées du point d'équilibre correspondent au point (T_{onset} , p_{onset}).

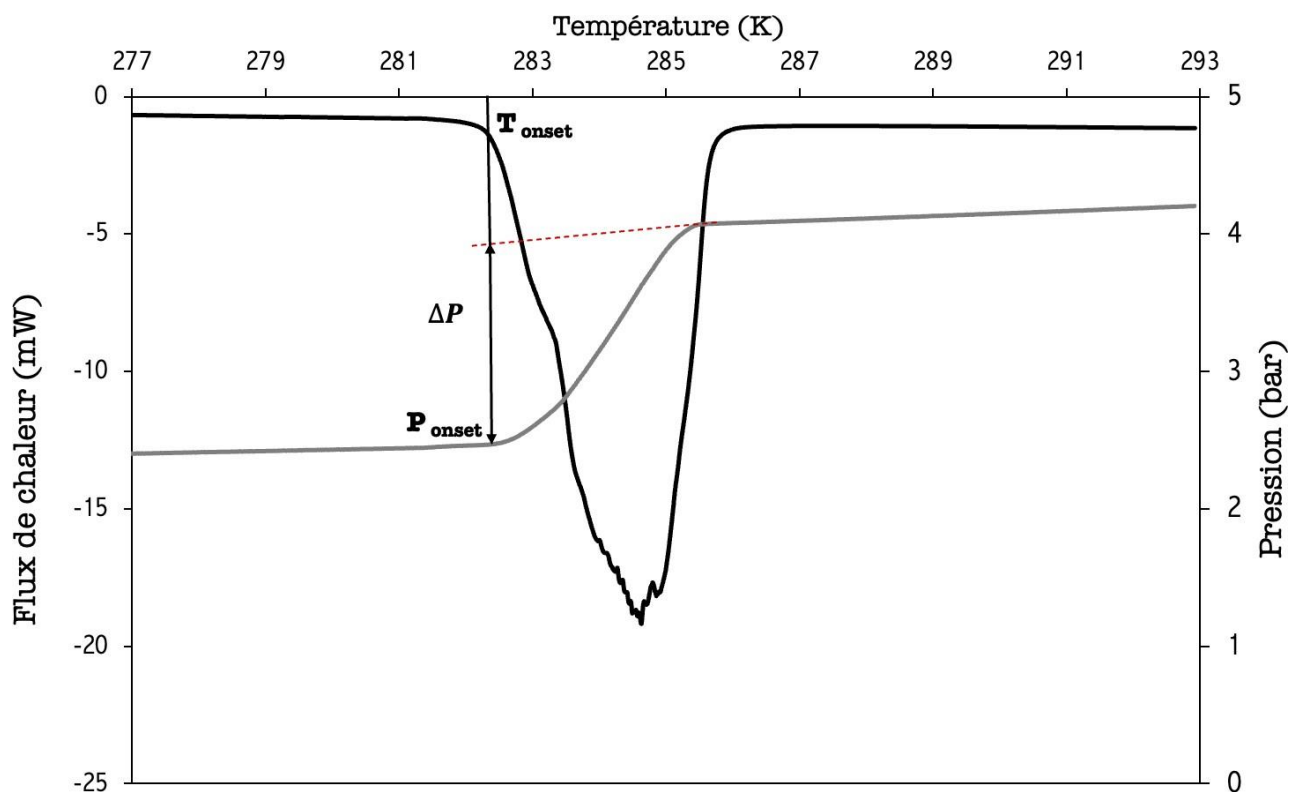


Figure 18 : Thermogramme type d'un essai de détermination de point d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO₂

Les températures de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂ correspondent à des valeurs de pressions d'équilibre comprises entre [0.1 - 4.3] MPa qui sont regroupées dans le *Tableau 6*. Ces résultats sont également tracés sur la *Figure 19* et comparés aux résultats présents dans la littérature.

Les données de pression et de température d'équilibres s'accordent globalement bien entre les différents auteurs. Toutefois, lorsque le mélange CP - CO₂ - H₂O s'enrichit en dioxyde de carbone, les points d'équilibres se décalent davantage, ce qui semblerait être lié à la liquéfaction de CO₂ à très haute pression (à partir de 3.5 MPa).

Tableau 6 : Les températures de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂ à différentes pressions

T /K (±0.02 K)	p /MPa	T /K (±0.02 K)	p /MPa
279.7	0.00 ± 0.00	289.5	1.47 ± 0.04
281.4	0.15 ± 0.004	289.8	1.83 ± 0.05
281.5	0.16 ± 0.004	289.8	1.84 ± 0.05
282.2	0.24 ± 0.01	290.4	1.94 ± 0.05
282.4	0.25 ± 0.01	290.4	1.90 ± 0.05
282.8	0.28 ± 0.01	290.5	2.20 ± 0.06
284.4	0.45 ± 0.01	290.1	2.33 ± 0.06
285.7	0.63 ± 0.02	291.0	2.46 ± 0.06
286.5	0.95 ± 0.02	291.1	2.54 ± 0.06
286.8	0.83 ± 0.02	290.4	2.80 ± 0.07
288.1	1.04 ± 0.03	292.0	3.48 ± 0.09
288.9	1.42 ± 0.04	292.0	3.57 ± 0.09
288.9	1.64 ± 0.04	292.1	4.34 ± 0.11
289.1	1.47 ± 0.04		

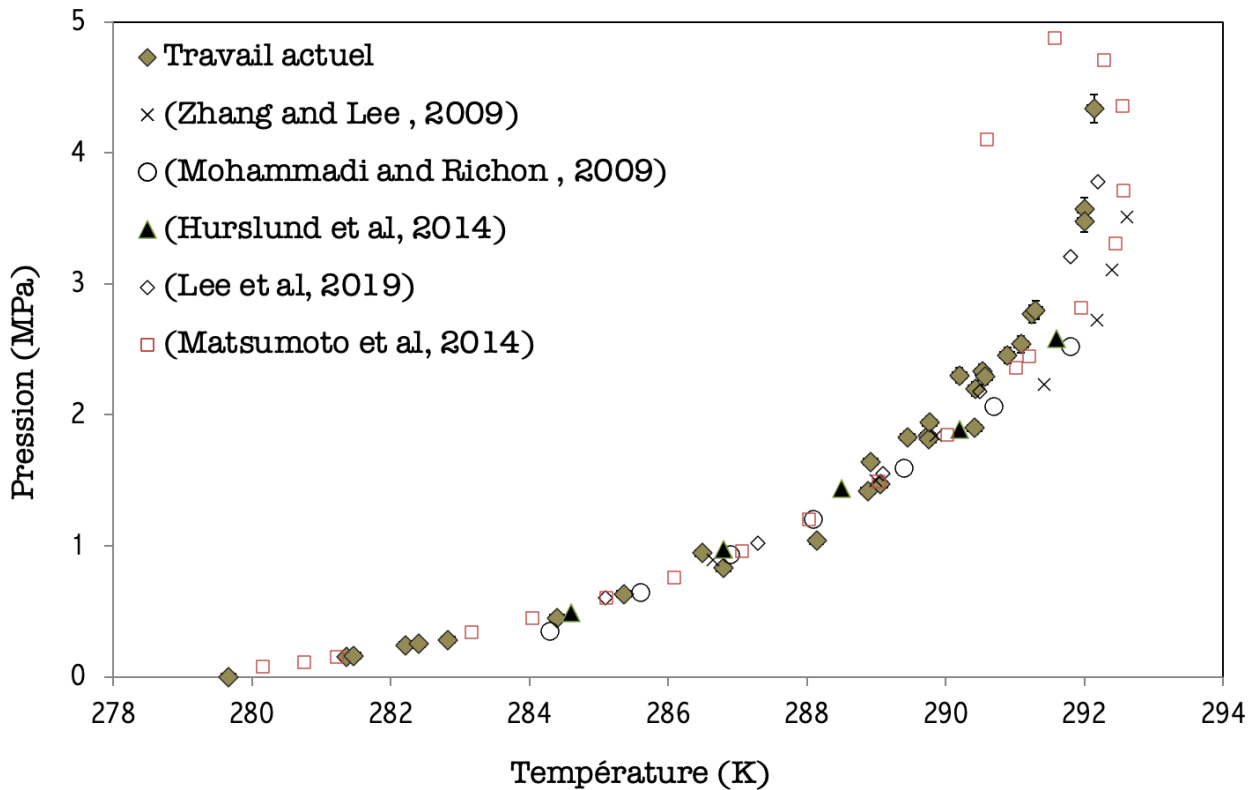


Figure 19 : le diagramme d'équilibre ($p - T$) des hydrates mixtes de CP + CO₂

3.2 L'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂

Les thermogrammes de dissociation sont utilisés pour déterminer l'enthalpie de dissociation par deux méthodes différentes :

L'intégration des pics DSC : Le signal du calorimètre Micro DSC VII permet l'obtention d'une mesure directe de l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂. En connaissant la masse d'eau introduite précisément et en supposant que la conversion de l'eau en hydrate est totale (en raison de la séquence des cycles de refroidissement/ réchauffement), l'enthalpie de dissociation par unité de masse d'eau contenue dans l'hydrate est obtenue par intégration du pic de dissociation.

Dans le cas d'une conversion incomplète de l'eau, il est possible d'estimer et de soustraire la quantité d'eau non convertie en intégrant le pic de fusion de la glace qui devra se produire à 273.15 K. Ce pic correspond à une chaleur de dissociation par unité de masse d'eau. La chaleur correspondant à la fusion du pic de la glace est de 6 kJ/ mole d'eau.

Équation de Clausius-Clapeyron : En cas d'absence de données sur la quantité de CO₂ piégée dans la phase hydrate, l'approximation de Clausius-Clapeyron, qui consiste à négliger dans la variation de volume $\Delta^{H \rightarrow L+V}v$ la partie due aux volumes des phases condensées, est également utilisée pour le calcul de l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes CP + CO₂ par détermination de la pente monovariante de l'équilibre des phases (G.D. Holder et al., 1988):

$$\frac{d \ln(p)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_1}{ZR} \quad (\text{Eq. 38})$$

Où p et T sont respectivement, la pression et la température d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO₂. ΔH_1 est l'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte par mole de CO₂, Z est le facteur de compressibilité du CO₂ qui peut être déterminé à partir de l'équation d'état de Benedict Webb Rubin (BWR), R est la constante universelle des gaz. La

Figure 20 représente la droite représentative de $\ln(p)$ en fonction de $1/T$ pour les hydrates mixtes de CP + CO₂. La pente de la droite est égale à $\frac{-\Delta H_1}{ZR}$, et permet de calculer l'enthalpie de dissociation de l'hydrate en kJ/mol de CO₂. Le Tableau 7 reprend les résultats obtenus à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron, ainsi que les valeurs de l'enthalpie de dissociation des hydrates par mole d'eau obtenus par intégration des pics de dissociation à différentes pressions d'équilibre.

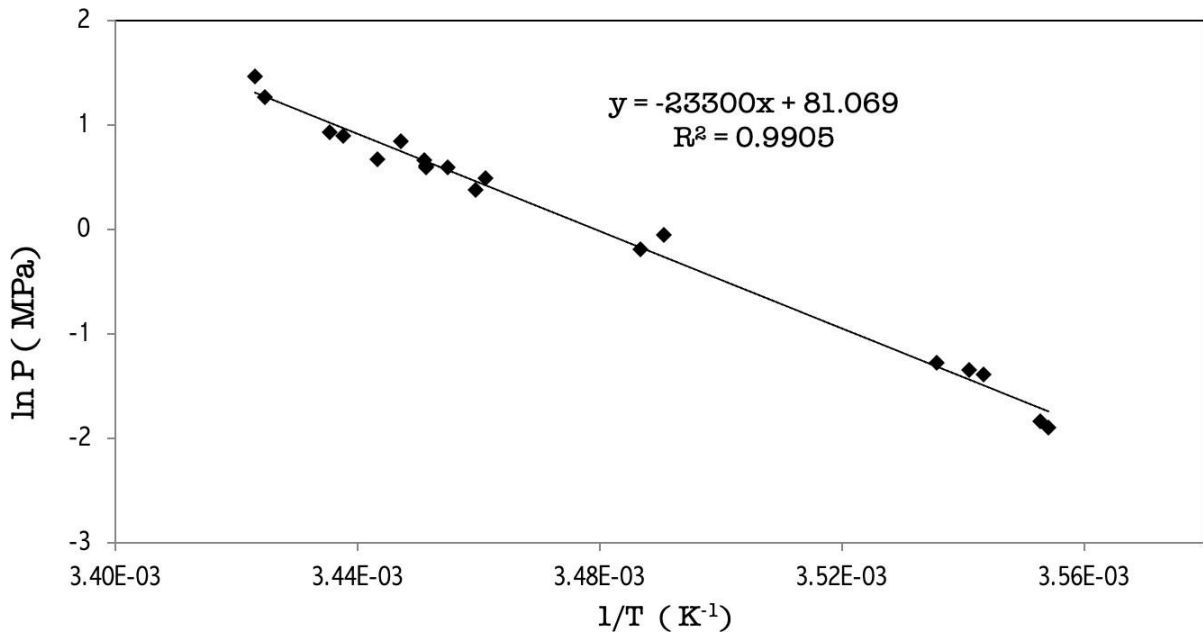


Figure 20 : Diagramme de phase $p - T$ à partir de l'équation de Clausius Clapeyron

Sur la Figure 21 sont reportées les valeurs des enthalpies de dissociation des hydrates mixtes obtenues directement de la DSC, ainsi que les enthalpies de dissociation issues de la littérature pour différents types d'hydrates de gaz (Deschamps and Dalmazone, 2009; G.D. Holder et al., 1988; Mayoufi et al., 2010; Sandler, 1994). Les hydrates mixtes de CP + CO₂ présentent les valeurs d'enthalpie les plus élevées sur toute la gamme de pression en comparaison avec d'autres hydrates mixtes de CO₂. Ces valeurs sont environ 30 % plus élevées et elles restent plus élevées même à la plus basse valeur de pression d'équilibre.

Une augmentation des valeurs de l'enthalpie de dissociation de 406.78 à 466.39 kJ.kg⁻¹ pour une pression d'équilibre variant de 0 à 0.5 MPa est mise en évidence, suivie d'une stabilisation autour de 500 kJ.kg⁻¹ d'eau à haute pression d'équilibre (à partir de 1 MPa).

L'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes peut être obtenue à une pression inférieure à celle de plusieurs autres matériaux à changement de phase concurrents tels que les hydrates de CO₂ (qui présentent eux aussi une enthalpie de 500 mais à P_{équilibre} > 1 MPa). Donc, l'utilisation des hydrates mixtes de CP + CO₂ en tant que MCP pour la réfrigération secondaire apparaît prometteuse d'un point de vue énergétique et nécessite d'être étudiée systématiquement afin de tenir compte également de l'impact lié à l'utilisation du CP.

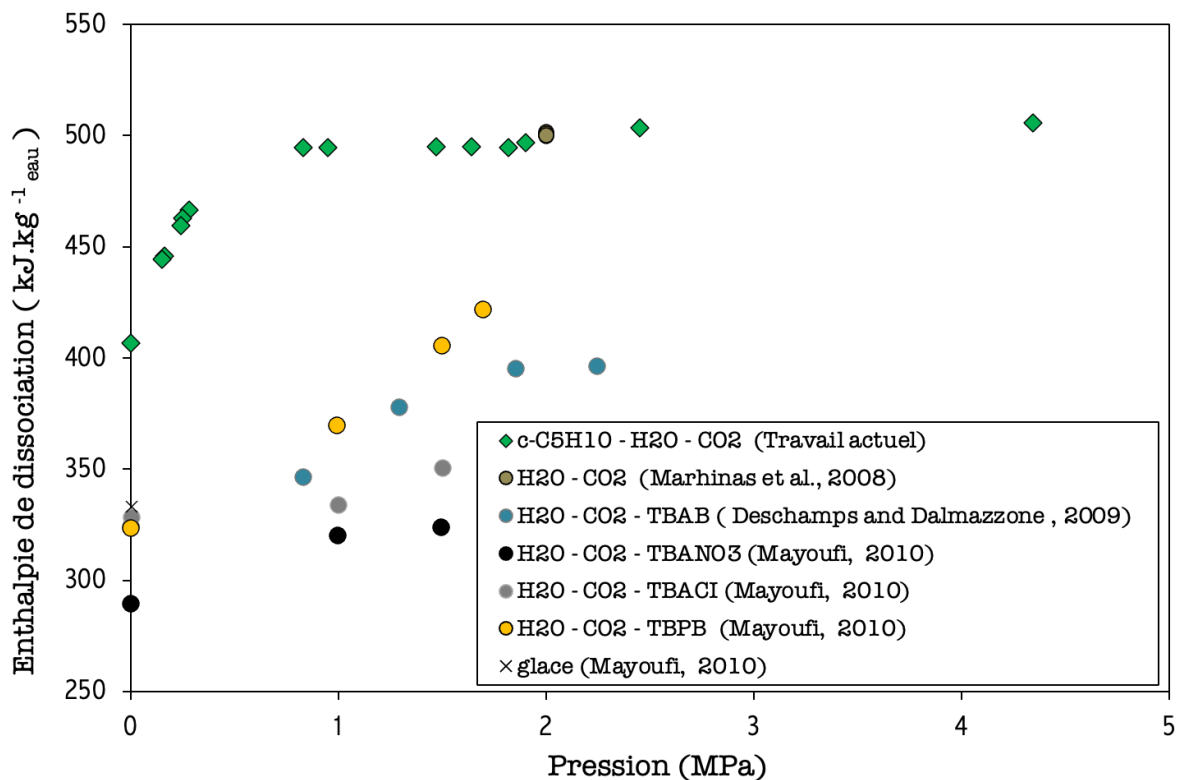
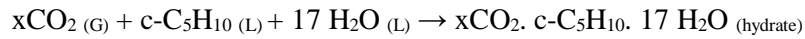


Figure 21 : La variation de l'enthalpie de dissociation en fonction de la pression de l'équilibre

Une connaissance approfondie des propriétés des hydrates de gaz sur plusieurs aspects (thermodynamique, rhéologique, thermique...) est nécessaire. Certaines de ces propriétés sont accessibles par des méthodes de détermination directes, telles que les enthalpies de dissociation. Pour d'autres propriétés, il n'existe pas de méthodes facilement accessibles ni de protocoles directement applicables pour les déterminer. Dans ce cas, des méthodes indirectes permettant l'approximation de ces propriétés sont adoptées. Dans ce qui suit, la quantité de gaz piégée dans les cages de clathrates d'hydrates afin de stabiliser les hydrates mixtes de CP + CO₂ est déterminée en se reposant sur la méthode d'exploitation du signal de pression lors de la phase de dissociation des hydrates mixtes.

3.3 La quantité de CO₂ incluse dans la formation des hydrates mixtes

Compte tenu de la structure type II des hydrates mixtes de CP + CO₂ (De Hemptinne and Behar, 2000; Sloan Jr et al., 2007) tout en supposant que les molécules de cyclopentane occupent 100 % des grandes cavités (Zhang et al., 2004), la composition des hydrates mixtes formés à partir des différents composants eau, cyclopentane et dioxyde de carbone peut être présentée par la formule suivante :



Cette formule peut être utilisée pour déterminer les quantités de différents composants en jeu dans le système. Le nombre de moles d'hydrate peut tout d'abord être obtenu à partir de l'équation (Eq. 39) tout en connaissant le nombre de moles d'eau total présentes au sein de la phase hydrate (une conversion totale de l'eau de la phase liquide en phase hydrate est supposée) :

$$n_{hydrate} = n_{eau\ dans\ hydrate} / 17 \quad (\text{Eq. 39})$$

Par ailleurs, le rapport entre les valeurs de l'enthalpie de dissociation précédemment mesurée par DSC exprimées en kilojoules par mole de H₂O ΔH_2 , et les valeurs d'enthalpie déterminées par l'équation de Clausius-Clapeyron en kilojoules par mole d'eau ΔH_1 , permet d'exprimer le rapport x par (Eq. 40) :

$$x = \frac{\Delta H_2 / \text{molH}_2\text{O}}{\Delta H_1 / \text{molCO}_2} \times 17 \quad (\text{Eq. 40})$$

Ce rapport reflète une approximation du taux de remplissage des petites cages de l'hydrate mixte en CO₂. Ensuite, le nombre molaire de dioxyde de carbone n_{CO_2} est calculé à partir des valeurs x et de la quantité molaire d'hydrates mixtes, en utilisant (Eq. 41) puis présentées dans le Tableau 7:

$$n_{CO_2} = \frac{n_{hydrate}}{x} \quad (\text{Eq. 41})$$

Comme cela a été expliqué dans la section 3.2, la relation de Clausius-Clapeyron néglige la quantité de gaz qui reste piégé en phase liquide après dissociation. Les valeurs trouvées et exposées dans le Tableau 7 montrent que le nombre de moles de CO₂ consommé varie légèrement avec la pression du gaz en raison de présence d'une quantité de gaz dissoute dans le liquide et ne participe pas au remplissage des cavités. Cette analyse est donc considérée comme valable dans le cas où le gaz occupe uniquement les petites cavités pour stabiliser les hydrates et que la quantité d'eau et de cyclopentane utilisée est la même pour toutes les expériences réalisées.

En connaissant la structure de l'hydrate ainsi que sa composition en gaz, il est ensuite possible de calculer le rapport relatif entre l'eau et les molécules invités, appelé nombre d'hydratation :

$$nb_h = \frac{n_{H_2O}}{n_{CP+CO_2}} = \frac{17}{1+x} \quad (\text{Eq. 42})$$

Pour les hydrates mixtes de CP + CO₂, dont la structure est de type II avec 16 petites cavités et 8 grandes cavités et en supposant que le cyclopentane occupe toutes les grandes cavités, tandis que le CO₂ n'occupe que les petites cavités, le nombre d'hydratation trouvé est aux alentours de 10. Cette valeur obtenue à différentes pressions d'équilibre est beaucoup plus élevée que la valeur minimale du nombre d'hydratation qui est supposé être de l'ordre de 136/ 24 = 5.67. Néanmoins, la valeur du nombre d'hydratation reste proche de celle obtenue par Lee et al (Lee et al., 2019) qui ont opté pour une méthode de détermination expérimentale du nombre d'hydratation à une pression d'équilibre de 3 MPa comme il est montré dans la *Figure 22*. Le nombre d'hydratation a été obtenu de la même façon à partir de l'occupation des cages par les molécules invitées mais calculé à partir de l'affinement de Rietveld des pics PXDR (diffraction des rayons X sur les poudres). Aucune autre donnée ne semble être disponible dans la littérature pour pouvoir les comparer aux résultats obtenus à différentes pressions.

Tableau 7 : composition de l'hydrate mixte de CP + CO₂ dans le système eau-cyclopentane-CO₂; ΔH₁, est l'enthalpie de dissociation des hydrates mesurée par DSC et ΔH₂ celle calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron.

T /K (±0.2 K)	p /MPa	ΔH₁ (kJ. mol⁻¹ CO₂)	ΔH₂ (kJ. mol⁻¹ H₂O)	x	n_{hydrate} .10³ (mol)	n_{CO2} .10⁵ (mol)
281.4	0.15±0.004	193.38 ± 23	7.99±0.1	0.70±0.1	0.154±0.03	0.219±0.05
281.5	0.16±0.004	193.38 ± 23	8.03±0.2	0.71±0.1	0.154±0.03	0.218±0.05
282.2	0.24±0.01	193.39 ± 24	8.27±0.1	0.73±0.1	0.154±0.03	0.211±0.05
282.4	0.25±0.01	193.39 ± 24	8.33±0.1	0.73±0.1	0.154±0.03	0.210±0.05
282.8	0.28±0.01	193.39 ± 24	8.39±0.1	0.74±0.1	0.154±0.03	0.208±0.05
286.5	0.95±0.02	193.41 ± 24	8.90±0.2	0.78±0.1	0.150±0.03	0.192±0.05
288.9	1.64±0.04	193.42 ± 24	8.91±0.1	0.78±0.1	0.157±0.03	0.200±0.05
289.5	1.82±0.05	193.42 ± 24	8.90±0.1	0.78±0.1	0.150±0.03	0.192±0.05
290.4	1.96±0.05	193.42 ± 24	8.97±0.2	0.79±0.1	0.154±0.03	0.194±0.05
290.9	2.45±0.06	193.42 ± 24	9.06±0.2	0.80±0.1	0.150±0.03	0.189±0.05
292.0	3.57±0.09	193.43 ± 24	8.97±0.1	0.79±0.1	0.157±0.03	0.199±0.05
292.1	4.34±0.11	193.43 ± 24	8.95±0.1	0.79±0.1	0.157±0.03	0.199±0.05

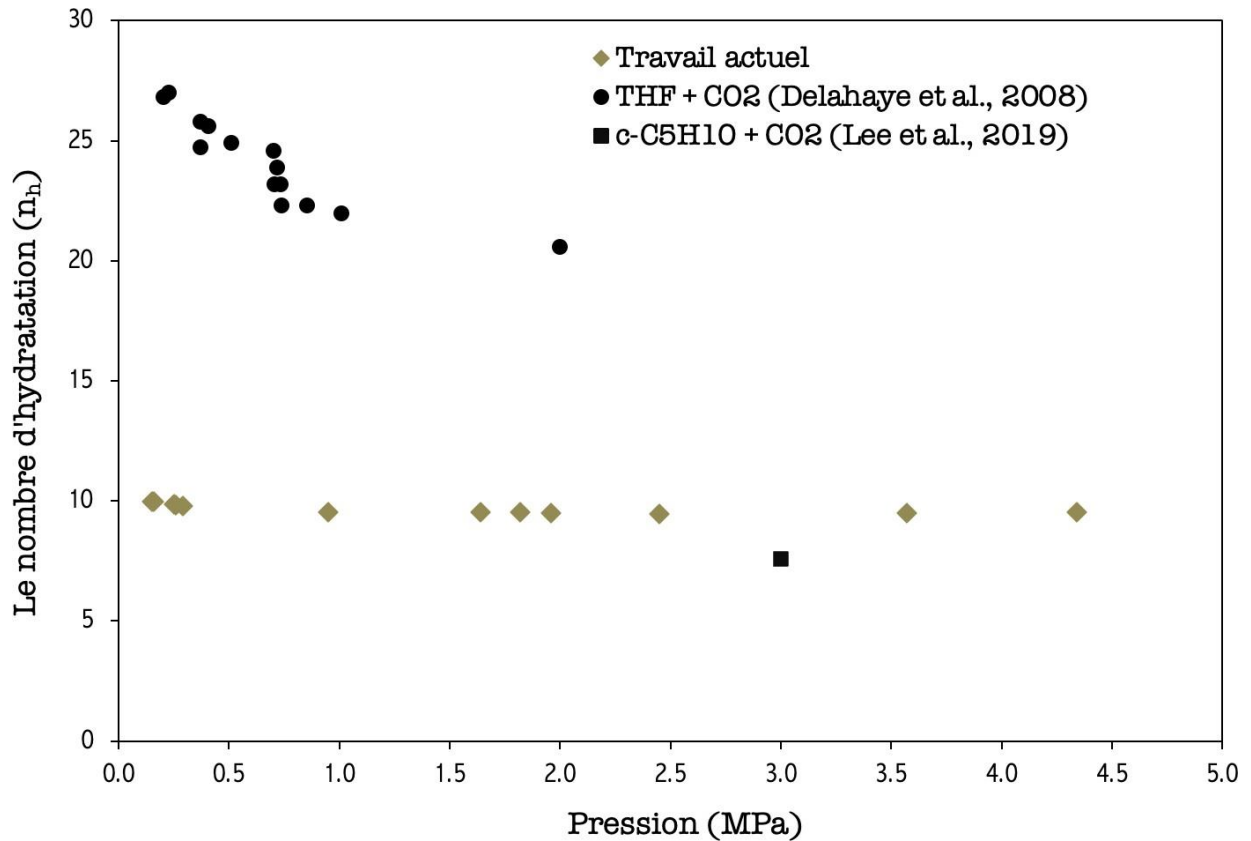


Figure 22 : la variation du nombre d'hydratation en fonction de la pression d'équilibre des hydrates de CP + CO₂

Comme mentionné précédemment, le nombre de moles d'hydrate, $n_{hydrate}$ est calculé en utilisant le rapport $n_{H_2O}/17$. À 0.25 MPa, la masse molaire des hydrates mixtes est également calculée. La masse d'hydrate formée est estimée comme indiqué dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition à l'équilibre du système eau liquide + cyclopentane liquide + CO₂ gaz + hydrate mixte de CP + CO₂

Composition	$n_{hydrate}$ (mol)	M (g.mol ⁻¹)	m (mg)	Taux de conversion (%)
c-C ₅ H ₁₀ + CO ₂ hydrate	$0.15 \cdot 10^{-3}$	408.23	62.70	100

3.4 Capacité calorifique massique des hydrates mixtes de CP + CO₂

La capacité calorifique peut également être déterminée par analyse du thermogramme de dissociation. Cette détermination est souvent délicate car elle nécessite l'obtention d'un signal de flux thermique très stable avant et après la dissociation des hydrates, ce qui explique le manque de données sur les valeurs de capacité calorifique massique de différents types d'hydrates dans la littérature.

La Figure 23 présente un thermogramme de dissociation d'hydrate à une pression d'équilibre de 0.25 MPa avec un signal stable utilisé pour la détermination de la valeur de la capacité calorifique C_p (Eq. 44).

A toute température inférieure à 281 K (*Figure 23*), la cellule de l'échantillon est supposée contenir une quantité de cyclopentane liquide, le dioxyde de carbone en phase gazeuse et des hydrates mixtes de CP + CO₂. Après que les hydrates mixtes de CP + CO₂ se forment et que l'équilibre thermodynamique s'établit au sein du système, le gaz introduit dans la cellule de la DSC se répartit globalement au sein des deux phases : la phase hydrate et la phase gazeuse. De la même manière que dans la section précédente, la présence de CP et d'eau dans la phase gazeuse est négligée ce qui revient à dire que la phase gazeuse après formation ne contient que la quantité de CO₂ non consommée par les hydrates mixtes.

$$n_{CO_2} = n_{CO_2_{init}} - n_{CO_2_{consommé}} \quad (Eq. 43)$$

Durant la formation d'hydrates, toute la quantité d'eau est consommée et un excès de cyclopentane est utilisé. A partir de cette hypothèse et de l'équation (*Eq. 46*), la détermination de la capacité calorifique massique de l'hydrate mixte de CP + CO₂ est possible en connaissant la quantité d'hydrate formée $n_{hydrate}$, le gaz libre dans le mélange ($n_{CO_2} = n_{CO_2_{init}} - n_{CO_2_{consommé}}$) (*Tableau 7*), et la quantité de cyclopentane non consommée pendant la formation de l'hydrate ($n_{cyclopentane} = n_{cyclopentane_{init}} - \frac{1}{17}n_{H_2O_{init}}$).

En outre, après la phase de dissociation des hydrates, une quantité d'eau liquide $n_{i_{H_2O}}$, de cyclopentane liquide $n_{i_{cyclopentane}}$ et de dioxyde de carbone restent dans le mélange. (*Eq. 47*) (*Tableau 10*) .

$$C_p = \frac{\dot{q}}{\frac{dT}{dt}} \quad (Eq. 44)$$

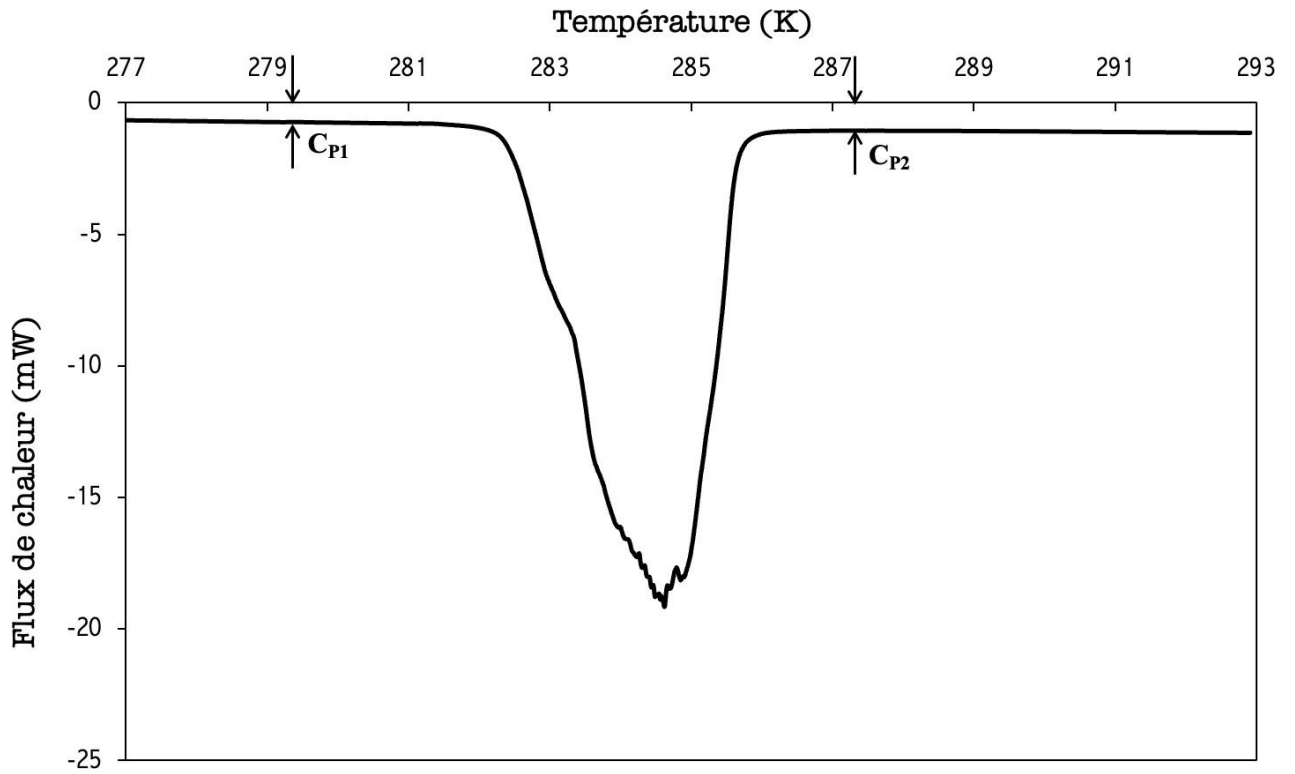


Figure 23 : Thermogramme d'un pic de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂

Tableau 9 : La capacité calorifique massique de l'hydrate mixte de CP + CO₂ avant dissociation C_{p1} , après dissociation C_{p2}

Les hydrates c-C ₅ H ₁₀ + CO ₂	C _{P1}	C _{P2}
C _P (J. K ⁻¹)	0.12 ± 0.01	0.23 ± 0.01
C _P (J. K ⁻¹ . kg ⁻¹)	962.5 ± 71	1862.5 ± 65

Où \dot{q} est le flux de chaleur en mW et $\frac{dT}{dt}$ est la vitesse de réchauffement du four de la DSC en K/ min.

L'utilisation de l'équation (Eq. 45) permet la détermination de C_{p1} et par la suite le calcul de la capacité calorifique massique des hydrates mixtes de CP + CO₂ :

$$C_{p1} = m_H c_{pH} + m_{c-C_5H_{10}} c_{p_{c-C_5H_{10}}} + m_{CO_2} c_{p_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$c_{pH} = \frac{C_{p1} - m_{c-C_5H_{10}} c_{p_{c-C_5H_{10}}} - m_{CO_2} c_{p_{CO_2}}}{m_H} \quad (\text{Eq. 46})$$

$$C_{p2} = m_{H_2O} c_{p_{H_2O}} + m'_{c-C_5H_{10}} c_{p_{c-C_5H_{10}}} + m'_{CO_2} c_{p_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 47})$$

Durant l'expérience, les hydrates mixtes de CP + CO₂ se forment dans un système fermé ce qui permet de considérer que les masses de l'eau et de cyclopentane restent constantes après dissociation des hydrates de CP + CO₂. A partir de cette hypothèse, la détermination de la quantité des différents composants en jeu est possible. Ainsi, le C_{pH} à différentes températures est finalement calculé à partir de l'équation (Eq. 46) en utilisant les données expérimentales de C_{p1} et la capacité calorifique des différents composants des hydrates mixtes rapportées dans la littérature (Tableau 10) (Tableau 11).

Tableau 10 : La capacité calorifique des composants formant les hydrates

Parameter	Cyclopentane	Carbon dioxide	Water
C_p (J. K ⁻¹ . kg ⁻¹)	1740	861	4194

Tableau 11 : La capacité calorifique des hydrates mixtes de CP + CO₂ dans un intervalle de température [277.9 - 282.2] K

T (K) (±0.2 K)	C_{p1} (J. K ⁻¹) (±0.01 J. K ⁻¹)	C_{p1} (J. K ⁻¹ . kg ⁻¹) (±71 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹)	C_{pH} (J. K ⁻¹ . kg ⁻¹ _{hydrate}) (±188 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹ _{hydrate})	C_{pH} (J. K ⁻¹ . kg ⁻¹ _{au}) (±251 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹ _{eau})
277.9	0.102	850	1263.8	1685.9
278.4	0.105	875	1311.6	1749.8
278.7	0.108	900	1359.5	1813.6
279.0	0.111	925	1407.3	1877.4
279.6	0.114	950	1455.2	1941.3
279.9	0.117	975	1503.0	2005.1
280.2	0.120	1000	1550.9	2068.9
280.5	0.123	1025	1598.7	2132.6
280.8	0.126	1050	1646.6	2196.6
281.2	0.129	1075	1694.4	2260.4

En ayant résolu les bilans de matière de l'équation (Eq. 45) à l'équation (Eq. 47), l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température est obtenue entre 277.9 K et 281.2 K. Sur la Figure 24, les valeurs de C_p des hydrates mixtes de CP + CO₂ à la pression d'équilibre de 0.25 MPa en J.K⁻¹.kg⁻¹ d'eau sont rapportées et comparées aux résultats de Martinez Valentin-Gamazo (2009) correspondant à la corrélation de la capacité calorifique massique des hydrates mixtes de THF + CO₂ obtenue à partir des données expérimentales à une pression de l'ordre de 0.37 MPa. Enfin la Figure 24 regroupe les valeurs de C_{pH} des deux types d'hydrates. Il est constaté que la capacité calorifique augmente avec la température d'une manière plus significative pour les hydrates mixtes de CP + CO₂ que pour les hydrates mixtes de THF + CO₂.

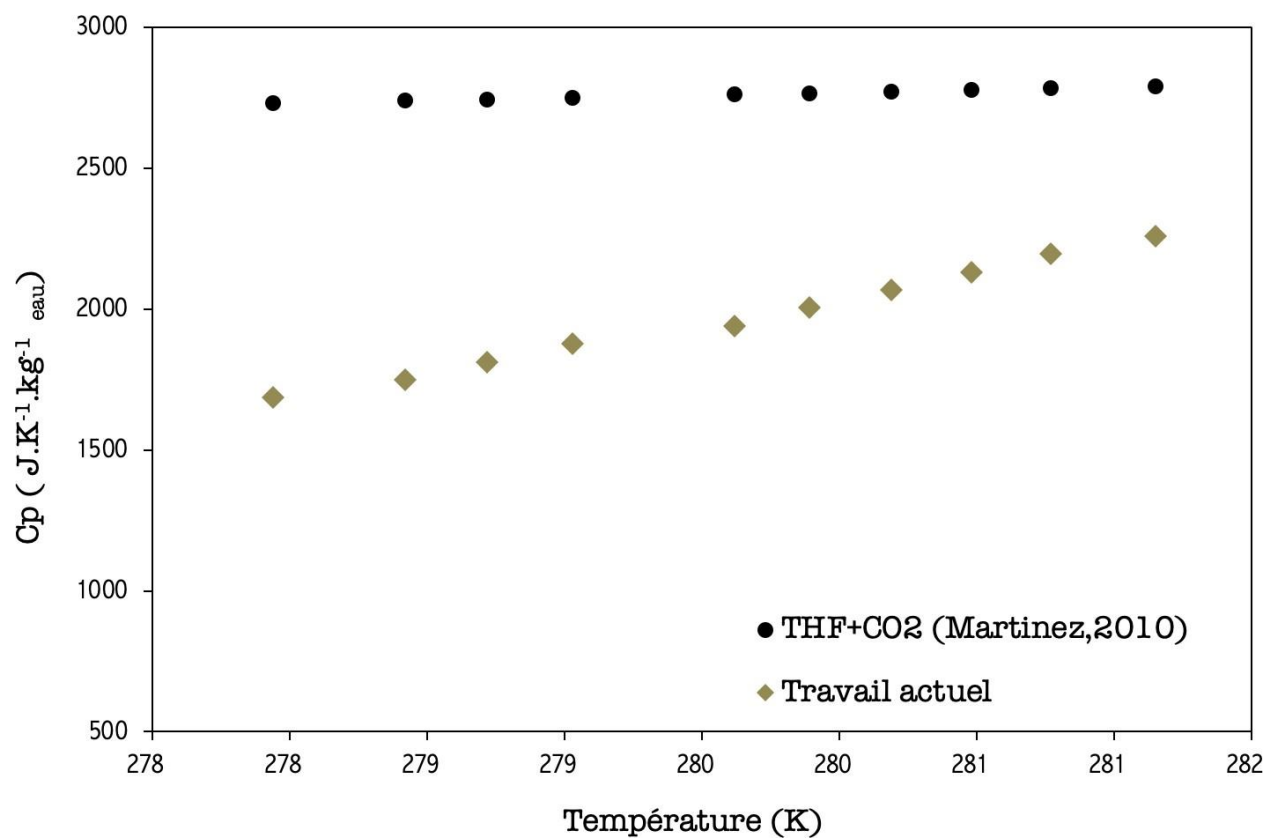


Figure 24 : la variation de la capacité calorifique massique des hydrates mixtes CP + CO₂ en fonction de la température d'équilibre.

4. Conclusion du chapitre

Le but du chapitre était de déterminer des conditions de formation ainsi que les propriétés thermo-physiques des hydrates mixtes de CP + CO₂ en vue de leur utilisation possible comme matériau de stockage du froid et comme réfrigérant secondaire. Les conditions d'équilibre quadri-phasique (L_w – L_{CP} – H - V) des hydrates formés dans le système CP + CO₂ + H₂O ont été étudiées par la méthode DSC en présence d'un excès de cyclopentane. Les résultats d'équilibre présentés dans ce travail couvrent une large gamme de pression (de 0.15 à 4.34 MPa). Il a été constaté que les conditions de formation des hydrates mixtes en présence de cyclopentane comme promoteur sont plus favorables que celles des hydrates simples de CO₂.

La méthode calorimétrique multi-cycles par utilisation de la DSC a été mise en œuvre pour mesurer l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO₂ dans une gamme de pression de CO₂ qui varie entre 0 et 4.3 MPa ce qui a montré deux tendances distinctes :

- Dans un premier intervalle de pression de 0 à 0.5 MPa, l'enthalpie augmente avec la pression de 406.78 à 466.39 kJ. kg⁻¹ d'eau (462.5 ± 1.5 kJ.kg⁻¹ d'eau au point d'équilibre (282.4 K, 0.25 MPa)).
- Dans un second intervalle, pour une pression élevée, l'enthalpie reste presque constante autour d'une valeur de 500 kJ. kg⁻¹ d'eau.

Les courbes obtenues par DSC ont été utilisées pour déterminer la capacité calorifique massique moyenne des hydrates mixtes (1479 ± 137 J. K⁻¹. kg⁻¹ d'hydrates à 0.25 MPa) dans un intervalle de température compris entre 277.9 K et 281.2 K. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature sur la capacité calorifique des hydrates mixtes CP + CO₂.

La masse d'hydrate formée et la masse molaire ont été estimées en supposant que la quantité totale d'eau était consommée pendant la formation de l'hydrate. Les résultats d'équilibre et d'enthalpie ont également été utilisés pour estimer la composition des hydrates mixtes formés à différentes pressions de CO₂.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail pourraient être utilisés pour valider ou développer un modèle thermodynamique pour les hydrates mixtes de CP + CO₂ et pour guider les travaux ultérieurs sur les coulis d'hydrates appliqués à la réfrigération secondaire et au stockage du froid. Ce travail a permis de montrer que les coulis d'hydrates mixtes se forment dans de bonnes conditions thermodynamiques et il reste alors à voir s'ils présentent des bonnes propriétés d'écoulement afin d'envisager leur utilisation comme des fluides secondaires pour la réfrigération. Cette vérification fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III : Étude rhéologique des coulis d'hydrates de cyclopentane et d'hydrates mixtes de CP + CO₂

1. Introduction

L'enjeu lié aux propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates est primordial pour leur utilisation en tant que matériaux à changement de phase (MCP) dans les boucles de réfrigération secondaire. Il est en particulier nécessaire d'identifier l'influence de la présence des particules d'hydrates de CP (cyclopentane) ou de CP + CO₂ en suspension dans la phase liquide sur la qualité de l'écoulement. Cette donnée permettra de prédire les éventuels problèmes qui peuvent se produire lors de la circulation tels que l'agglomération des cristaux et le bouchage des conduites.

Dans ce chapitre, la rhéologie des coulis d'hydrates simples de CP et d'hydrates mixtes de CP + CO₂ est caractérisée à partir du principe du viscosimètre capillaire. L'influence de la concentration massique du cyclopentane sur la viscosité des coulis d'hydrates est analysée. L'effet du temps de circulation sur la viscosité (ou vieillissement) est également discuté.

2. Matériels et méthodes

La caractérisation de l'écoulement des coulis d'hydrates de CP ou de CP + CO₂ a été réalisée à l'aide d'une boucle dynamique de circulation. Cette section décrit l'instrumentation et le dispositif incluant les différents éléments, le protocole expérimental de formation des coulis d'hydrates et la méthode suivie pour la caractérisation du coulis.

2.1 Matériaux

Les expériences ont été réalisées en présence d'eau Ultra pure. L'eau purifiée est obtenue à partir d'un système de purification « Milli-Q Advantage A10 ». Ce système est équipé d'une cartouche changeable. Le système permet d'atteindre une conductivité de $18.2 \mu S \cdot cm^{-1}$ en eau et le taux de carbone organique inférieur à 3 ppb. Le cyclopentane est fourni par Acros Organics (pourcentage de pureté : 0.97). Le dioxyde de carbone est fourni sous forme de bouteille de 34.5 m³ par Air Liquide.

2.2 Dispositif expérimental

Pour produire le coulis d'hydrates simples de CP et le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ et définir ses propriétés rhéologiques, une boucle dynamique a été utilisée (*Figure 25*). Cette boucle est principalement constituée de tubes en acier inoxydable d'un volume de 344 ml avec un diamètre interne de 8 mm et un diamètre externe de 10 mm et d'une pompe de circulation (MICRO PUMP type 220,

débit maximum = $0.17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) afin d'assurer l'écoulement du coulis. La boucle est équipée de sept thermocouples de type T ($\pm 0.3 \text{ K}$) et de deux capteurs de pression (0 - 400 mbar $\pm 0.04\%$) de la marque Sensit et Transinstruments (0 - 5 MPa, 0.05 %), pour déterminer les conditions thermodynamiques de formation et dissociation des hydrates. Enfin, un débitmètre électromagnétique (IFM6080K type Vatiflux, 0.5%) (0 - 1800 l.h⁻¹ $\pm 2.5\%$), et un capteur différentiel de pression ABB 266 DSH permettent de mesurer respectivement le débit d'écoulement du coulis et les pertes de charge générées par cet écoulement ($\Delta X = \pm 0.125\%$) (*Figure 25*). La boucle dispose d'une cellule transparente, d'un volume de 30 cm³, pour suivre visuellement la formation et la dissociation des hydrates. L'ensemble de la boucle est placé dans une cellule thermo-régulée par un groupe froid pour régler la température. Un tube capillaire d'injection du gaz relie une pompe-seringue (1000D ISCO, volume total de 1015 ml) à la boucle au niveau de la cellule de visualisation. Ce dispositif permet d'effectuer une injection calibrée de gaz pour régler la quantité de gaz et la pression à l'intérieur de la boucle. Le dispositif est tiré au vide avant chaque remplissage de la boucle par le mélange liquide.

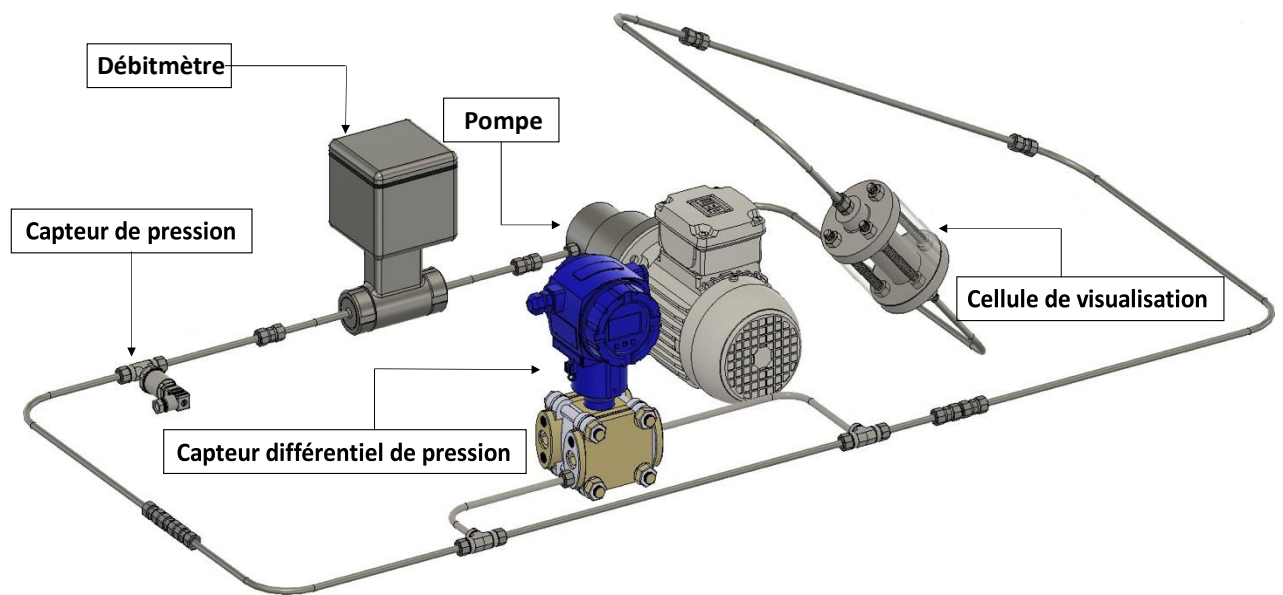


Figure 25: La boucle dynamique de circulation

2.3 Protocole expérimental

La procédure expérimentale a été développée pour étudier les caractéristiques d'écoulement et le comportement rhéologique des coulis d'hydrates de CP et des coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ à l'aide d'un viscosimètre capillaire. La caractérisation rhéologique est effectuée pour le coulis d'hydrates de CP à différentes concentrations en CP (3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 10 wt%, 12 wt% et 15 wt%) afin

d'obtenir différentes fractions solides en hydrate. Les mêmes concentrations en CP sont utilisées, en présence de CO₂, pour caractériser la formation du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂.

Les étapes suivantes constituent la procédure de préparation du mélange eau – cyclopentane : le mélange liquide est préparé à partir d'eau et d'une quantité donnée de CP, en fonction de la fraction d'hydrate souhaitée. Ce mélange est ensuite converti en une émulsion eau dans l'huile (O/W) à l'aide d'un homogénéisateur (IKA T25 digital ULTRA TURRAX) sous une vitesse de rotation de 18000 rpm pendant 15 min. L'émulsion homogénéisée est immédiatement chargée dans la boucle dynamique. Une température homogène et stable à l'intérieur de la boucle est assurée grâce au maintien dans la chambre climatique. Une différence de 2 K entre la température de régulation (température de la chambre où se trouve la boucle) et la température visée dans la boucle est appliquée pour compenser les échauffements liés au fonctionnement de la pompe.

Afin de former des coulis d'hydrates de CP, la température dans la boucle est fixée à 272 K (la température d'équilibre de l'hydrate de CP dans l'eau pure est comprise entre 279.3 et 280.7 K (Chami et al., 2021), et le débit initial est de 120 l/h sous pression atmosphérique. Dans le cas des hydrates mixtes de CP + CO₂, la formation est réalisée par refroidissement du mélange émulsifié CP - eau à une température de 280 K après application d'une pression initiale de l'ordre de 1.5 MPa contrôlée par une injection calibrée (4 ml. min⁻¹) du gaz par la pompe-seringue. Le débit initial du mélange CP+CO₂ dans la boucle est identique à celui des coulis d'hydrates de CP, soit 120 l/h⁻¹. Lors du refroidissement pour former les hydrates, une augmentation soudaine de la perte de charge se produit au moment de l'apparition des premières particules d'hydrates simples de CP ou d'hydrates mixtes de CP + CO₂.

Après la formation du coulis d'hydrates et la stabilisation du système, l'analyse rhéologique est initiée par une méthode indirecte basée sur le principe du viscosimètre capillaire, également connu sous le nom de viscosimètre d'Oswald, déjà décrite dans le premier chapitre ([section 4.2](#)). La géométrie du viscosimètre capillaire est bien adaptée aux coulis dont la configuration de base sert à faire circuler le mélange dans une boucle d'écoulement. De plus contrairement aux rhéomètres rotatifs avec de faibles entrefers, la hausse de température locale est limitée dans un viscosimètre capillaire, évitant ainsi la fusion partielle des MCP (et donc diminuer la fraction solide du coulis).

Pour la procédure de caractérisation, des paliers de débit sont appliqués depuis les valeurs les plus élevées aux valeurs les plus basses, puis en sens inverse du débit le plus bas au débit le plus élevé ([Figure 26](#)) afin de déterminer l'évolution en fonction du temps des propriétés rhéologiques des coulis de cyclopentane et des coulis mixtes d'hydrate de CP + CO₂ ([Figure 27](#)).

Enfin, pour chaque palier, le couple (Perte de charge ΔP , Débit Q) peut être converti en couple ($r_p, \frac{8U}{D}$), sur la base des équations précédentes ([Eq. 15](#)) et ([Eq. 16](#)). L'indice de comportement n , tel que

décrit dans ([Eq. 18](#)), correspond alors à la pente de la courbe représentative de la fonction $\ln r_p = f(\ln(8U/D))$. De même, l'indice de consistance k et la contrainte de cisaillement r_0 , décrits par ([Eq. 20](#)),

correspondent respectivement à la pente et à l'ordonnée de la courbe représentative de la fonction $r_p = f((8U/D)^n)$.

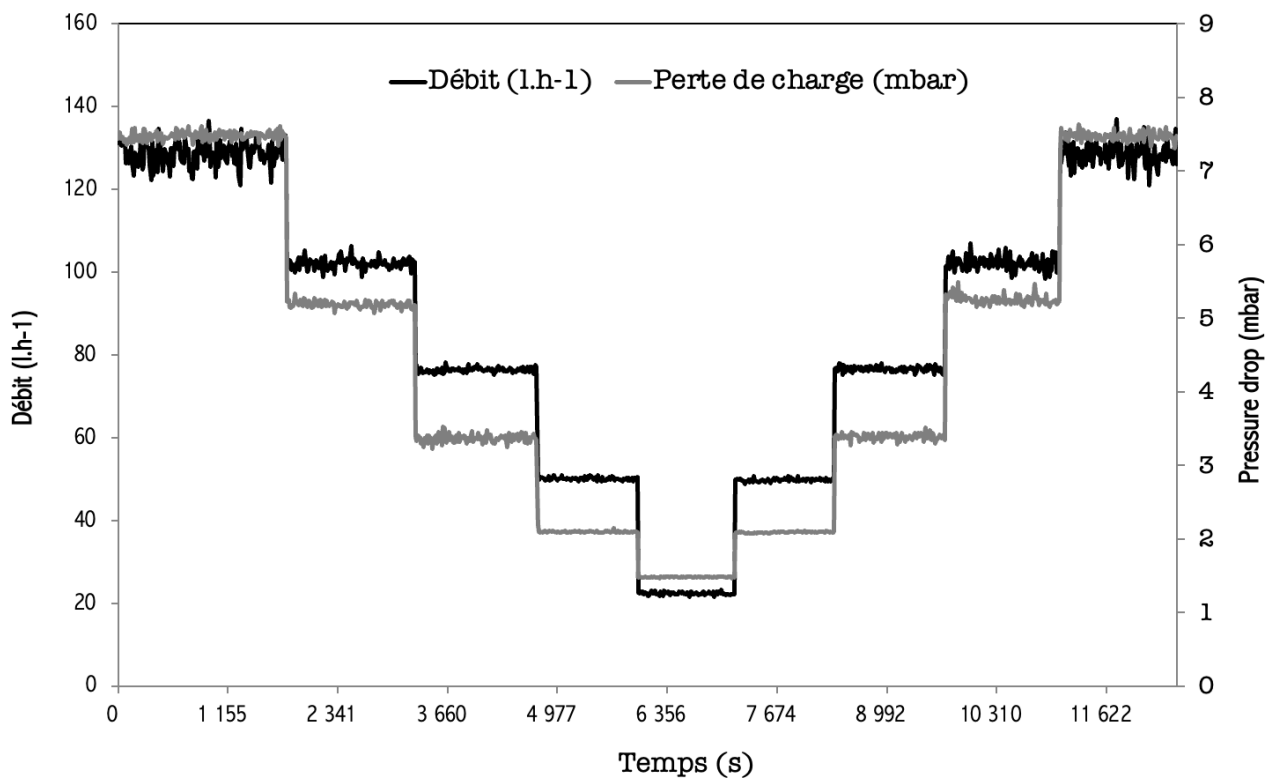


Figure 26: Évolution des pertes de charge pour différents débits d'écoulement pour un mélange eau 7wt% CP

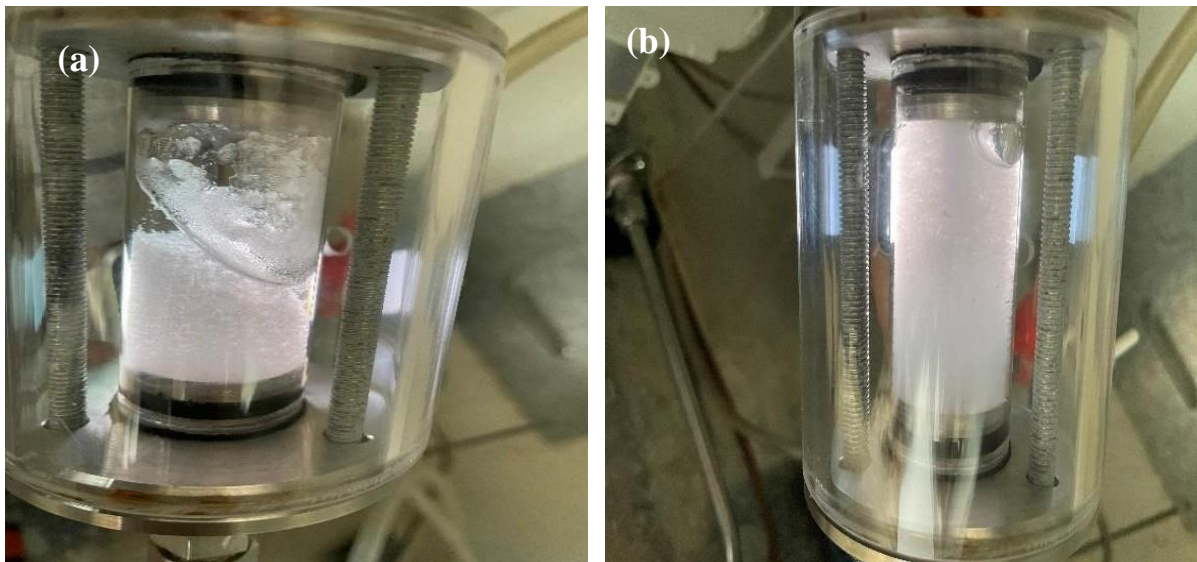


Figure 27: visualisation du système (a) directement après formation d'hydrate (b) 16h après la formation d'hydrates

L'objectif de cette étude rhéologique est de caractériser le comportement des coulis d'hydrates simples de CP et des coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂, de comparer le comportement entre ces deux types

de coulis et de développer un modèle semi-empirique pour décrire l'effet du CP en tant que promoteur thermodynamique des hydrates de CO₂.

3. Caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates de CP et d'hydrates mixtes de CP + CO₂

Une analyse des résultats expérimentaux des coulis d'hydrates de CP et des hydrates mixtes de CP + CO₂ est détaillée dans cette section. Un modèle rhéologique empirique basé sur l'équation de Heschel-Bulkley pour chaque type de coulis d'hydrates est proposé à partir de ces résultats.

Pour définir la propagation des erreurs sur les mesures de propriétés rhéologiques, deux types d'incertitudes sont déterminés : le degré d'incertitude lié aux expériences, qui est fourni par le fabricant de l'instrument (section 2.2); la variation du signal de mesure correspondant à chaque palier expérimental mesuré (cette méthode est plus représentative car elle inclut également les erreurs liées aux instruments). La propagation de l'erreur statistique liée au bruit de mesure a été évaluée dans ce travail en utilisant la loi de Student pour une confiance de 95% (Rouaud, 2014) pour déterminer les erreurs de mesure sur la perte de charge ΔP et le débit Q pour chaque palier expérimental mesuré, chacun ayant une taille d'échantillon de 100 mesures. Ensuite, la propagation de ces erreurs sur les calculs des paramètres rhéologiques (contrainte de cisaillement, taux de cisaillement, indice de comportement...) a été déterminée pour un coefficient de Student de 2.9467, dans un intervalle de confiance de 99 %. De plus, la méthode a également permis de vérifier la distribution des points dans un intervalle de confiance de 95 %.

Les résultats de l'étude rhéologique dans la boucle ont été réalisés et présentés en fonction de la concentration de cyclopentane (3, 5, 7, 10, 12 et 15wt%) utilisée comme c'est le cas pour l'ensemble des travaux qui traitent de la rhéologie des hydrates de cyclopentane dans la littérature. Cependant, d'un point de vue théorique et comme expliqué par (Nakajima et al., 2008), les concentrations en cyclopentane allant de 3 à 15 wt% correspondent à des fractions solides élevées d'hydrates de cyclopentane allant de 17 à 84 % en considérant que tout le CP est converti en hydrate.

La détermination précise des fractions expérimentales du coulis d'hydrates de CP ou du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ reste nettement plus compliquée que dans le cas d'autres coulis d'hydrates, tels que les coulis d'hydrates de CO₂ où un bilan massique peut être directement résolu à partir des données d'équilibre thermodynamique PVT (Marinhas et al., 2007, 2006). En effet, dans le cas d'un coulis d'hydrates de CP, le bilan massique nécessite la connaissance du taux de conversion du cyclopentane en hydrate, qui peut être partiel et hétérogène comme de nombreux auteurs de la littérature ont pu l'observer dans le cas de la cristallisation d'une goutte d'eau entourée de CP. En effet, dans ce cas, le cyclopentane diffuse au travers de la couche d'hydrate et non de l'eau et la couche finale de l'hydrate varie linéairement en fonction du sous-refroidissement appliqué (cristallisation par cœur rétrécissant) (Taylor et al., 2007). Dans le cas d'un coulis mixte d'hydrates de CP + CO₂, le CO₂ peut se dissoudre à la fois dans l'eau et dans le CP, ce qui complique la réalisation d'un bilan massique dans

une boucle de circulation. Les résultats de la caractérisation rhéologique sont donc présentés en fonction de la concentration de CP afin d'éviter toute mauvaise interprétation des valeurs de la fraction d'hydrates mais aussi pour être cohérent avec les données de la littérature.

3.1 Détermination des propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates

Dans cette section, le principe du viscosimètre capillaire est appliqué aux mesures de pertes de charge et de débit afin de déterminer une corrélation semi-empirique caractéristique du comportement rhéologique des coulis d'hydrates de CP et d'hydrates mixtes CP + CO₂. Ce comportement est décrit par la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement : $r_p = f(\dot{\gamma}_p)$. Les paramètres rhéologiques suivants sont déterminés : l'indice de comportement n , l'indice de consistance k , la contrainte de cisaillement r_p et la viscosité μ_{app} .

3.1.1 Validation de la méthode de caractérisation rhéologique avec de l'eau

Afin de vérifier la validité de la méthode de caractérisation rhéologique, des essais préalables sur un fluide dont les paramètres rhéologiques sont bien connus, comme l'eau, ont été effectués. A pression atmosphérique et pour une température de 4 °C, les mesures de la variation de la perte de charge et du débit de l'eau en fonction du temps sont réalisées (*Figure 28*):

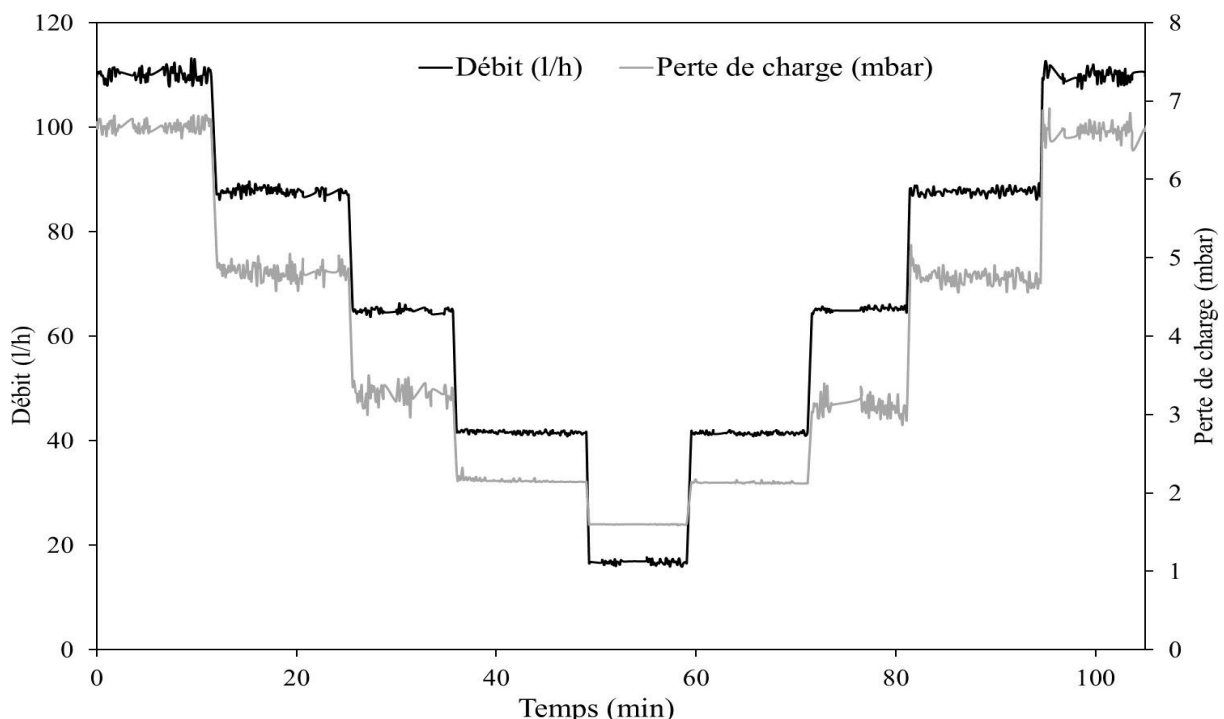


Figure 28: Variation des pertes de charge pour différents débits d'écoulement pour l'eau à 4 °C

A partir des données de débit et de perte de charge de la *Figure 28*, l'indice de comportement et l'indice de consistance sont déterminés expérimentalement. La *Figure 29* illustre les résultats de cette

caractérisation : la pente de la courbe de tendance linéaire de ces données expérimentales correspond respectivement à l'indice de comportement n .

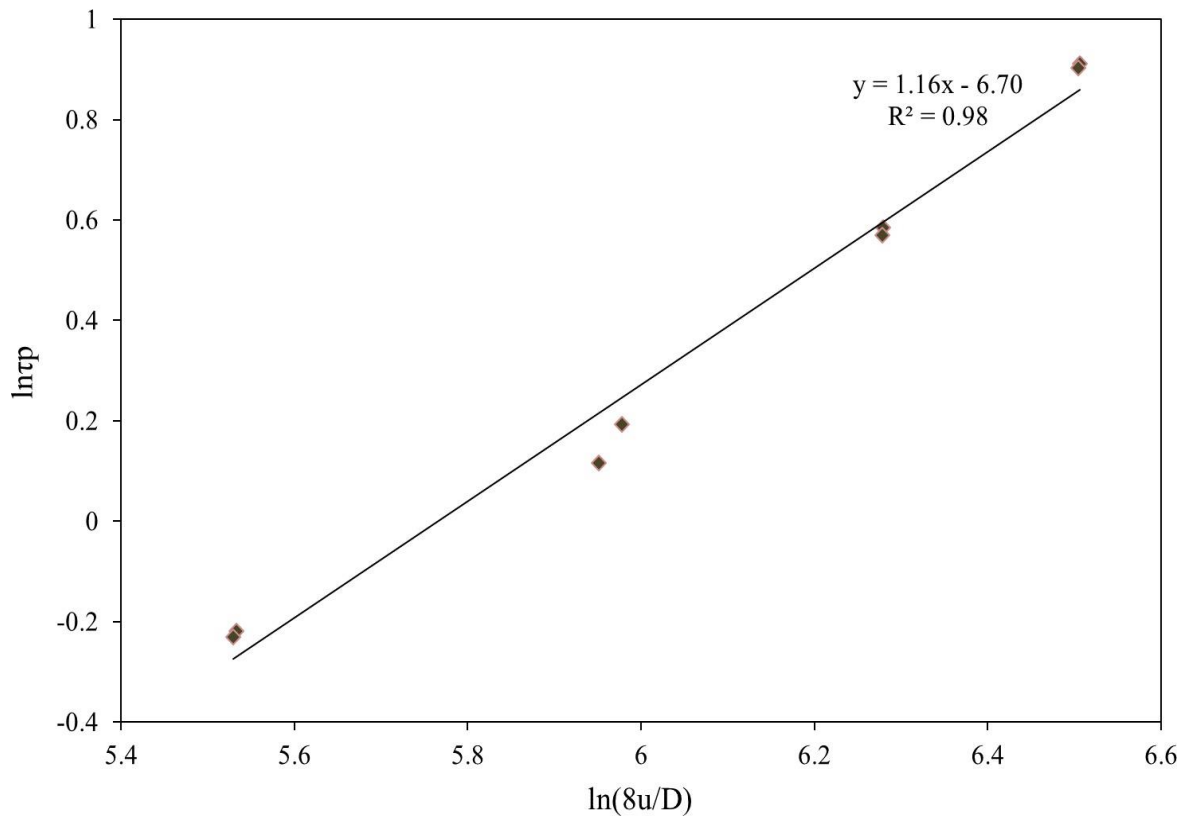


Figure 29: Détermination de l'indice de comportement n pour l'eau à 4°C

L'indice de comportement n est de 1.16. Cette valeur est très proche de 1 qui traduit un comportement newtonien du fluide. Cela permet de conclure que le principe du viscosimètre capillaire dans une boucle dynamique de circulation peut être utilisé pour caractériser la rhéologie des fluides.

3.1.2 Indice de comportement et indice de consistance des coulis d'hydrates

Après la validation de la méthode de caractérisation rhéologique avec de l'eau, les coulis d'hydrates de CP et d'hydrates de CP + CO₂ sont caractérisés de la même façon par détermination de l'indice de comportement n et l'indice de consistance k ainsi que d'autres propriétés rhéologiques complémentaires. La [Figure 30](#) représente l'évolution de l'indice de comportement n des coulis d'hydrates de CP et des coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ en fonction de la concentration utilisée en cyclopentane dans le mélange pour les deux types de coulis. Cet indice de comportement traduit le degré d'éloignement au comportement newtonien. Pour des concentrations faibles (entre 3 et 5 wt%), l'indice de comportement est proche voire supérieure à 1 ce qui traduit un comportement proche du newtonien. Une diminution linéaire de l'indice de comportement avec l'augmentation de la concentration utilisée en cyclopentane (concentration supérieure à (5 wt%)) est observée, ce qui montre une tendance rhéofluidifiante comme

c'est le cas pour la plupart des coulis d'hydrates en milieu aqueux. L'indice de comportement est corrélé par l'équation (Eq. 48) pour le coulis d'hydrates de CP et par l'équation (Eq. 49) pour le coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ :

$$n = -3.33 x_{CP} + 1.16 \quad (\text{Eq. 48})$$

$$n = -3.58x_{CP} + 1.27 \quad (\text{Eq. 49})$$

L'évolution de l'indice de consistance k en fonction de la concentration de cyclopentane est modélisée de la même manière à partir des données expérimentales. Ce paramètre correspond à la pente de la courbe représentant la contrainte de cisaillement τ_p en fonction de la vitesse de cisaillement à la puissance n . Les données obtenues sont approchées par des droites dont la pente correspond à l'indice de consistance et l'ordonnée à l'origine correspond à la contrainte minimale de cisaillement r_0 (qui ici est nulle). Ainsi, le cisaillement minimal peut être négligé.

Comme le montre la *Figure 31*, l'indice de consistance k augmente de manière exponentielle avec la concentration de CP.

L'équation (Eq. 50) et l'équation (Eq. 51) représentent la corrélation de l'indice de consistance k pour le coulis d'hydrates de CP et le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ respectivement :

$$k = 0.0014e^{25.344x_{CP}} \quad (\text{Eq. 50})$$

$$k = 0.0004e^{29.893x_{CP}} \quad (\text{Eq. 51})$$

Ceci indique que la viscosité du coulis d'hydrates CP et coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ soit le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de cisaillement augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration de CP utilisée. Le coulis d'hydrates de CP et le coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ suivent un comportement de type Oswald-de Waele (loi de puissance) sur la gamme de concentration de cyclopentane allant de 3 wt% à 15 wt%.

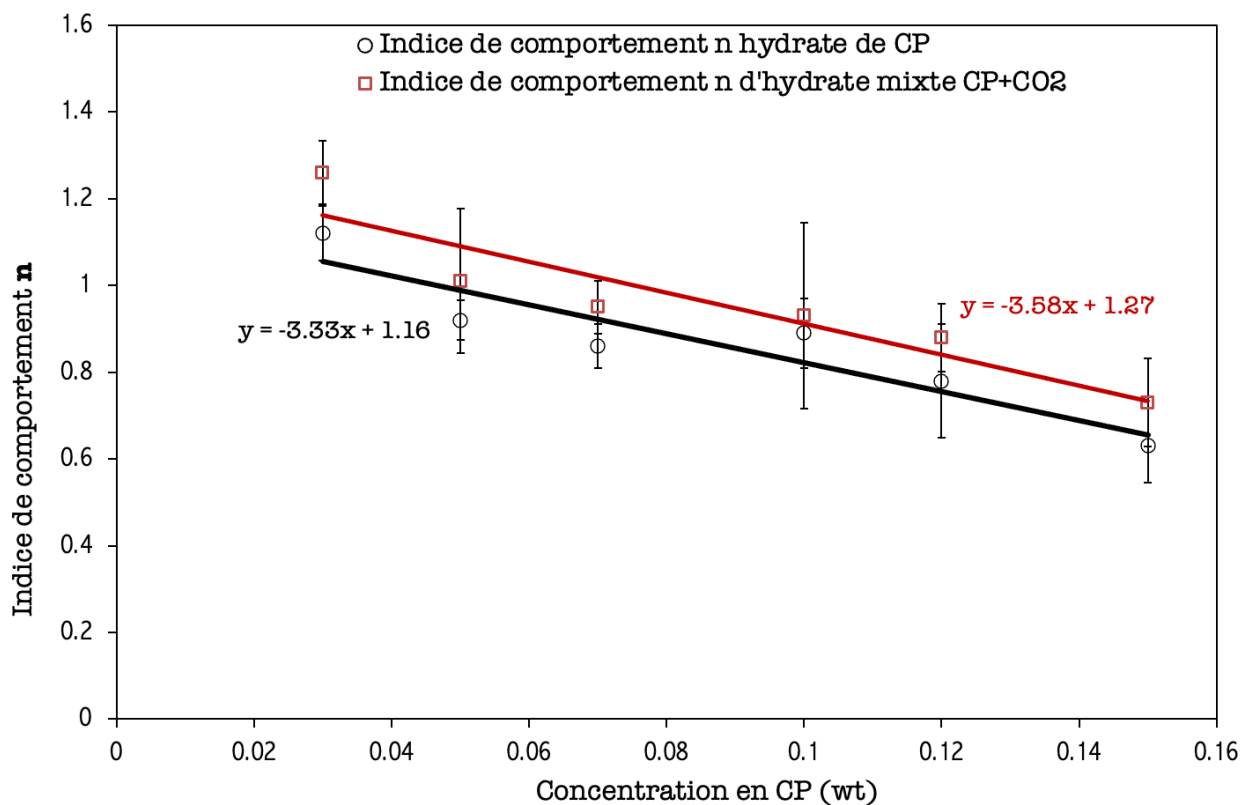


Figure 30: Évolution de l'indice de comportement pour des concentrations en cyclopentane comprises entre 3 et 15wt%

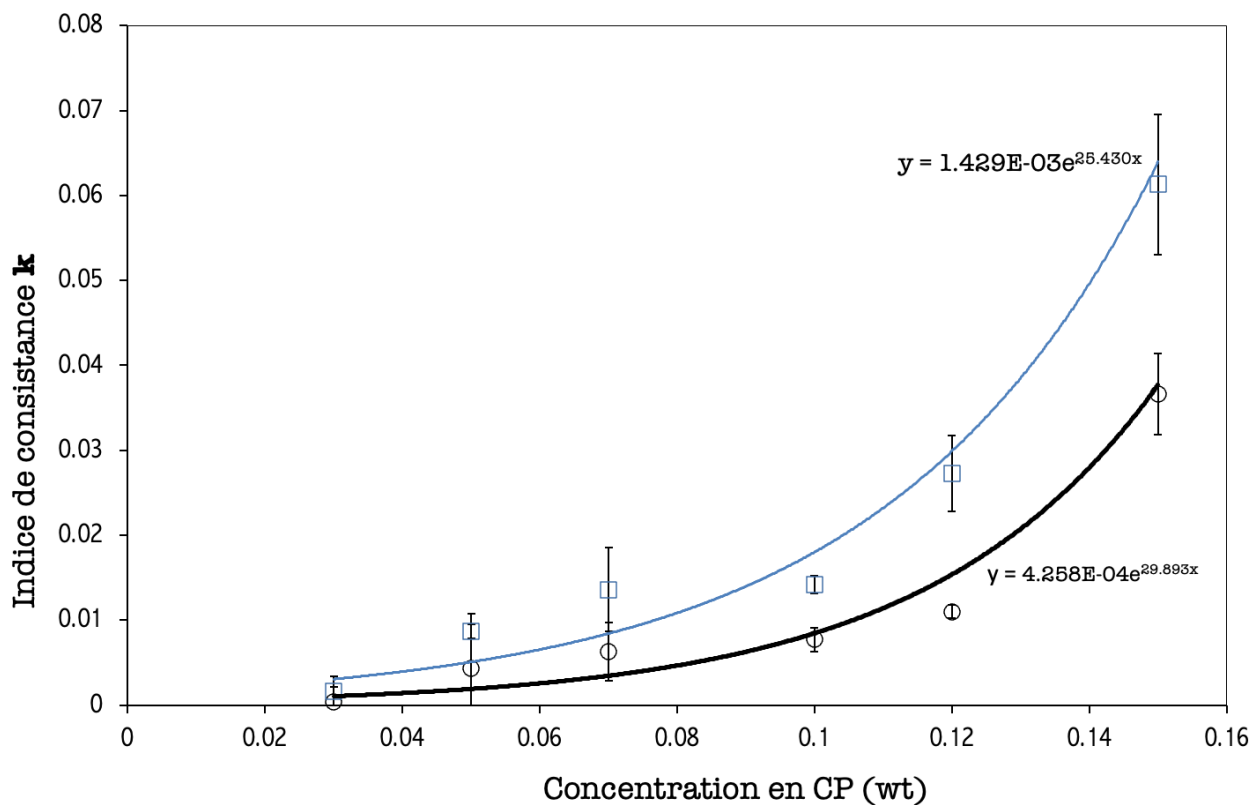


Figure 31: Évolution de l'indice de consistance pour des concentrations en cyclopentane comprises entre 3 et 15 wt%

3.2 L'effet de la concentration de cyclopentane sur la viscosité des hydrates

Dans le cadre des travaux de rhéologie menés sur les hydrates de cyclopentane dans la littérature, tous étant basés sur l'utilisation d'un rhéomètre rotatif, Karanjkar et al. (2016) ont montré un comportement rhéofluidifiant du coulis d'hydrate de CP, Ahuja et al.; Chen et al. (2015, 2019) ont mis en évidence un comportement thixotrope, et Ahuja et al. (2015b) ont trouvé que le coulis d'hydrates présente un comportement viscoélastique. Face à cette divergence dans les résultats, l'analyse rhéologique du coulis d'hydrates de CP dans la boucle de circulation s'avère intéressante afin de comparer en particulier les comportements mesurés en rhéomètres rotatifs et capillaires.

En appliquant le principe du viscosimètre capillaire (chapitre 1 section 4.2), les rhéogrammes expérimentaux des coulis d'hydrates de CP et d'hydrates mixtes CP + CO₂, et les viscosités apparentes associées, peuvent être représentés en fonction de la concentration en CP. La Figure 32 et la Figure 33 montrent le rhéogramme expérimental pour le coulis d'hydrate de CP et le coulis d'hydrate de CP + CO₂ respectivement, pour des concentrations de cyclopentane comprises entre 3 et 15 wt%. Ainsi, le comportement rhéologique modélisé à partir du modèle de Herschel-Bulkley pour le coulis d'hydrates de CP (Eq. 53) et pour le coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ (Eq. 54) s'écrit de la manière suivante :

$$r_p = k \dot{\gamma}_p^n \quad (\text{Eq. 52})$$

$$r_p = (0.0014e^{25.430x_{CP}}) \dot{\gamma}_p^{-3.33x_{CP}+1.16} \quad (\text{Eq. 53})$$

$$r_p = (0.0004e^{29.893x_{CP}}) \dot{\gamma}_p^{-3.58x_{CP}+1.27} \quad (\text{Eq. 54})$$

La comparaison entre les mesures expérimentales et les ajustements du modèle obtenus montre un bon accord en général (Figure 32, Figure 33) pour le coulis d'hydrates de CP et le coulis d'hydrates mixte de CP + CO₂, particulièrement pour les faibles concentrations en CP (3 et 5 wt%) et un faible écart constaté.

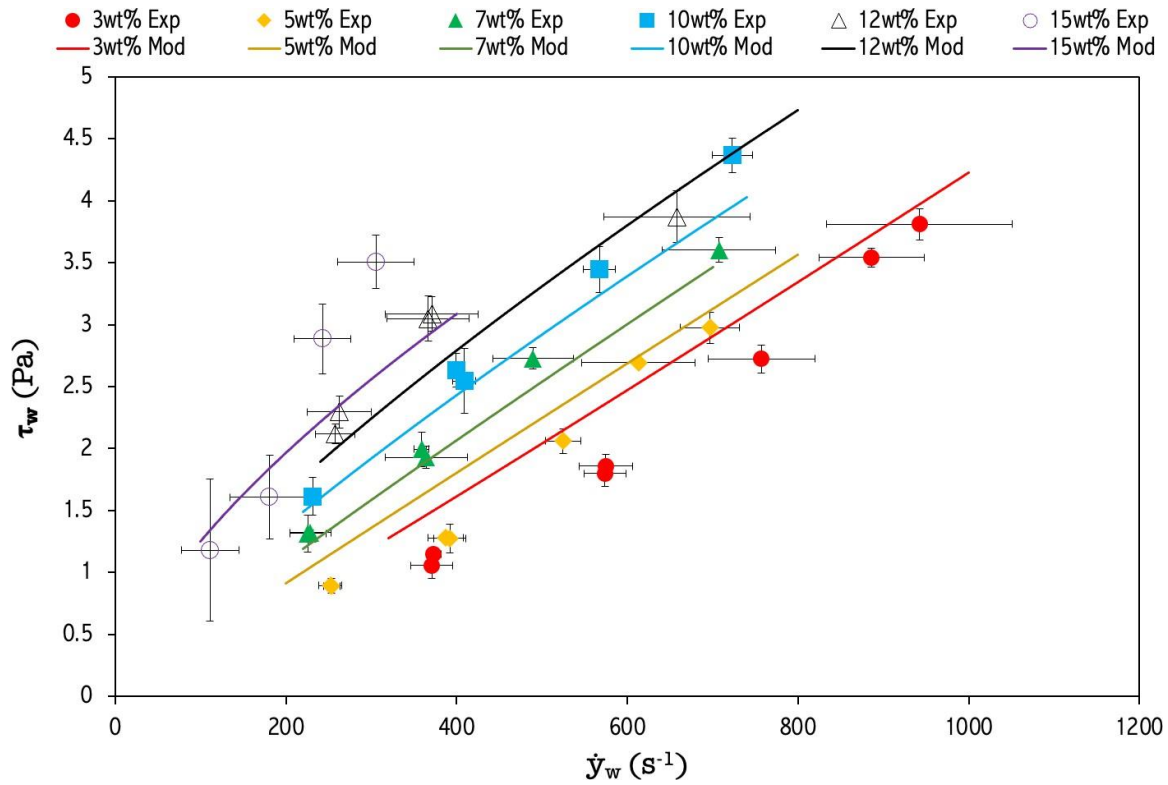


Figure 32: Comparaison des données expérimentales et modélisées des contraintes de cisaillement des hydrates de cyclopentane pour des concentrations en cyclopentane allant de 3 à 15 wt%

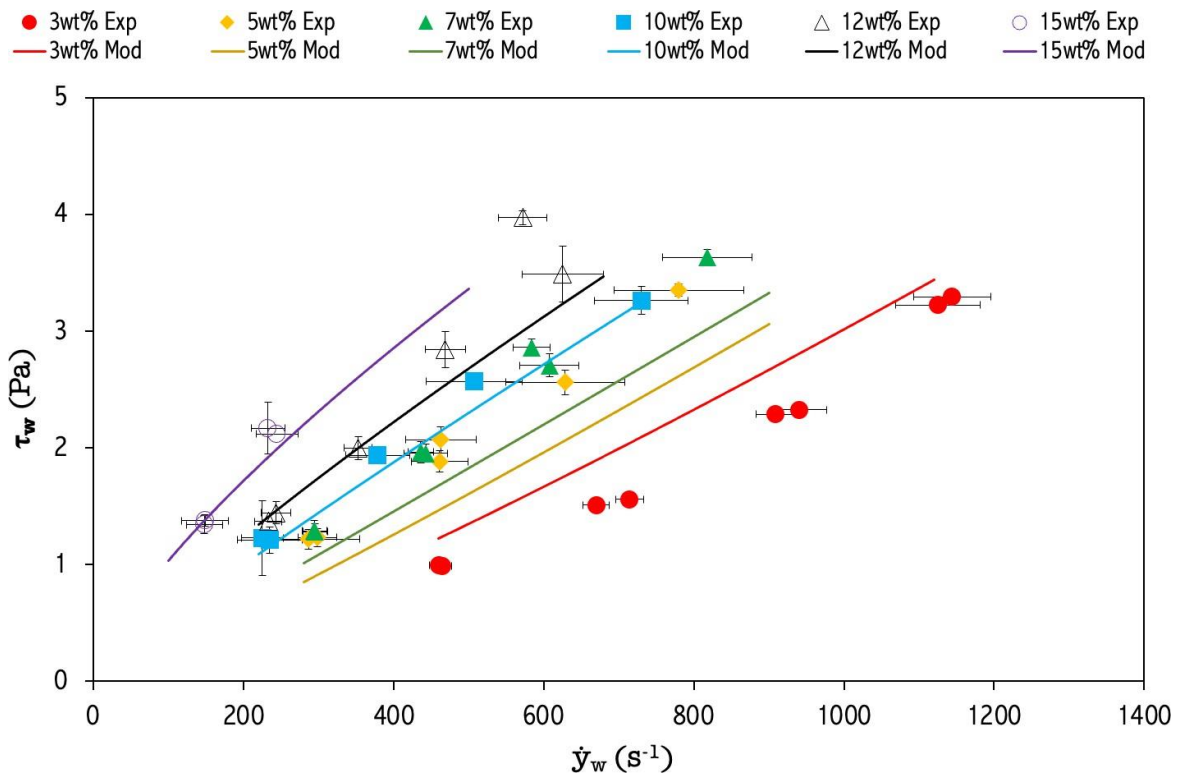


Figure 33: Comparaison des données expérimentales et modélisées de la contrainte de cisaillement des hydrates mixtes de CP + CO₂ pour des concentrations en cyclopentane allant de 3 à 15wt%

Afin de comparer ces rhéogrammes aux données de la littérature, l'évolution de la viscosité du coulis d'hydrates de CP et du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ en fonction du taux de cisaillement basé sur les données expérimentales est présentée.

La *Figure 34* et la *Figure 35* illustrent la variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement en appliquant le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de cisaillement (*Eq. 21*). Des tendances similaires peuvent être trouvées entre le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ et le coulis d'hydrates de CP (*Figure 34, Figure 35*). La viscosité apparente décroît avec la vitesse de cisaillement ce qui est un résultat attendu pour un fluide qui se comporte majoritairement comme un fluide rhéofluidifiant (lorsque l'indice de comportement n est inférieur à 1). Toutefois, pour les faibles concentrations (entre 3 et 5 wt %), la viscosité ne montre pas une grande dépendance du taux de cisaillement, puisque l'indice de comportement est proche de 1. Enfin, la viscosité augmente avec l'augmentation de la quantité de cyclopentane utilisée, et donc de la fraction d'hydrate formée pour les concentrations supérieures à 7 wt% en cyclopentane, ce qui est un résultat classique en rhéologie des coulis.

En comparant les résultats expérimentaux et les données prédites par le modèle, un bon accord est généralement trouvé, avec toutefois quelques divergences. Pour expliquer ces divergences, on peut invoquer la propagation des erreurs sur les valeurs des différents paramètres rhéologiques.

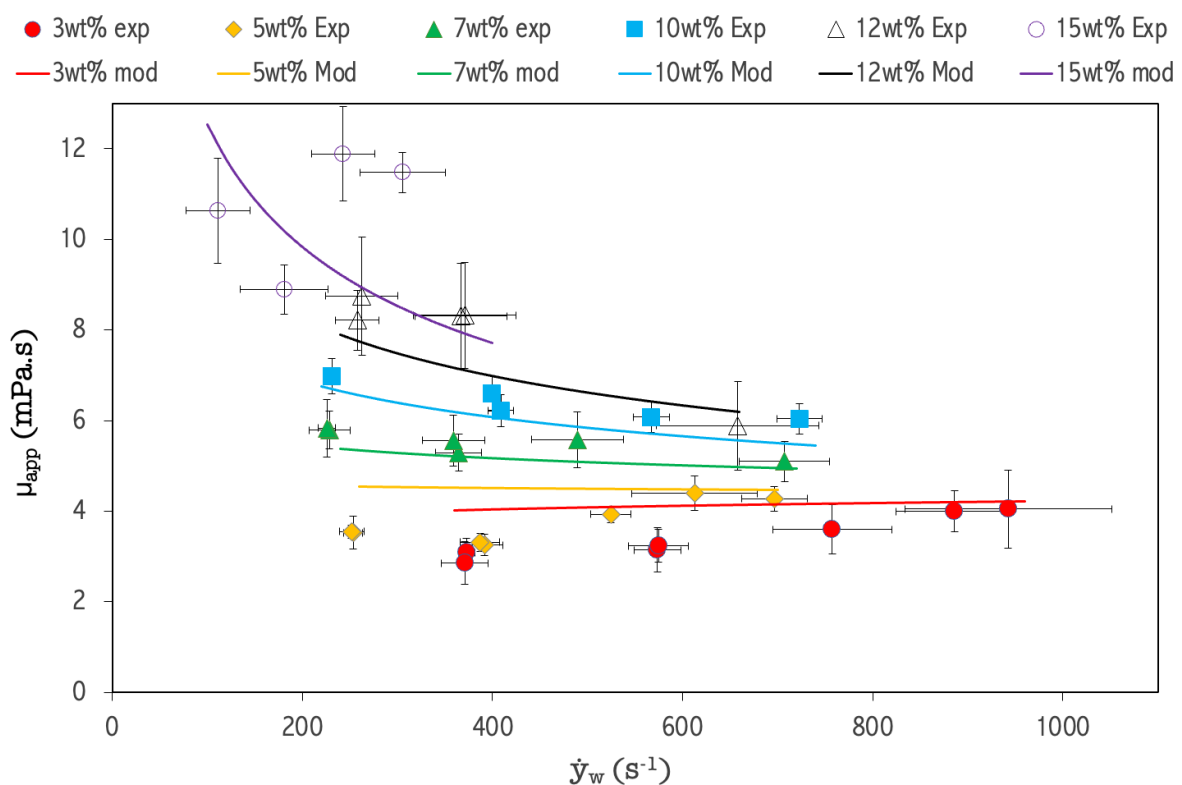


Figure 34: Comparaison des données expérimentales et modélisées de la viscosité des hydrates de cyclopentane pour des concentrations allant de 3 à 15 wt%

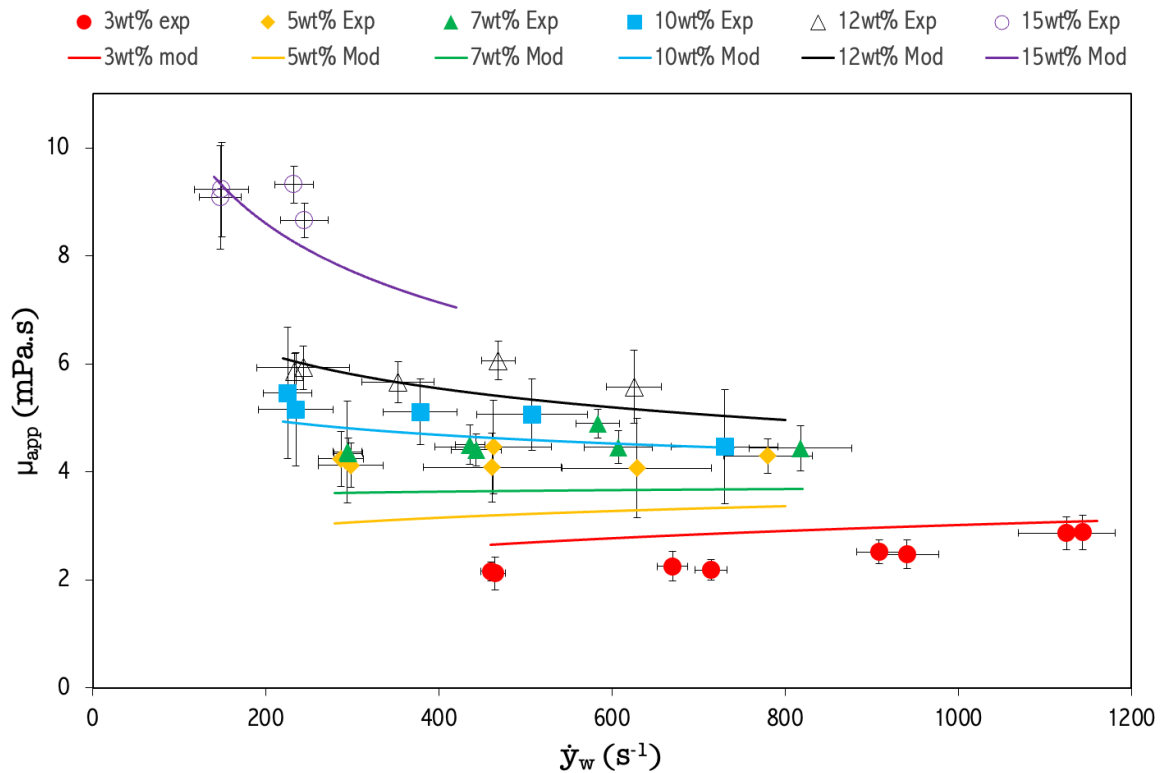


Figure 35: Comparaison des données expérimentales et modélisées de la viscosité des hydrates mixtes de CP + CO₂ pour des concentrations allant de 3 à 15 wt%

Tableau 12 : Les valeurs de viscosité pour les hydrates de cyclopentane

Référence	Teneur en eau (%)	Vitesse de cisaillement (s ⁻¹)	Viscosité(Pa. s)
(Chen et al., 2021)	20	300	0.017±0.002
(Liu et al., 2021)	20	300	0.014
Travail actuel (hydrate de CP)	85	300	0.011±0.0005
	88		0.008±0.0015
	90		0.007±0.0010
	93		0.006±0.0006
	95		0.004±0.0002
	97		0.003±0.0005

Le Tableau 12 montre que les valeurs de viscosité trouvées pour les hydrates formés à partir d'une émulsion directe eau/huile (présente étude) et pour le coulis d'hydrates formés à partir d'une émulsion inverse huile/eau (littérature) sont proches les unes des autres et sont d'un ordre similaire. Étant donné que toutes les expériences de ce travail ont été réalisées avec des émulsions directes (émulsion d'huile dans l'eau) dans un viscosimètre capillaire, contrairement à la majorité des études précédemment menées sur les coulis d'hydrates de CP qui utilisent des émulsions inverses (émulsion d'eau dans l'huile) dans un rhéomètre rotatif, la comparaison des valeurs de viscosité (Tableau 12) doit être prise avec une grande prudence.

Comme mentionné précédemment, et d'un point de vue théorique, les résultats de la littérature à 20 % d'eau, correspondant à 25 % (en pourcentage massique) des hydrates formés, présentent des valeurs de viscosité plus faibles par rapport aux valeurs de viscosité à 90 % d'eau obtenues dans ce travail qui

correspond à 55 % du coulis d'hydrates formés. Cette différence dans les résultats est probablement liée à deux causes : la première peut être attribuée à la façon dont les deux émulsions ont été préparées, ce qui suggère que les coulis d'hydrates de CP sont plus facilement formés avec une émulsion inverse huile/eau. La seconde cause peut être liée au dispositif de formation. Puisque la boucle de circulation est considérée comme un système dynamique, les particules d'hydrates peuvent circuler en continu, ce qui contribue probablement à prévenir ou à limiter la formation d'agrégats et peut donc diminuer la viscosité apparente.

Dans la continuité de cette analyse, sur la *Figure 36*, une comparaison entre différents types de coulis d'hydrates formés dans la même boucle de circulation dans des travaux antérieurs est présentée. La *Figure 36* montre la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le coulis d'hydrates de CP et de mixtes CP + CO₂ (présente étude), de CO₂ (Oignet et al., 2017a), de TBPB (Clain et al., 2015), de CO₂ en présence de SDS (Oignet et al., 2017a). Cette comparaison montre que le coulis d'hydrates de CP et de CP + CO₂ présente une faible viscosité, proche de celle du coulis d'hydrates de TBPB, ce qui est favorable à l'écoulement du coulis dans les conduites. Toutefois, les valeurs des fractions solides correspondant aux hydrates de CP et de CP + CO₂ ne sont pas établies à 7 wt% de CP.

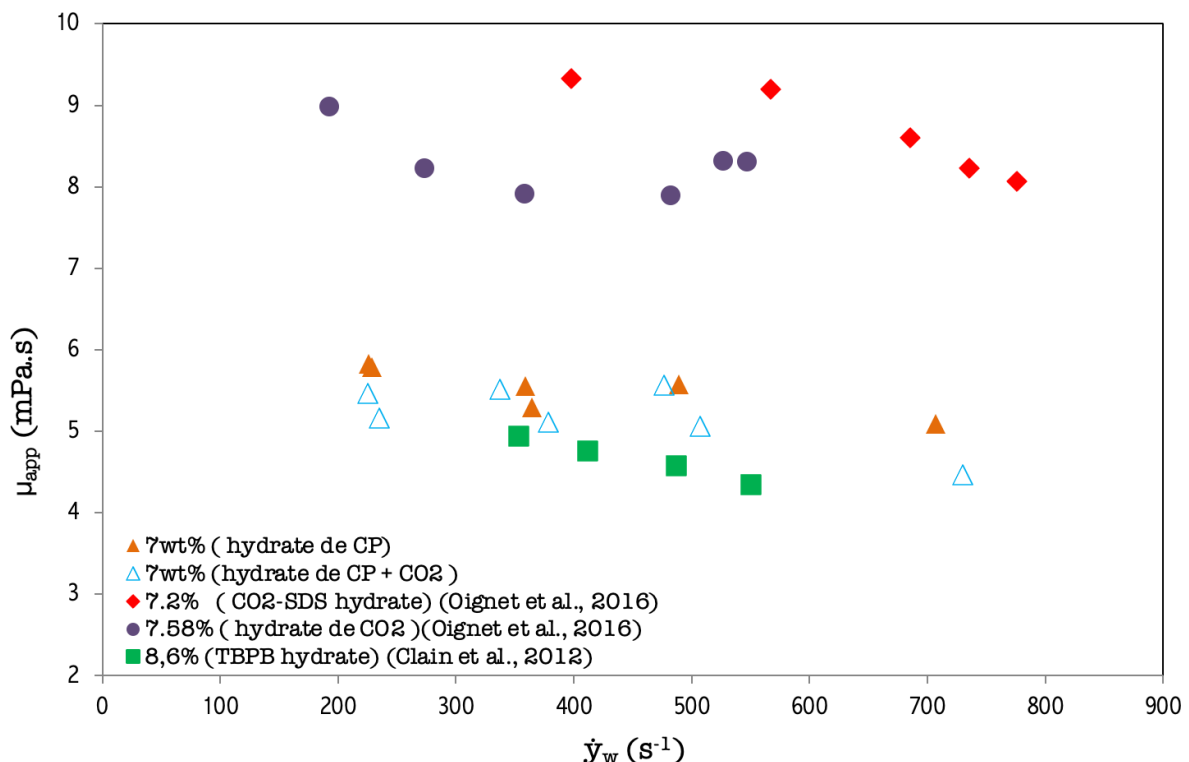


Figure 36: La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour plusieurs types d'hydrates

3.3 L'impact du temps sur le comportement rhéologique des hydrates mixtes de CP + CO₂

Dans la littérature, il est connu que les bouchons d'hydrates peuvent se produire en fonction du temps dans les pipelines de transport, et de nombreuses recherches ont montré un changement de comportement du coulis d'hydrates avec le temps (Ahuja et al., 2015a; Majid et al., 2019). Par

conséquent, les tests impliquant une longue période de circulation sont essentiels pour étudier les caractéristiques d'écoulement du coulis d'hydrates au fil du temps afin de s'assurer que ces coulis d'hydrates peuvent être utilisés efficacement dans une application de transport de froid.

Dans ce travail, la caractérisation rhéologique du coulis d'hydrates a été effectuée à deux moments différents. La première mesure a été réalisée directement après la formation des hydrates ($t = 0$ h). La seconde mesure a été réalisée 16 heures après la première caractérisation rhéologique à $t = 0$ h sans procéder à aucun changement dans les paramètres de fonctionnement ($t = 16$ h). Entre les deux mesures, la circulation continue du coulis d'hydrates est maintenue dans les mêmes conditions (sous les mêmes conditions opératoires de pression, de température et de débit).

Cette caractérisation en fonction du temps a montré un changement des valeurs de l'indice de comportement n lorsque la concentration en cyclopentane varie de 3 à 10 wt%. Les valeurs de l'indice de comportement trouvées à $t = 0$ h sont pour la plupart inférieures à 1 (sauf dans le cas de 3 wt% en cyclopentane) mais après 16 heures, ils changent vers des valeurs supérieures à 1 pour des concentrations en cyclopentane allant de 3 wt% à 10 wt% (*Figure 37*).

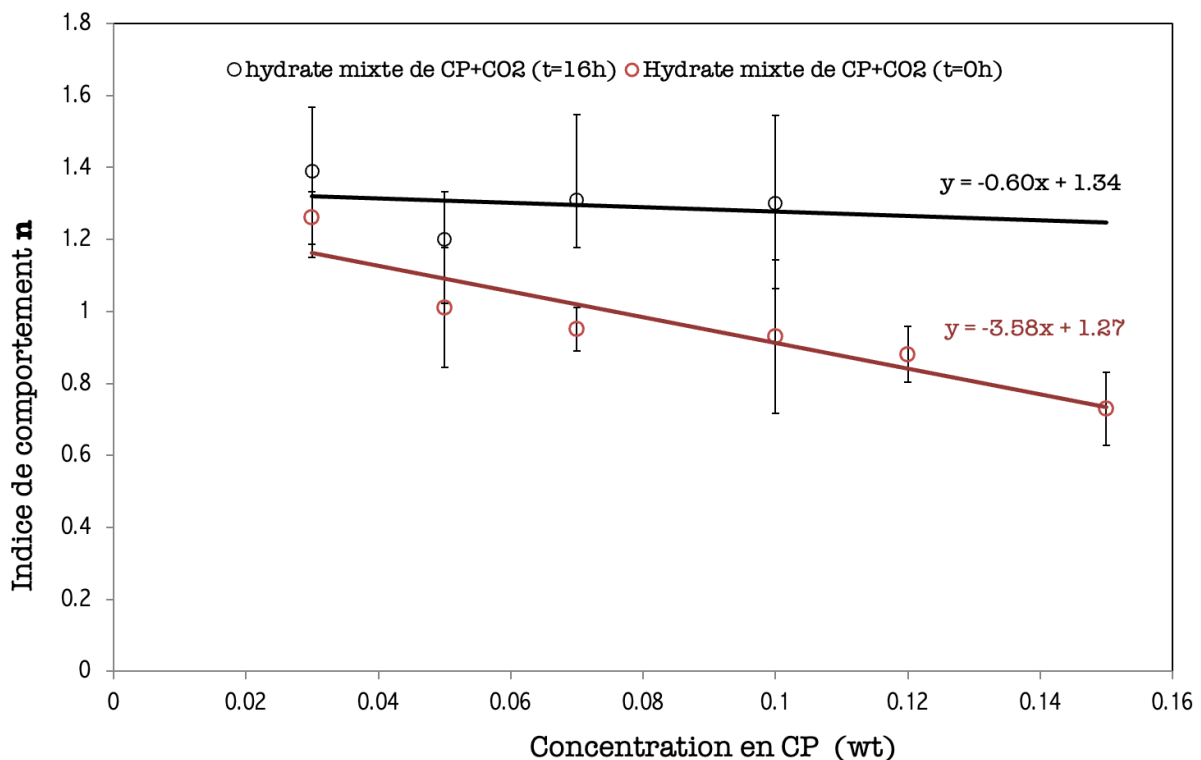


Figure 37: Évolution de l'indice de comportement en fonction de la concentration en cyclopentane à $t = 0$ h et à $t = 16$ h

L'évolution de la viscosité expérimentale du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ est corrélée en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions de CP allant de 3 à 10 wt% et est présentée sur la *Figure 38*. La viscosité du coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ augmente avec la vitesse de cisaillement, contrairement à ce qui a été trouvé à $t = 0$ h lorsque le coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂

a montré un caractère majoritairement rhéofluidifiant. Cette divergence dans les résultats montre un effet du temps sur le comportement rhéologique. Après 16 h, le coulis semble avoir un comportement rhéoépaississant, ce qui peut être un comportement inhabituel pour un coulis, en particulier pour des concentrations en cyclopentane relativement faible.

La comparaison entre les mesures expérimentales et les corrélations obtenues montre un bon accord en général pour les rhéogrammes à 3 wt% et 5 wt% en cyclopentane (*Figure 38*). Cependant, au - delà de 5 wt% en cyclopentane, des écarts plus importants sont constatés. Ces écarts peuvent s'expliquer par la sensibilité de la méthode de détermination des indices n et k .

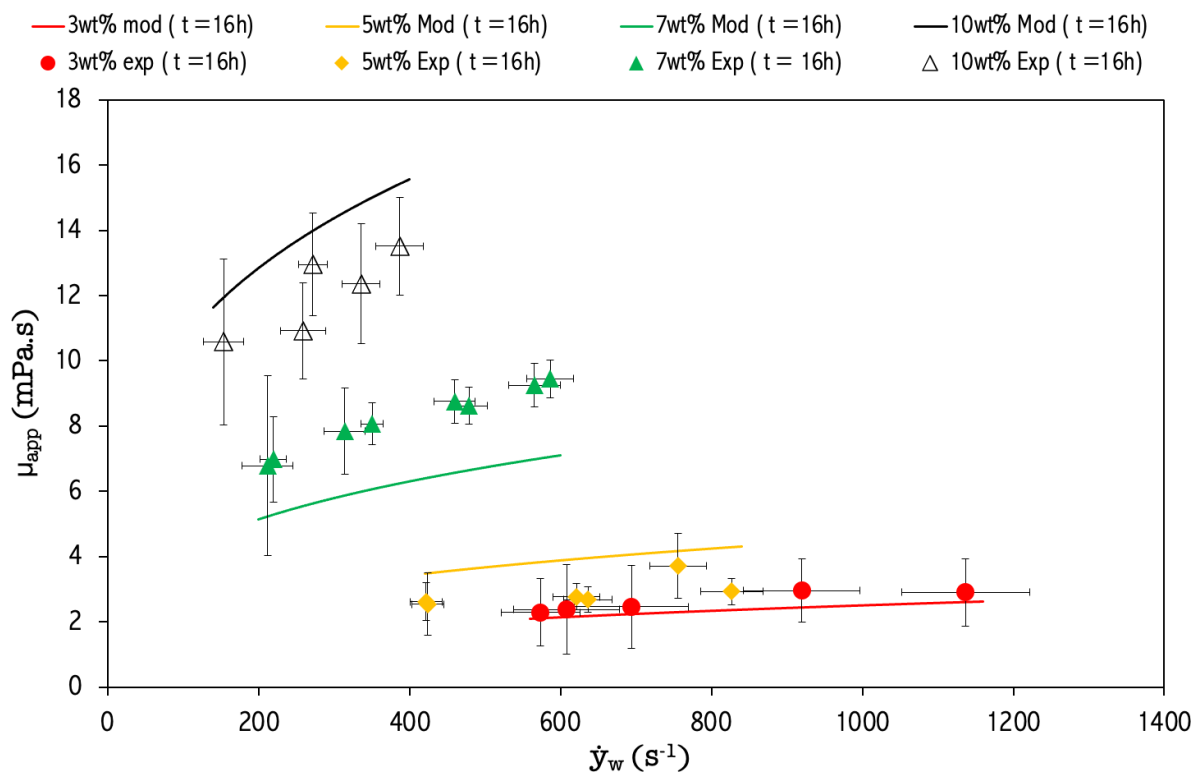


Figure 38: Variation de la viscosité apparente en fonction du temps de cisaillement pour différentes concentrations en CP après 16h

Pour vérifier cette hypothèse, il est d'abord nécessaire d'analyser le régime d'écoulement lorsque le coulis d'hydrates est soumis à une longue période de circulation, afin de vérifier l'existence éventuelle de termes inertiels. En effet, cette étude rhéologique est basée sur la méthode du viscosimètre capillaire reposant sur deux hypothèses : écoulement laminaire et absence de glissement de paroi. En se référant à la méthode utilisée par Clain et al. (2012), qui permet de vérifier le régime dans le système, le nombre Re_{MR} (Metzner and Reed, 1955) et le facteur de friction de Fanning ont été déterminés. Si le facteur de Fanning et le nombre Re_{MR} peuvent être corrélés par la méthode de Hagen-Poiseuille, alors le régime dominant dans le système est le régime laminaire, ce qui signifie théoriquement l'absence de terme inertiels dans l'expression de la viscosité apparente.

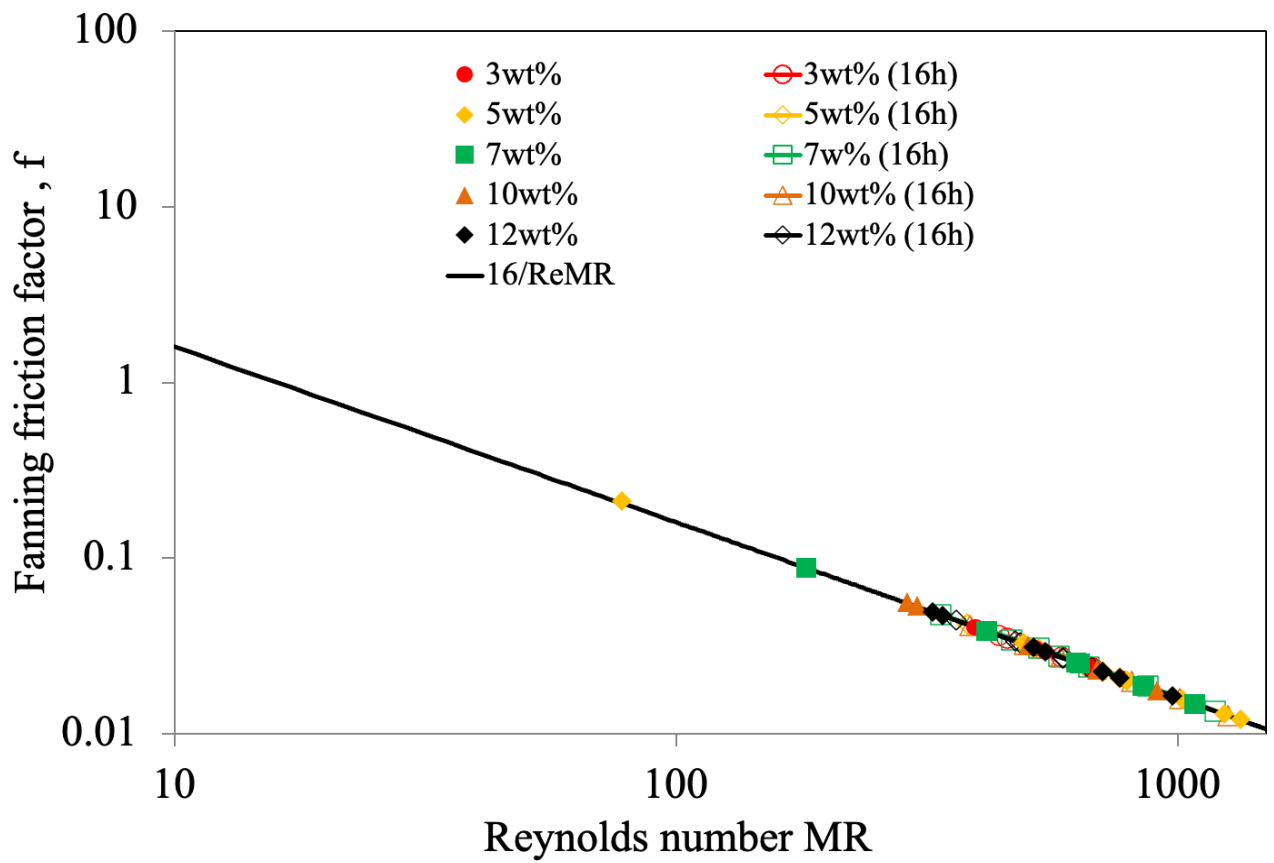


Figure 39: Variation du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds modifié pour différentes concentrations en cyclopentane à $t = 0$ h et $t = 16$ h

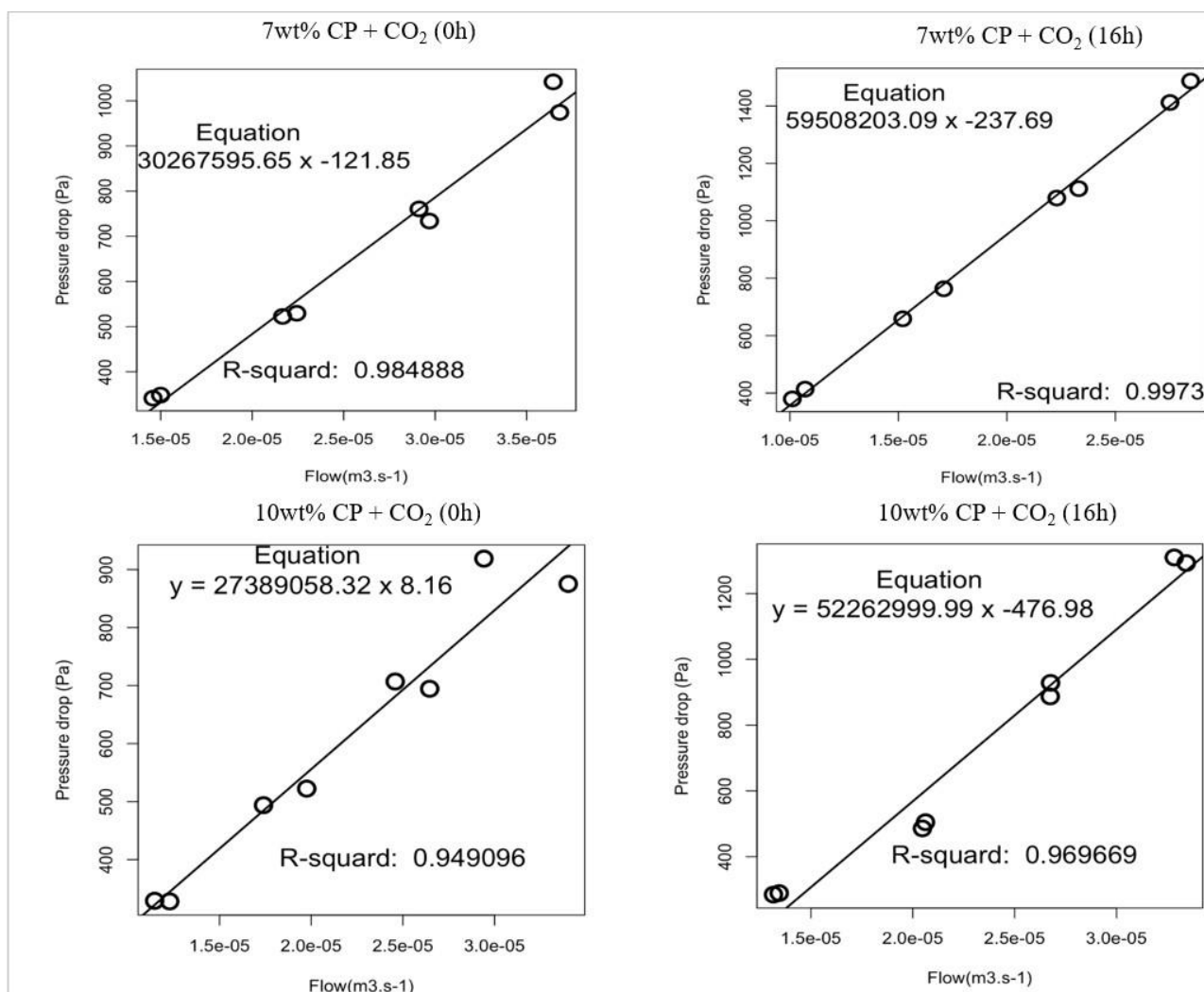


Figure 40: La variation du débit en fonction de la perte de charge des hydrates mixtes CP+CO₂

La [Figure 39](#) montre les données expérimentales du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds modifié Re_{MR} . Comme un bon accord entre les valeurs du Re_{MR} corrélées à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille et les valeurs expérimentales est constaté, cela justifie que le régime reste laminaire après 16 h de circulation pour le coulis d'hydrate mixte CP + CO₂. Une autre méthode relativement similaire a également été utilisée pour s'assurer du régime qui caractérise l'écoulement du coulis dans la boucle : la variation de la perte de charge en fonction du débit pour chaque vitesse d'écoulement. Il est constaté que la perte de charge reste quasiment constante à une vitesse débitante donnée et une relation linéaire est établie entre la perte de charge et le débit de circulation, [Figure 40](#), ce qui confirme que le régime est bien laminaire.

Par conséquent, les changements dans le comportement rhéologique du coulis d'hydrates mixtes après 16 heures ne semblent pas liés à un changement de régime dans le système mais plutôt à un autre phénomène.

La **Figure 41** présente la variation de la viscosité apparente du coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ en fonction de la vitesse de cisaillement et de la concentration de cyclopentane à différentes périodes. Pour chaque concentration en cyclopentane, la viscosité à t = 16 h augmente avec l'augmentation des taux de cisaillement, contrairement à ce qui été trouvé à t = 0 h. En outre, les valeurs de viscosité sont plus importantes à t = 16 h qu'à t = 0 h, spécialement pour les concentrations supérieures à 5 wt% cyclopentane.

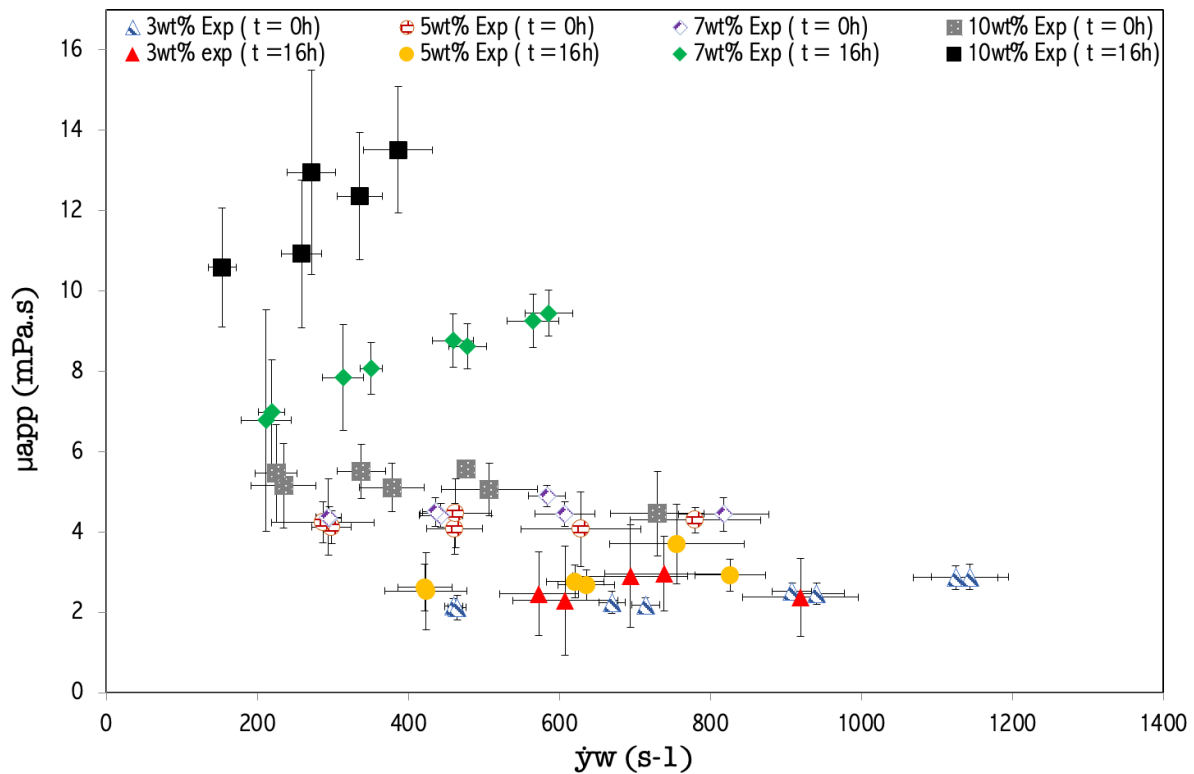


Figure 41: La variation de la viscosité expérimentale en fonction de la vitesse de cisaillement

Ce changement de comportement au fil du temps entre 0 h et 16 h peut être attribué à une modification de la fraction de l'hydrate au cours du temps ou à la distribution hétérogène du coulis dans la boucle comme il peut être aussi dû à la microstructure du coulis d'hydrates.

Lors de la circulation continue du mélange, des phénomènes provoquant la dégradation de la qualité de la distribution de gouttes l'émulsion comme la coalescence et l'inversion de l'émulsion peuvent aussi affecter le comportement du coulis d'hydrates. Afin de s'assurer que l'émulsion de cyclopentane dans l'eau n'a pas subi de changement significatif, une analyse a été réalisée à l'aide d'un microscope OMAX AC 100-240V.

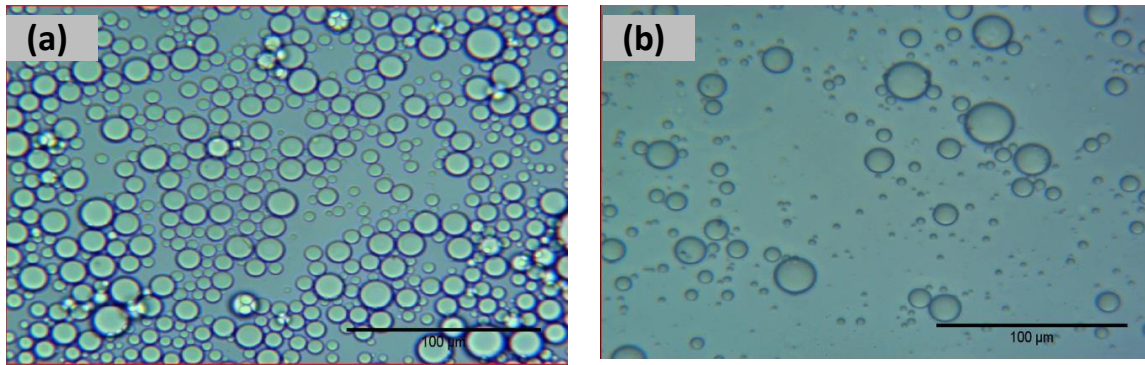


Figure 42: Photographie de l'émulsion CP + EAU (a) avant formation d'hydrates mixtes CP + CO₂ (b) après dissociation d'hydrates mixtes CP + CO₂

Une photographie de l'émulsion cyclopentane dans l'eau est prise avant formation d'hydrates (a) et après dissociation d'hydrates (b), comme le montre la *Figure 42*. La figure confirme l'existence de gouttelettes dont le diamètre varie entre 7 et 10 μm . Il est constaté que l'émulsion possède la capacité à rester stable dans le temps, sans séparation ou inversion de phase (McClements, 2004). Néanmoins, le nombre de gouttes de cyclopentane diminue significativement après la dissociation de l'hydrate. Sandoval et al. (2021) ont tiré la même conclusion. Ils ont trouvé que l'émulsion se déstabilise à la fin des expériences par une analyse optique et rhéologique et que cela est potentiellement dû au fait que la suspension d'hydrates est soumise à diverses modifications lors de circulation, ce qui pourrait être lié à la réduction de la force d'adhésion entre les particules d'hydrates en mouvement.

Ces conclusions signifient que la structure peut fortement se modifier au cours du temps, peut-être en raison de la concurrence entre les forces de cohésion et de cisaillement, ce qui entraîne un changement de comportement du coulis d'hydrates après 16 h. Le même comportement a été observé auparavant par (Karanjkar et al., 2016) en utilisant une boucle d'hystérésis pour caractériser le coulis d'hydrates de cyclopentane. Webb et al. (2012) ont aussi signalé qu'une fois le mélange liquide converti en hydrate, les particules d'hydrates sont libres de se déplacer et d'entrer en collision avec d'autres particules d'hydrate ou des gouttelettes d'eau, ce qui peut conduire à une agrégation et une augmentation de la viscosité des coulis d'hydrates.

4. Conclusion du chapitre

La caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates simples de CP et d'hydrates mixte de CP + CO₂ en écoulement a été réalisée afin de comprendre le potentiel de ce fluide pour des applications dans le domaine de la réfrigération secondaire, et de déterminer les impacts de plusieurs conditions opératoires. L'effet de la concentration en CP ainsi que l'effet du temps de circulation sur les propriétés rhéologiques ont été étudiés. Les conclusions suivantes ont été tirées :

- Les résultats expérimentaux démontrent que les coulis d'hydrates de CP et le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ présentent principalement un comportement rhéofluidifiant. Ce comportement devient plus évident avec l'augmentation de la concentration de CP utilisée, significativement au-dessus de 7 wt%.
- Des modèles semi-empiriques ont été proposés pour décrire l'effet de la concentration de CP sur le comportement rhéologique de l'hydrate de CP et d'hydrate mixte de CP + CO₂. Cette première étude rhéologique montre que les valeurs de viscosités obtenues pour le coulis d'hydrates de CP et le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ peuvent convenir aux applications de conditionnement d'air et à la réfrigération secondaire.
- Le suivi de l'évolution de la viscosité avec le temps montre que le comportement du coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ évolue.
- Après les premières constatations du chapitre précédent sur l'utilisation du cyclopentane comme promoteur thermodynamique à la formation des hydrates mixtes et leur utilisation comme MCP pour la réfrigération secondaire, la caractérisation rhéologique réalisée dans ce chapitre confirme l'intérêt d'utiliser les hydrates mixtes CP + CO₂ comme fluides frigoporteurs pour la réfrigération secondaire. Cependant, il n'existe pas encore de méthode ou de protocole précis pour déterminer la fraction d'hydrates de CP formée pendant l'écoulement. Pour cela, une vérification détaillée de ces données avec des méthodes de caractérisation thermique complémentaires dans une seconde boucle fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV : ETUDE ENERGETIQUE ET THERMIQUE DU COULIS D'HYDRATES

Afin d'envisager l'utilisation du coulis d'hydrates de cyclopentane dans un système de réfrigération secondaire efficace, les bonnes conditions d'écoulement et de transfert thermique des coulis d'hydrates sont des critères principaux de sélection. Le chapitre trois a abordé l'aspect rhéologique, et dans ce chapitre une étude énergétique est réalisée afin de déterminer la quantité d'hydrates formés dans la boucle. De plus, une étude de caractérisation de coefficients d'échanges thermiques du coulis pour différentes fractions d'hydrates de cyclopentane et à différentes vitesses d'écoulement est présentée. Un modèle semi-empirique est développé afin de suivre l'évolution des coefficients d'échange en fonction de la concentration de cyclopentane utilisée dans le mélange.

1. Objectif de l'étude énergétique et thermique du coulis d'hydrates de cyclopentane

Lors de son écoulement, un fluide échange de la chaleur avec le milieu qui l'entoure. La caractérisation des propriétés de transfert thermique/énergétique est généralement compliquée, notamment lorsqu'il s'agit d'un fluide frigoporteur diphasique complexe comme le coulis d'hydrates.

La densité énergétique d'un coulis est liée à la fois à l'enthalpie de changement d'état de l'hydrate et à la fraction d'hydrate contenue dans le fluide. Cette dernière est une grandeur très difficile à mesurer en ligne. Généralement, les auteurs s'appuient sur les diagrammes de phase des mélanges pour définir dans des conditions d'équilibre thermodynamique la fraction solide formée. Par ailleurs, la détermination des fractions expérimentales du coulis d'hydrates de CP ou du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ reste nettement plus complexe que dans le cas d'autres coulis d'hydrates. En effet, le bilan massique nécessite la connaissance du taux de conversion du cyclopentane en hydrate, qui peut être partiel et hétérogène comme de nombreux auteurs de la littérature ont pu l'observer dans le cas de la cristallisation d'une goutte d'eau entourée de CP. Les recherches bibliographiques qui traitent les transferts thermiques et énergétiques des fluides frigoporteurs diphasiques concernent principalement les coulis de glace, les coulis de paraffine (Haberschill et al., 2010) et rares sont les études qui traitent les coulis d'hydrates. Ces dernières concernent uniquement des hydrates dont les caractéristiques en écoulement sont relativement homogènes et proche de l'équilibre, contrairement aux coulis d'hydrates de cyclopentane et d'hydrates mixtes de CP + CO₂, pour lesquels aucune approche thermique ni aucune caractérisation de la fraction d'hydrate en écoulement hors-équilibre n'existe.

Le bilan thermodynamique reste une première approche d'estimation de la fraction massique, car lors de l'écoulement, le coulis n'est plus à l'équilibre thermodynamique. D'autres méthodes ont été proposées par les chercheurs. (Jegadheeswaran and Pohekar, 2009) se sont intéressés aux bilans réalisés sur des systèmes de réfrigération utilisant les fluides frigoporteurs diphasiques comme la glace, ils ont

présenté une analyse du comportement thermique du MCP en termes de taux de changement de phase et de quantité de chaleur latente stockée et/ou récupérée. (Abbassi et al., 2010) ont étudié les coulis de glace mis en circulation au sein d'un système de réfrigération qui se compose d'une boucle de circulation associée à un groupe frigorifique intégrant un échangeur de chaleur pour assurer la formation et la dissociation du coulis ainsi que la restitution de l'énergie accumulée. Cette quantité d'énergie restituée dépend du taux de solide dans le coulis ce qui permet de déterminer la fraction du solide formé au sein du système. La caractérisation énergétique associée à l'écoulement des coulis d'hydrates a été souvent étudiée pour les coulis d'hydrates de CO₂ et les coulis d'hydrates de TBAB pour différentes applications (Oignet et al., 2017c).

Cette méthode de caractérisation de la fraction solide par bilan sera utilisée dans le cadre de cette étude pour déterminer le taux d'hydrates de cyclopentane formés dans le système.

Pour la caractérisation des transferts thermiques associés aux fluides frigoporteurs diphasiques en écoulement, plusieurs paramètres expérimentaux sont exploités (la distribution des températures et des vitesses dans l'écoulement, la capacité thermique, les coefficients d'échanges thermiques ...). Lors de cette caractérisation, plusieurs auteurs ont constaté que l'échange thermique et donc les coefficients d'échanges thermiques sont impactés par le taux de particules solides dans le coulis (Kousksou et al., 2010; Lee et al., 2006). Pour le coulis de glace, une augmentation des coefficients d'échange est observée pour fraction solides supérieures à 10 %. Cette augmentation est plus prononcée en régime laminaire qu'en régime turbulent ce qui est dû au frottement entre les particules et la paroi des tubes en plus de la chaleur latente libérée par le coulis de glace lors de la dissociation qui perturbera la couche limite thermique. Dans le cadre de ce travail, les coefficients d'échanges thermiques pour différentes concentrations en cyclopentane seront donc également présentés et les résultats obtenus seront comparés avec la littérature.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Les expériences ont été réalisées en présence des mêmes composants présentés dans le chapitre précédent. L'eau purifiée est obtenue à partir d'un système de purification « Milli-Q Advantage A10 ». Ce système est équipé d'une cartouche changeable. Le système permet d'atteindre une conductivité de $18.2 \mu S \cdot cm^{-1}$ en eau et un taux de carbone organique inférieur à 3 ppb. Le cyclopentane est fourni par Acros Organics (pourcentage de pureté : 97%).

2.2 Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est différent de celui utilisé pour la caractérisation rhéologique, mais sa configuration reste très proche. La boucle (volume total de 368 ml) est équipée d'une conduite

circulaire en acier inoxydable de diamètre intérieur de 7.74 mm et de diamètre extérieur de 9.52 mm. La circulation dans la boucle est assurée par une pompe centrifuge 220-type Axflow Micro Pump à vitesse variable, équipée d'un variateur de fréquence. Le débit maximum de circulation est 200 l. h^{-1} . Le système dispose également d'un débitmètre Rosemount 8732E Magnetic Flowmeter System ($\pm 0.1\%$ en précision) de type électromagnétique.

La boucle est équipée également d'un tube chauffant pour la caractérisation des coefficients d'échange, d'un capteur de pression différentielle ABB 265DS, (0 - 400 mbar ajustable, $\pm 0.1\%$) nécessaire à la mesure des pertes de charge et de deux échangeurs de chaleur. Le premier échangeur est relié à un bain thermostaté pour refroidir le mélange et sert à la formation des hydrates. Le deuxième échangeur permet la dissociation des hydrates et la quantification de l'énergie échangée lors de cette dissociation. Dans le cadre de cette étude, un seul échangeur est utilisé à la fois pour la formation et la dissociation des hydrates. La boucle est isolée grâce à de l'Armaflex pour limiter les pertes thermiques lors de la circulation du mélange/ coulis et l'ensemble du dispositif expérimental est placée dans une chambre thermorégulée (3.30 x 3.48 x 2.51 m).

Afin de quantifier l'évolution de température pendant l'expérimentation, la boucle est équipée de 15 capteurs : 6 PT100 permettant d'avoir un suivi précis de l'évolution de la température lors du refroidissement, de la formation et de la dissociation des hydrates ; et 9 thermocouples de type T avec une précision de 0.4 % étalonnés entre 273 K et 293 K, notamment à l'entrée et à la sortie des deux échangeurs de chaleur. La boucle est également équipée de trois capteurs de pression de type transmetteur de pression E910 possédant une erreur relative de 0.2 % et une gamme de mesure allant de 0 à 600 bar, situés en amont et en aval de l'échangeur utilisé. La *Figure 43* représente schématiquement le montage expérimental. Les instruments clés présents et utilisés dans le cadre de cette étude sont décrits plus en détail dans les sections suivantes.

Tous les capteurs et les instruments de mesure présents dans la boucle sont reliés à une centrale d'acquisition.

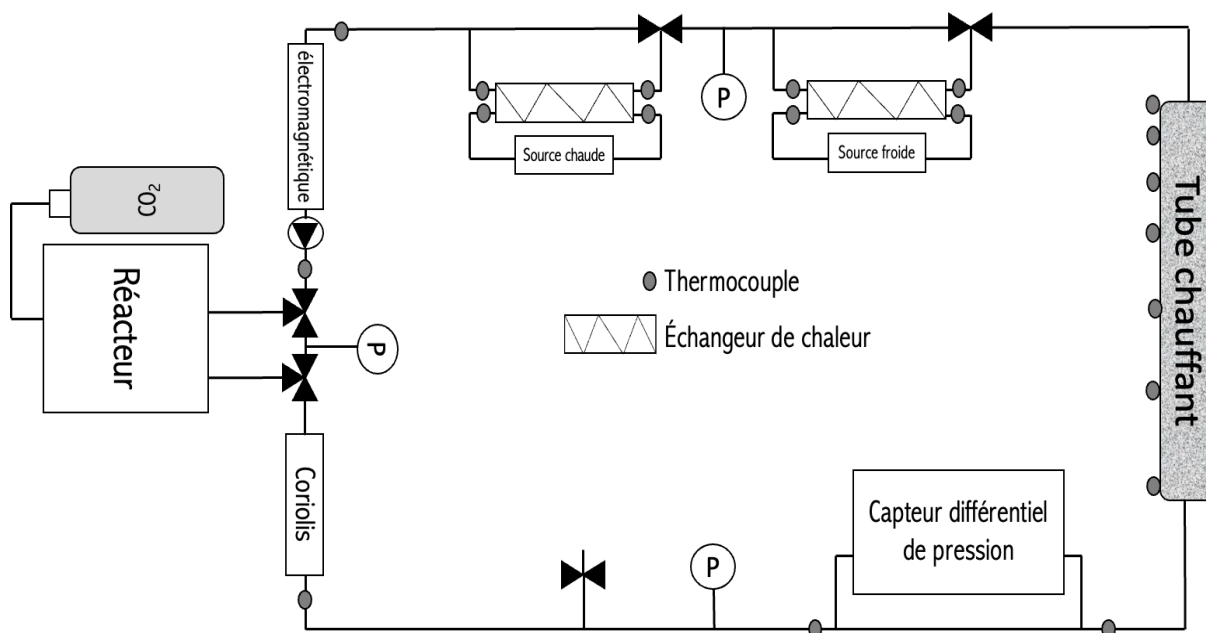


Figure 43: Dispositif expérimental

2.2.1 L'échangeur de chaleur

L'échangeur utilisé dans cette étude pour la caractérisation de la fraction d'hydrates par approche énergétique est de type coaxial, constitué d'un serpentin en cuivre d'une longueur de 6m et composé de deux tubes concentriques. L'échangeur DTC-6 DUAL TUBE COIL est fourni par SENTRY. Le diamètre externe du tube intérieur de l'échangeur est de 9.525 mm et le diamètre externe du tube extérieur de l'échangeur est de 19.05 mm avec des épaisseurs de parois de 0.5 mm permettant de résister à des pressions allant jusqu'au 300 bar. Le mélange liquide (eau + cyclopentane) contenu dans le tube interne de l'échangeur est entouré par l'eau glycolée à 30wt% en glycol qui circule dans le tube externe. L'échangeur de chaleur est à contre-courant, le fluide caloporteur froid (l'eau glycolée) circule par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge et le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre électromagnétique. L'eau glycolée est refroidie par un bain thermostaté de type JULABO HE (système de réfrigération).

2.2.2 Le tube chauffant

Afin de mesurer les coefficients d'échange par convection des coulis d'hydrates, la méthode du tube chauffant est utilisée. Il s'agit d'un tube en acier inoxydable de 620 mm de long soumis à un courant électrique pour chauffer le tube par effet de Joule. Grâce à l'échauffement du tube, une différence de température est générée entre le tube et le coulis d'hydrates et est mesurée en différentes positions sur la surface extérieure du tube chauffant (*Figure 44*). Les thermocouples sont positionnés sur la surface extérieure du tube. Ce choix est rendu possible par la très forte conductivité thermique du tube inox. Le tube chauffant est isolé avec de l'Armaflex. L'application du principe de tube chauffant permet de caractériser les coefficients d'échange à différentes positions et d'établir la zone d'établissement

thermique. En déterminant cette zone d'établissement, il est possible de caractériser les valeurs des coefficients d'échanges locaux indépendantes de la position sur le tube.

Le tube est chauffé par l'intermédiaire d'une alimentation électrique Sorensen XFR de MB électronique (6 V – 200 A – 2.8 kW). L'alimentation est reliée par deux câbles électriques aux extrémités du tube, isolé électriquement du reste de la boucle par deux raccords en PVC Swagelok résistant à une pression de 3MPa. Le même dispositif expérimental a été utilisé dans des travaux antérieures (Jerbi et al., 2013; Oignet et al., 2017c)

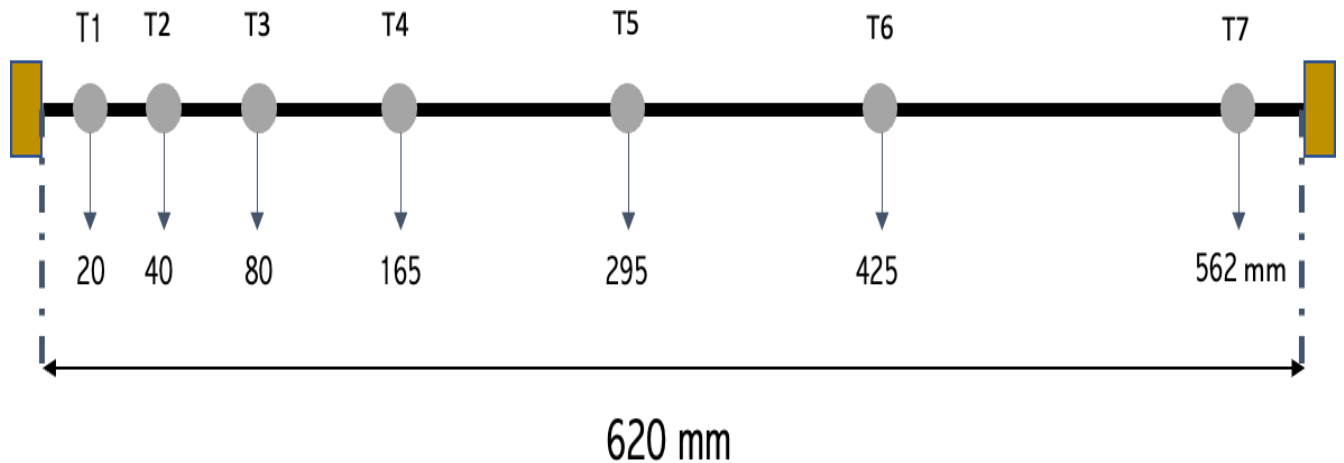


Figure 44: schéma de position des thermocouples sur le tube chauffant

2.3 Protocole expérimental de la formation des hydrates de cyclopentane

Les différentes étapes suivies durant l'expérimentations afin de former et dissocier le coulis d'hydrates dans la boucle sont décrites dans cette partie. L'ensemble du dispositif est localisé dans une chambre climatique régulée à 10 °C.

Le mélange émulsifié au préalable (tel que décrit dans le chapitre 3) est chargé dans la boucle de circulation par l'intermédiaire d'une pompe haute pression KNF LABOPORT N816. 1. 2 KT. 18 qui met le système sous vide puis aspire le mélange par différence de pression via un tube de remplissage. A partir de ce moment, le processus de formation débute et suit les étapes suivantes:

(1) Premier refroidissement du système

Le système est maintenu au repos après remplissage puis refroidi à une température de 283 K pour vérifier l'équilibre entre la puissance apportée par l'eau glycolée dans l'échangeur et la puissance apportée par le mélange eau – cyclopentane avant formation d'hydrates.

(2) Refroidissement et préparation des conditions de formation

Une fois que la température est stable à 283 K dans le système, le dispositif est refroidi à nouveau à 273 K à l'aide du système de réfrigération (échangeur de chaleur). Une différence de 2 K est observée entre la consigne du système de réfrigération et la température du fluide émulsifié dans la boucle. Cette

étape permet d'assurer le refroidissement du mélange et s'approcher des conditions d'équilibres des hydrates de cyclopentane, pour rappel 7.7 °C.

(3) La formation des hydrates de cyclopentane

La formation des hydrates se matérialise comme dans le cas de l'étude rhéologique (*chapitre III*) par une brusque augmentation de la perte de charge. Le système atteint un nouvel état d'équilibre (température et toujours à pression atmosphérique). Durant cette étape, le coulis d'hydrates circule dans la boucle.

(4) La dissociation des hydrates de cyclopentane

Une fois que la perte de charge et le débit d'écoulement se stabilisent et que le système ne subit plus aucune variation, le coulis est réchauffé à l'aide de l'échangeur de chaleur. Une température de 283 K est appliquée au niveau du bain thermostaté pour dissocier les hydrates et atteindre à nouveau les conditions d'équilibres initiales.

3. Étude énergétique pour la détermination de la fraction expérimentale du coulis d'hydrates

Dans le chapitre précédent, les résultats de la caractérisation rhéologique ont été présentés en fonction de la concentration en cyclopentane faute de données suffisantes sur le taux de conversion de cyclopentane en coulis d'hydrates de cyclopentane. Pour une estimation théorique, (Douzet, 2011) a supposé que le taux de conversion de cyclopentane en hydrate puisse atteindre 90% mais elle ne sera jamais totale. Dans le même contexte, (Galfré, 2014) a présenté l'évolution de la fraction massique en hydrates de cyclopentane théorique en fonction de la concentration en cyclopentane pour différents taux de conversion pour une émulsion directe (gouttes de cyclopentane dans l'eau). Les résultats du travail de (Galfré, 2014) ont été alors présentés uniquement en fonction de la fraction théorique (*Figure 45*).

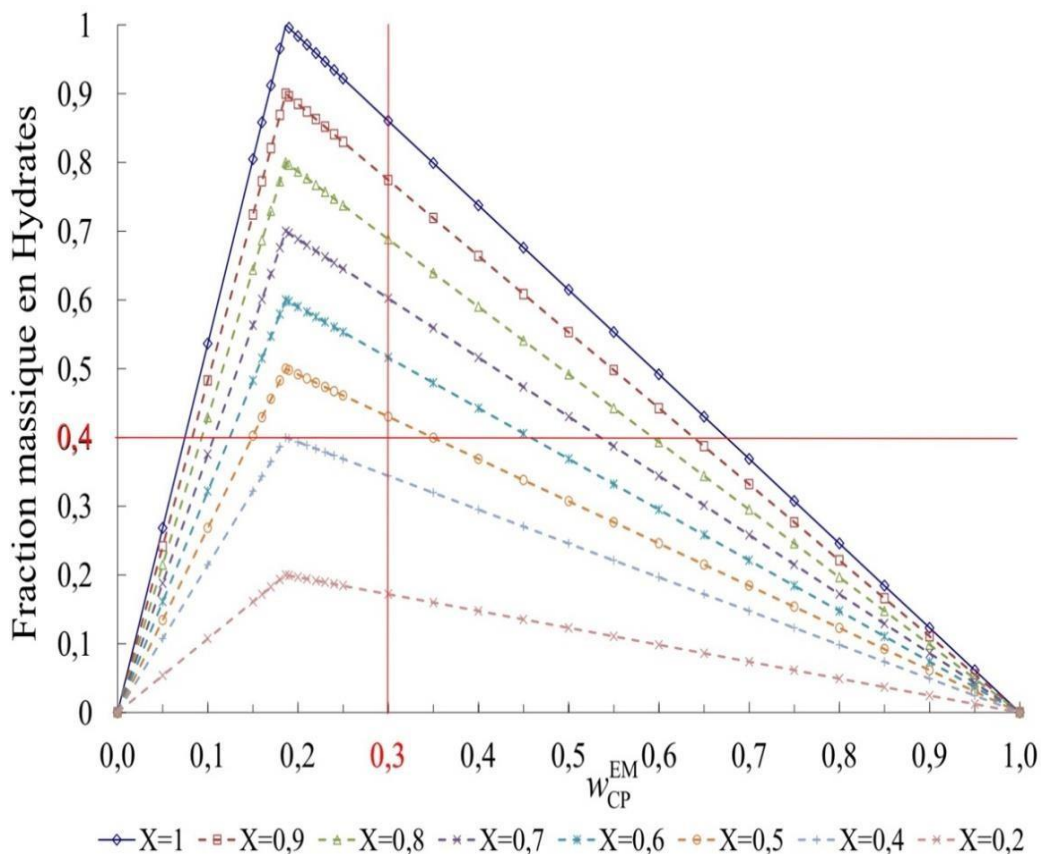


Figure 45: Évolution de la fraction d'hydrate en fonction de la concentration de cyclopentane (Galfré, 2014)

Dans notre étude, l'estimation de la fraction d'hydrates de cyclopentane contenue dans le fluide pour différentes concentrations initiales de cyclopentane s'appuiera sur un bilan énergétique mené à différentes phases de l'expérimentation (refroidissement, équilibre et formation d'hydrates).

3.1 Calcul de l'énergie de formation du coulis

A partir de bilans d'énergie sur chaque fluide circulant dans l'échangeur, la fraction d'hydrates formée peut être calculée. L'énergie échangée par l'échangeur de chaleur pour assurer à la fois le refroidissement du mélange eau + cyclopentane et la formation des hydrates est quantifiée dans cette partie. La *Figure 46* montre l'évolution des températures dans le système pendant les trois étapes décrites précédemment : refroidissement, formation et dissociation des hydrates dans l'échangeur de chaleur et dans la boucle. Le

Tableau 13 reprend les valeurs clés des températures correspondant à chaque étape. La première période entre 4900 et 6200 s correspond au premier refroidissement (stabilisation initiale à 10 °C). Entre la période 6200 et 10100 s, un second refroidissement jusqu'à 273 K est effectué puis les hydrates sont formés. A partir de 10200, un réchauffement jusqu'à 283 K est appliqué pour assurer la fonte du coulis d'hydrates.

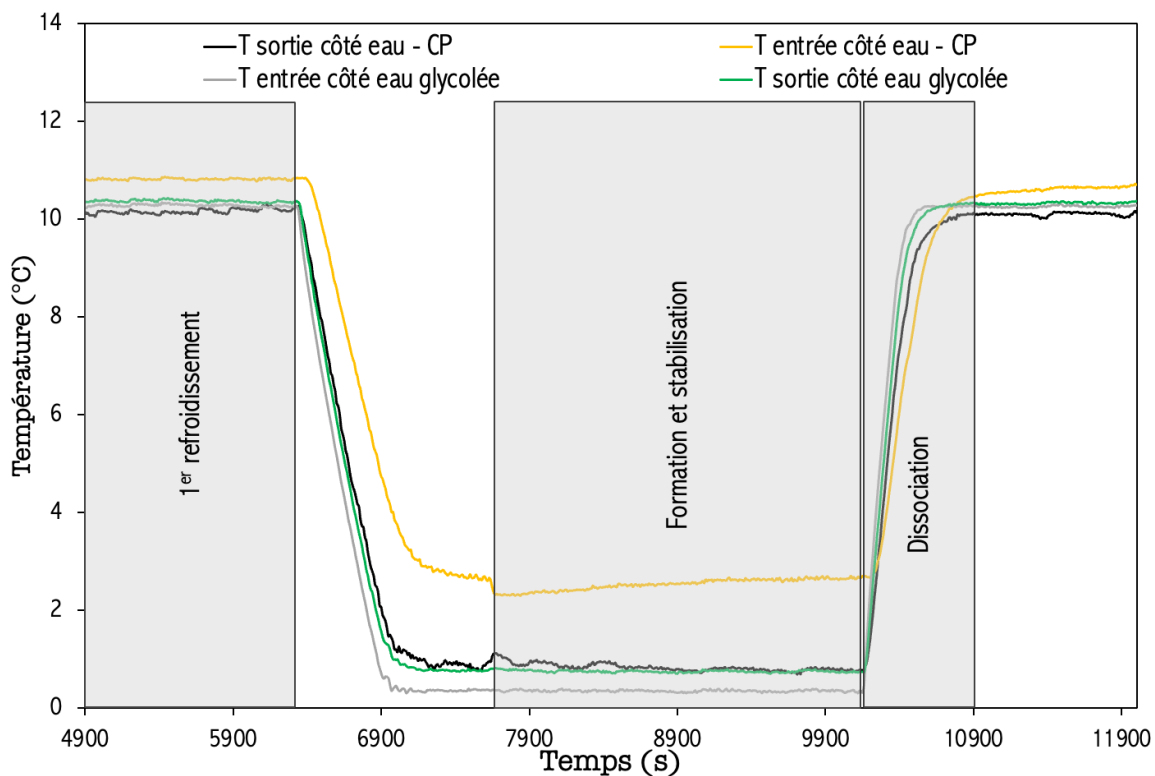


Figure 46: Évolution de la température dans la boucle et l'échangeur lors de la formation

Tableau 13: Les conditions de pression et température dans la boucle

	Avant refroidissement	Après refroidissement
T _{ambiance}	283 K	283 K
T _{bain}	283 K	273 K
T _{boucle}	285 K	275 K
P _{boucle}	0.94 bar	0.94 bar

L'énergie apportée par l'eau glycolée refroidie par le bain thermostaté froid (l'échangeur de chaleur) permet à la fois la formation des hydrates, le refroidissement de la phase liquide et le refroidissement de la phase hydrate à basse température. Une différence de 8 K entre la température du fluide et la température de l'ambiance est constatée et contribue à des pertes significatives dans le système (partie 2 sur [Figure 47](#)). Ces pertes thermiques, sont prises en compte dans le calcul de l'énergie nécessaire à la formation des hydrates de cyclopentane.

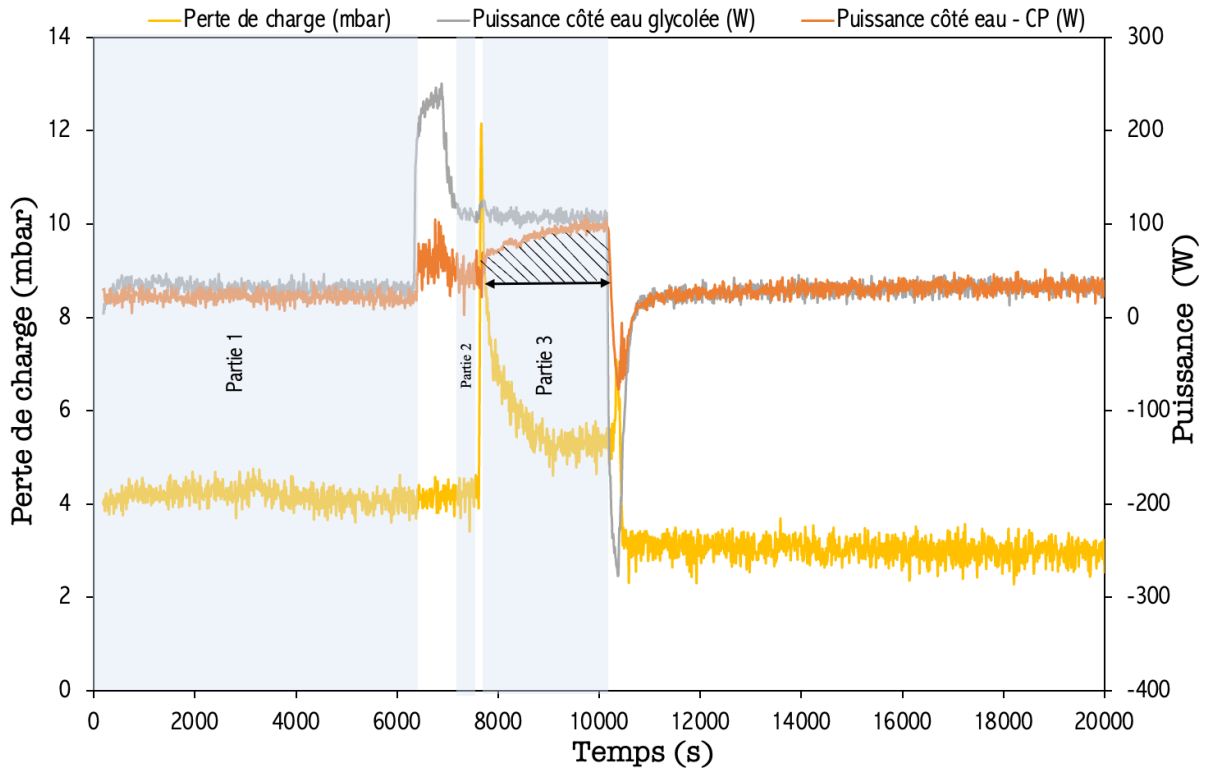


Figure 47 : Evolution des puissances échangées par l'eau glycolée et le coulis en fonction du temps pour un coulis à 7wt% en cyclopentane

La Figure 47 présente l'évolution des puissances (flux thermiques) échangées par l'eau glycolée et la solution/ coulis dans la boucle de circulation. Sur cette figure est aussi représentée la perte de charge mesurée sur la boucle qui donne des indications sur le comportement du fluide. Trois grandes phases sont distinguées dans cette figure. La première partie de 0 à 6200 s (Partie 1) correspond au refroidissement de la solution sans formation d'hydrates. On vérifie ici, qu'à l'équilibre thermique avec l'ambiance, les puissances thermiques échangées sont constantes et équivalentes ($Q_{eau\ 1} \cong Q_{coulis\ 1}$). Après le second refroidissement, qui s'accompagne d'une variation des puissances échangées, la deuxième phase (Partie 2) se situe entre 7370 et 7600 s et correspond au moment de la stabilisation des deux puissances Q_{eau} et Q_{coulis} avant la formation d'hydrates. Dans cette deuxième partie, l'échangeur de chaleur permet de maintenir une température constante. A partir de 7660 s, la troisième phase (Partie 3) débute avec la formation d'hydrates, qui correspond au moment de la remontée brusque de la perte de charge signalant une augmentation de la viscosité liée à la présence d'hydrates.

Pour calculer l'énergie fournie par l'échangeur de chaleur au système, l'évolution de la puissance de l'échangeur au cours du temps est présentée à partir d'un bilan thermique lié à la variation de température de l'eau glycolée entrant et sortant de l'échangeur Eq. 55) et l'évolution de la puissance du coulis au cours du temps est présentée à partir d'un bilan thermique lié à la variation de température de la solution (mélange émulsifié) entrant et sortant de la boucle Eq. 56.)

$$Q_{eau\ 1} = \dot{m}_{eau} C_{p_{eau}} (T_{sortie\ échangeur} - T_{entrée\ échangeur}) \quad (Eq. 55)$$

$$Q_{coulis\ 1} = \dot{m}_{coulis} C_{p_{coulis}} (T_{sortie\ boucle} - T_{entrée\ boucle}) \quad (Eq. 56)$$

A T=283 K la différence entre température du fluide en écoulement et la température d'ambiance est très faible, cela permet de négliger les pertes thermiques :

$$Q_{eau\ 1} = Q_{coulis\ 1} \quad (Eq. 57)$$

A T=273 K et avant formation d'hydrates, la différence de température entre le milieu ambiant et le fluide est plus importante et donc les pertes d'énergies sont plus élevées :

$$Q_{eau\ 2} = \dot{m}_{eau} C_{p_{eau}} (T_{sortie} - T_{entrée}) \quad (Eq. 58)$$

$$Q_{coulis\ 2} = \dot{m}_{coulis} C_{p_{coulis}} (T_{sortie} - T_{entrée}) \quad (Eq. 59)$$

$$Q_{eau\ 2} = Q_{coulis\ 2} + Q_{pertes} \quad (Eq. 60)$$

A T=273 K et après la formation d'hydrates qui se traduit par une remontée brusque de la perte de charge (Figure 47), le changement de phase se produit progressivement dans le temps jusqu'à l'équilibre thermique et thermodynamique dans le système (Q_{coulis} , Q_{eau} , ΔP et Q se stabilisent dans le système).

$$Q_{eau\ 3} = \dot{m}_{eau} C_{p_{eau}} (T_{sortie} - T_{entrée}) \quad (Eq. 61)$$

$$Q_{coulis\ 3} = \dot{m}_{coulis} C_{p_{coulis}} (T_{sortie} - T_{entrée}) \quad (Eq. 62)$$

$$Q_{eau\ 3} = Q_{coulis\ 3} + Q_{formation} + Q_{pertes} \quad (Eq. 63)$$

$$Q_{formation} = (Q_{eau\ 3} - Q_{coulis\ 3}) - (Q_{eau\ 2} - Q_{coulis\ 2}) \quad (Eq. 64)$$

$$Q_{formation} = (Q_{coulis\ 2} - Q_{coulis\ 3}) \quad (Eq. 65)$$

L'énergie utilisée pour la formation du coulis d'hydrates est définie par l'aire comprise entre la courbe de puissance du coulis de 7700 s à 10000 s et la ligne horizontale correspondant à la puissance du coulis moyenne dans le cas où les hydrates ne se sont pas formés. La méthode des trapèzes est utilisée et la méthode de l'établissement de ce bilan est détaillée ci-dessous.

$$Q_{formation} = \sum_{i=1}^{i=n} (pt)_i \cdot \left(\frac{(Q_{coulis\ 2} - Q_{coulis\ 3})_{i+1} + ((Q_{coulis\ 2} - Q_{coulis\ 3})_i)}{2} \right) \quad (Eq. 66)$$

3.2 Estimation expérimentale de la fraction d'hydrates

En s'appuyant sur le bilan énergétique détaillé précédemment, le taux de formation d'hydrates de cyclopentane dans la boucle est estimé à partir des données expérimentales de puissance échangée (Eq. 67). Le taux de formation $\phi_{hydrate}$ est le rapport entre la quantité d'hydrates formée dans la boucle et la masse initiale de la solution (Eq. 68). Pour mémoire l'enthalpie de formation de l'hydrate de CP est de 252 kJ. kg_{eau}.

$$m_{hydrate} = Q_{formation} / \Delta H_{formation} \quad (Eq. 67)$$

$$\phi_{hydrate} = \frac{m_{hydrate}}{m_{totale}} \quad (Eq. 68)$$

Tableau 14 : Les fractions du coulis d'hydrates estimées pour différentes concentrations en cyclopentane

Concentration en CP	3 wt%		5 wt%		7 wt%		10 wt%	
N° d'essai	N°1	N°2	N°1	N°2	N°1	N°2	N°1	N°2
Taux expérimental (%)	2.55	1.86	4	2	9	3	17	7
Taux théorique (%)	17.7		28.9		40.7		56.5	

Le Tableau 14 présente les fractions d'hydrates obtenues en fonction de la concentration initiale en cyclopentane. Pour chaque concentration deux essais sont réalisés de manière successive dans les mêmes conditions (un échauffement à 283 K est appliqué après la première formation pour faire fondre les hydrates puis le même protocole de formation est à nouveau suivi).

En comparaison avec les fractions théoriques (par bilan massique à l'équilibre thermodynamique et en considérant une conversion totale), les valeurs expérimentales des hydrates sont plus faibles et correspondent à un plus faible pourcentage de cyclopentane converti en hydrate, soit 13 à 30 % de la quantité initiale de cyclopentane, contrairement aux travaux de la littérature.

Les résultats du tableau ont également montré que la quantité d'hydrates formée ainsi que la perte de charge baissent systématiquement au bout du deuxième essai. Cette différence entre les résultats peut être due à la cinétique de formation d'hydrates qui semble moins « maîtrisée » lors de la deuxième formation contrairement à ce que d'autres auteurs ont constaté. La formation puis la dissociation d'hydrates de CO₂, de méthane ou de propane à 298 K, en laissant l'eau à la pression atmosphérique puis en réutilisant l'eau pour fabriquer à nouveau l'un de ces trois hydrates de gaz, a entraîné une formation

plus rapide des hydrates la deuxième fois (Liu et al., 2011). (Sefidroodi et al., 2013) ont observé qu'à condition que la surchauffe au-dessus de la température d'équilibre des hydrates de cyclopentane (280.7 K) ne soit pas supérieure à 2-3 K, les hydrates se forment beaucoup plus facilement lors du refroidissement à 273 K que si les hydrates étaient formés à partir des liquides pour la première fois. Alors que d'autres auteurs ont montré que si les hydrates sont fondus bien au-dessus de la température d'équilibre et/ou pendant de très longues périodes, l'effet mémoire est perdu (Duchateau et al., 2009; Ohmura et al., 2003; Sloan Jr et al., 2007).

Dans notre cas, la dissociation d'hydrates se fait pendant des courtes périodes (moins de 20 min) mais à une température de 285 K soit 4.3 K au-dessus de la température d'équilibre des hydrates de cyclopentane (une différence de 2 K entre la consigne et la température du fluide à l'intérieur de la boucle) ce qui pourrait expliquer la baisse du taux de conversion au bout de la deuxième formation.

Cette méthode est une première approche de détermination de fraction d'hydrates mesurée par calorimétrie en ligne. Elle complète la littérature avec de premières tendances sur le taux de conversion du cyclopentane en hydrate dans les conditions étudiées. Toutefois, elle soulève de nombreuses questions de précision de mesure, de caractérisation précise des zones dites de formation et une étude plus fine est nécessaire pour mieux caractériser les coulis de cyclopentane.

4. Étude thermique du coulis d'hydrates de cyclopentane

Cette section a également pour but d'étudier les échanges thermiques du coulis d'hydrates de cyclopentane, mais cette fois par utilisation de la méthode du tube chauffant afin de déterminer les coefficients d'échanges thermiques. La première partie concerne la validation de cette méthode avec un fluide dont les propriétés sont déjà connues comme l'eau. L'évolution de la température lors du chauffage est étudiée et les coefficients d'échanges sont représentés. La seconde partie concerne le coulis d'hydrates de cyclopentane. L'influence de la vitesse d'écoulement et de la concentration en cyclopentane est examinée. A partir d'une première base de données sur le comportement thermique des hydrates de cyclopentane, une comparaison des résultats avec ceux de la littérature est proposée.

4.1 La méthode de détermination des coefficients d'échanges et des paramètres caractéristiques

4.1.1 *Protocol expérimental*

Ce protocole est basé sur la méthode du tube chauffant, présenté dans ([Section 2.2.2](#)). Les coefficients d'échange thermiques locaux sont déterminés expérimentalement selon (Ionescu et al., 2007) à partir d'un flux thermique imposé à la paroi. Ce flux induit une différence de température entre la paroi du tube T_p et le fluide T_F lors du chauffage.

Les températures à la paroi du tube T_p sont mesurées par 7 thermocouples (soudés sur le rayon extérieur) et les températures du fluide T_F sont mesurées par 2 PT100 positionnées à l'entrée et à la sortie du tube.

La température du fluide le long du tube est estimée par l'application d'un profil linéaire de température du fluide entre l'entrée et la sortie du tube. Le flux de chaleur Q est déterminé à partir de l'intensité et de la tension appliquées à la paroi du tube par l'intermédiaire d'un générateur électrique. Les coefficients d'échange local sont calculés pour chaque position le long du capteur (*Figure 44*) par l'équation suivante :

$$h_{loc}(x) = \frac{Q(L)}{2\pi r L (T_p(x) - T_f(x) - \Delta T_p)} \quad (\text{Eq. 69})$$

ΔT_p correspond à la différence entre la température mesurée par le thermocouple à la surface extérieure du tube et la température à la surface intérieure du tube qui correspond à l'interface fluide-paroi et L correspond à la longueur du tube.

$$\Delta T_p = \left[\frac{Q(L)}{4\pi\lambda_{tube}L} \right] \left[\frac{\xi(1 - \ln\xi) - 1}{1 - \xi} \right] \quad (\text{Eq. 70})$$

$$\xi = \left(\frac{D_{ext}}{D_{int}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 71})$$

Où ξ représente le rapport au carré entre les diamètres externes et internes du tube.

4.1.2 Nombre adimensionnels liés aux transferts thermiques

Lors de l'échange d'énergie entre le tube chauffant et le coulis d'hydrates qui circule en continu, le mode de transfert dominant est la convection. Cette transmission de la chaleur par convection est proportionnelle à l'écart entre la température de la paroi et la température du fluide.

$$Q = hA (T_p - T_f) \quad (\text{Eq. 72})$$

L'analyse adimensionnelle permet calculer les caractéristiques du régime d'écoulement et du fluide.

Quatre nombres adimensionnels peuvent être caractérisés dans le cas de la convection :

Le nombre de Reynolds décrit régime d'écoulement du fluide dans le tube. Quand le nombre de Reynolds est inférieur à 2000, le régime est laminaire et quand le nombre est supérieur à 3000, le régime est turbulent.

$$Re_{coulis} = \frac{\rho_{coulis} u D}{\mu_{coulis}} \quad (\text{Eq. 73})$$

μ_{coulis} est la viscosité du fluide. u la vitesse d'écoulement et ρ_{coulis} . D le diamètre du tube.

Le nombre de Nusselt qui décrit le rapport entre l'échange thermique par convection et par conduction dans la couche fluide. Il peut être déterminé par l'expression suivante :

$$Nu = \frac{h D}{\lambda_{coulis}} \quad (\text{Eq. 74})$$

D , le diamètre du tube et λ_{coulis} , la conductivité thermique du coulis déterminée par l'équation de (Maxwell, 1873). Elle dépend de la conductivité thermique de la solution aqueuse, du coulis d'hydrates et de la fraction solide du coulis :

$$\lambda_{coulis} = \frac{\lambda_{hydrate} + \phi \lambda_{eau} + \phi (\lambda_{hydrate} - \lambda_{eau}) \phi}{\lambda_{hydrate} + 2\lambda_{eau} - 2(\lambda_{hydrate} - \lambda_{eau})\phi} \lambda_{eau} \quad (\text{Eq. 75})$$

Le nombre de Prandtl qui décrit le rapport entre la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité de la chaleur dans un fluide. Il permet la connaissance de l'efficacité du transport par diffusion à travers la couche limite de vitesse et la couche limite thermique :

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (\text{Eq. 76})$$

Le nombre de Graetz représente une comparaison entre la capacité thermique du fluide et les échanges par conduction :

$$Gz = \frac{\pi Re Pr D}{4z} \quad (\text{Eq. 77})$$

Où z est la distance axiale le long de la conduite

4.2 Validation de la méthode de mesure thermique sur l'eau

Afin de valider la méthode de détermination des coefficients d'échange, les premiers essais ont été réalisés avec de l'eau pure à 2 °C. L'évolution des températures à la paroi du tube chauffant et de l'eau à l'entrée et à la sortie du tube est représentée en fonction du temps lors de l'application d'un chauffage électrique de 160 W (*Figure 48*).

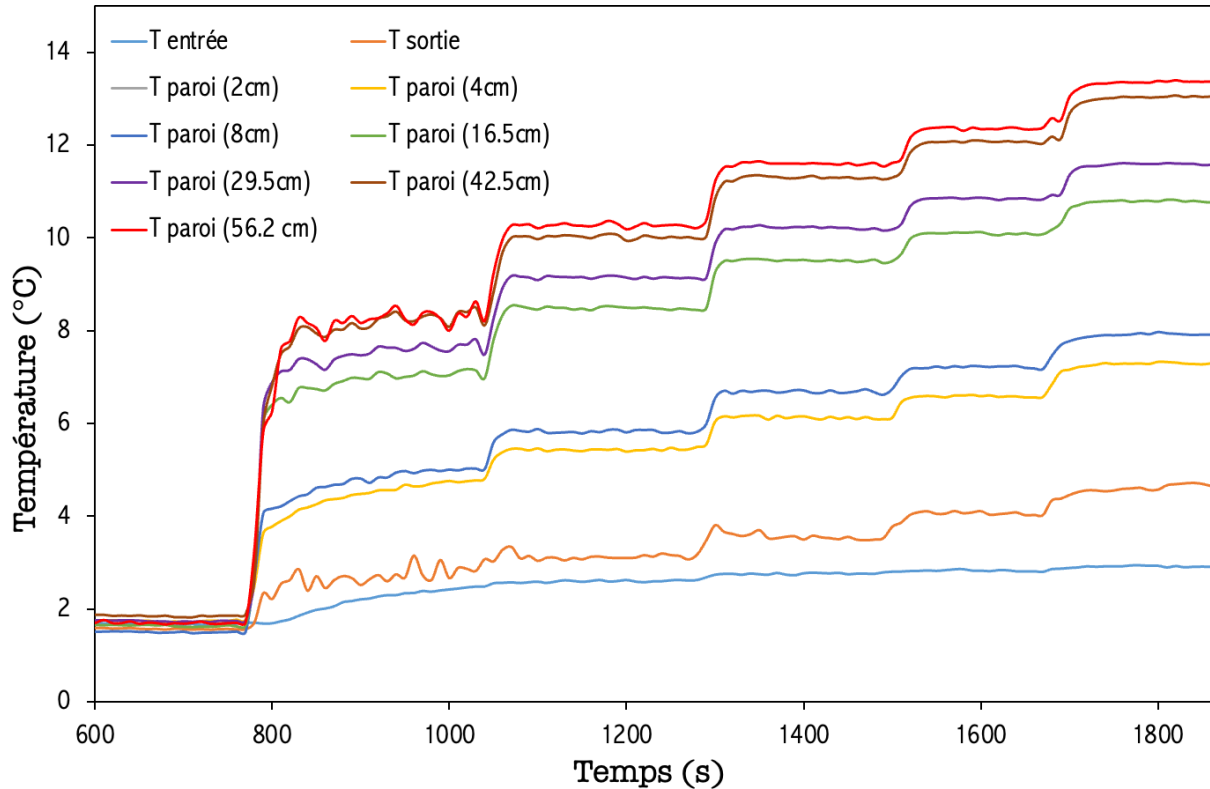


Figure 48 : Evolution des températures de paroi pour plusieurs débits d'écoulement du coulis d'hydrates à 5wt% en cyclopentane pour une puissance imposée de 160W

Une fois que le chauffage démarre, une augmentation de la température à la paroi est détectée par les 7 thermocouples et cette augmentation de la température dépend principalement de la position du thermocouple (plus on est loin de l'entrée, plus le fluide s'échauffe).

Comme pour la caractérisation rhéologique du coulis d'hydrates, une variation de débit est appliquée et chaque variation correspond à un palier de débit différent allant de 120 l.h^{-1} à 30 l.h^{-1} . La durée des paliers est fixée à trois minutes afin d'éviter une importante augmentation de la température du fluide (cas du coulis d'hydrate qui risque de fondre au-delà de la température d'équilibre). Sur l'essai avec l'eau, les températures de fluides sont ainsi limitées. La *Figure 49* montre l'évolution de la température de paroi en fonction de la position des thermocouples pour différents nombre de Reynolds.

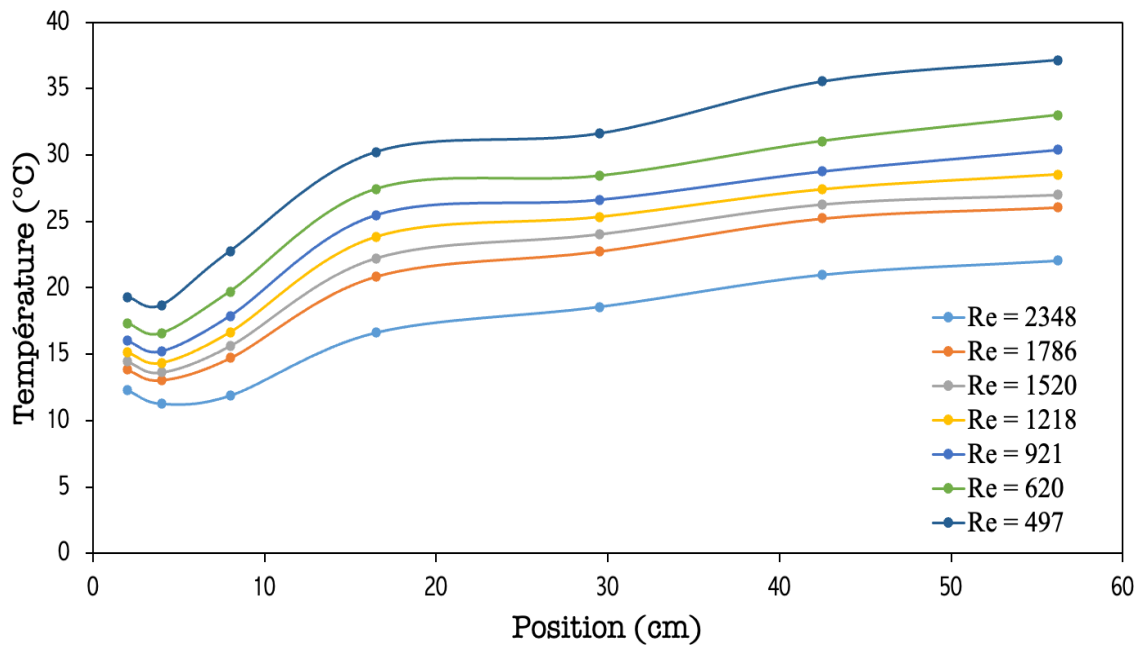


Figure 49 : Evolution de la température dans les parois du tube pour l'eau

Les coefficients d'échange locaux le long du tube pour différents nombre de Reynolds sont calculés à partir de l'équation (Eq. 69). Sur la Figure 50, une légère augmentation puis une diminution progressive du coefficient d'échange est observée pour les positions inférieures à 30 cm en régime turbulent voire transitoire. Au-delà de cette zone, le coefficient d'échange est quasiment indépendant de la position sur le tube et la stabilité des coefficients traduit que l'établissement thermique est atteint. En régime laminaire, la même forme de courbe est observée mais l'établissement thermique est atteint plus rapidement (positions inférieures à 20 cm) et les valeurs des coefficients d'échange varient entre 600 à 1400 W. m⁻². K⁻¹.

Pour le capteur placé en deuxième position, la valeur du coefficient d'échange est toujours supérieure celle de la première position et une « bosse » est souvent constatée. Ce phénomène a déjà été constaté dans des travaux antérieurs sans pour autant en comprendre sa présence (Haberschill et al., 2010; Oignet et al., 2017c).

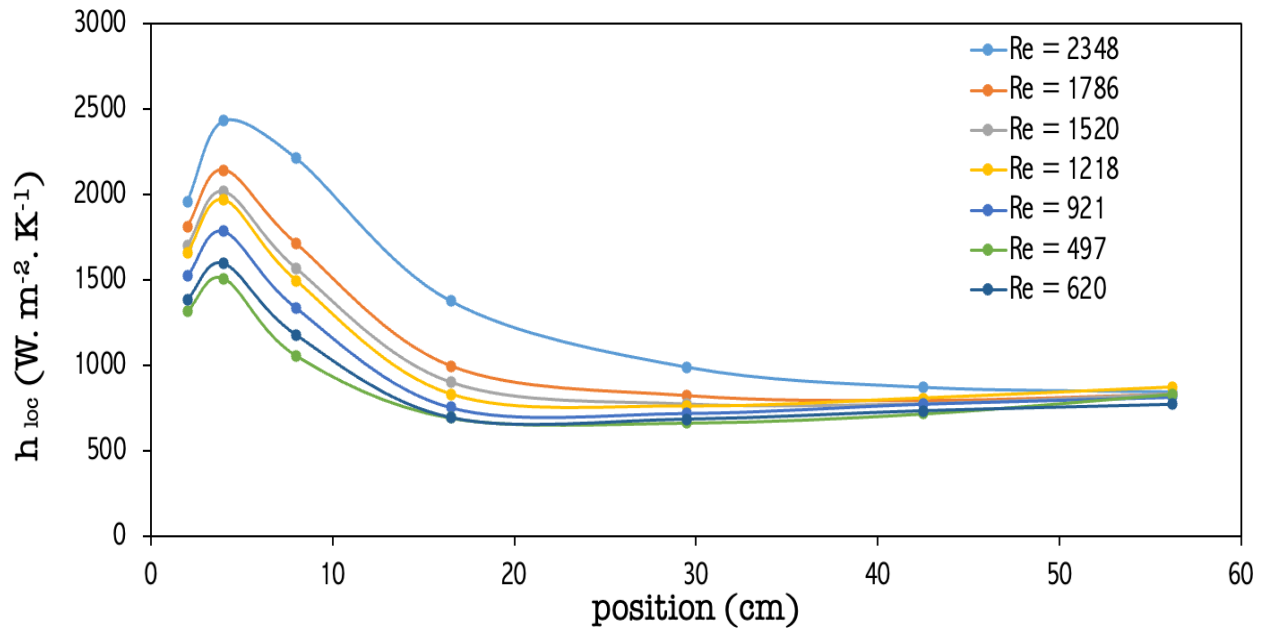


Figure 50 : Evolution des coefficients d'échanges pour l'eau

La Figure 51 représente la variation du nombre de Nusselt, calculé à partir du coefficient d'échange moyen sur la zone établie, en fonction du nombre de Reynolds qui varie entre 600 et 2300. Les valeurs expérimentales sont comparées à des corrélations pour un fluide monophasique en régime laminaire (corrélations de Hausen et corrélation Schlüder) et en régime turbulent (corrélations de Gnielinski) (Figure 51). Le nombre de Nusselt expérimental est en très bon accord avec les corrélations de Hausen et Schlüder pour les nombres de Reynolds élevés (>1500) et le coefficient d'échange est quasi constant à une valeur de 10 en fonction du nombre de Reynolds. En régime turbulent voire transitoire, la courbe expérimentale ne suit pas la corrélation de Gnielinski (ANNEXE).

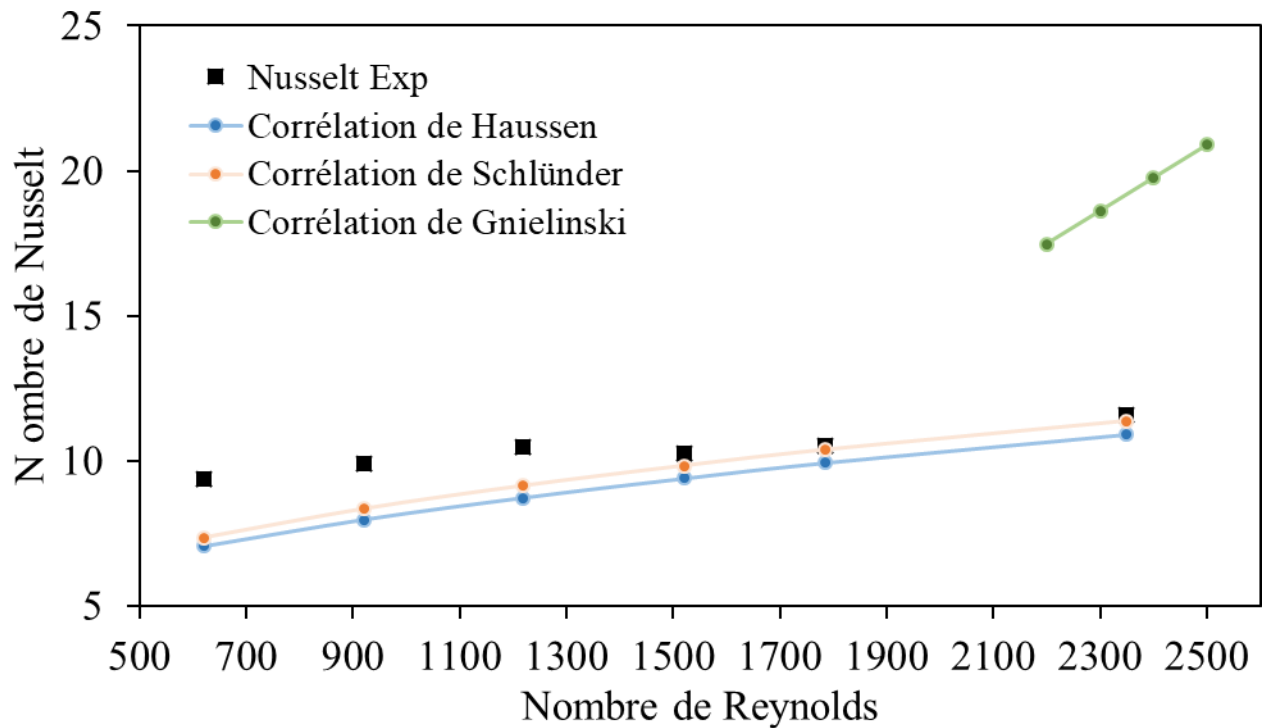


Figure 51 : Comparaison des nombres de Nusselt pour l'eau avec les corrélations de la littérature

4.3 Détermination des coefficients d'échanges thermiques des hydrates de cyclopentane

Pour l'étude thermique du coulis d'hydrates de cyclopentane, la même méthode section 4.2 et le même protocole de formation décrits dans la section 2.3 sont utilisés pour caractériser quatre fractions d'hydrates en utilisant quatre différentes concentrations en cyclopentane, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt% et 10 wt%.

De même, la température de la chambre thermostatée est réglée à 10 °C et la température du bain permettant le refroidissement du mélange eau+ cyclopentane est réglée à 0°C. L'ensemble des essais débute en appliquant un flux de chaleur dans le tube chauffant avec une puissance de 160 W. Cette puissance est choisie après que plusieurs essais préliminaires aient été menés afin de déterminer la puissance optimale qui permettra de limiter l'échauffement du fluide pour éviter la fusion des hydrates.

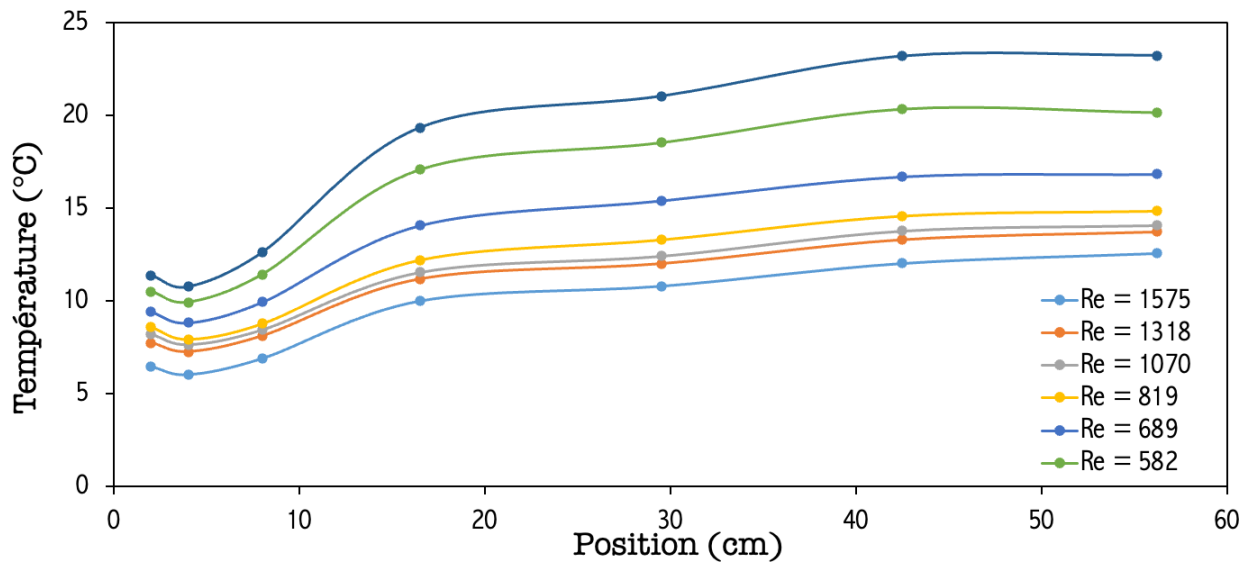


Figure 52 : Evolution de la température dans les parois du tube pour le coulis d'hydrates à 7wt% en cyclopentane

Sur la Figure 52 est présentée l'évolution de la température du coulis formé à partir de 7 wt% de cyclopentane pour différents Reynolds. Comme pour l'eau, l'augmentation de la température se fait de manière progressive dans le tube chauffant pour atteindre la température maximale en dernière position longitudinale. Les températures du fluide sont linéarisées à l'aide des 2 PT100 installées à l'entrée et à la sortie du tube chauffant. Les coefficients d'échange sont déterminés et puis tracés dans la Figure 53 en fonction de la position axiale.

Les courbes de variation des coefficients d'échange obtenues pour le coulis d'hydrate de cyclopentane se caractérisent par une tendance très similaire à celles de l'eau, soit une légère augmentation puis une diminution du coefficient d'échange thermique local suivi d'une stabilisation en sortie du tube. Le coefficient d'échange varie entre 900 à 2900 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$. Ces valeurs sont bien supérieures à celles de l'eau ce qui confirme l'intérêt des coulis de cyclopentane pour le transfert thermique.

De la même manière, le nombre de Nusselt est déterminé expérimentalement en fonction du nombre de Reynolds puis comparé au nombre de Nusselt obtenu par corrélation en régime laminaire (la viscosité a augmenté lors de la formation d'hydrates donc le nombre de Reynolds a baissé) (

Figure 54). Les résultats montrent que le nombre de Nusselt augmente avec le nombre de Reynolds mais un écart entre les corrélations de Haussen / Schlunder et les valeurs expérimentales existe. Cela pourrait être dû à l'inadaptabilité des corrélations pour le coulis d'hydrates de cyclopentane. D'autres corrélations plus adaptées à ce type de coulis doivent être développées.

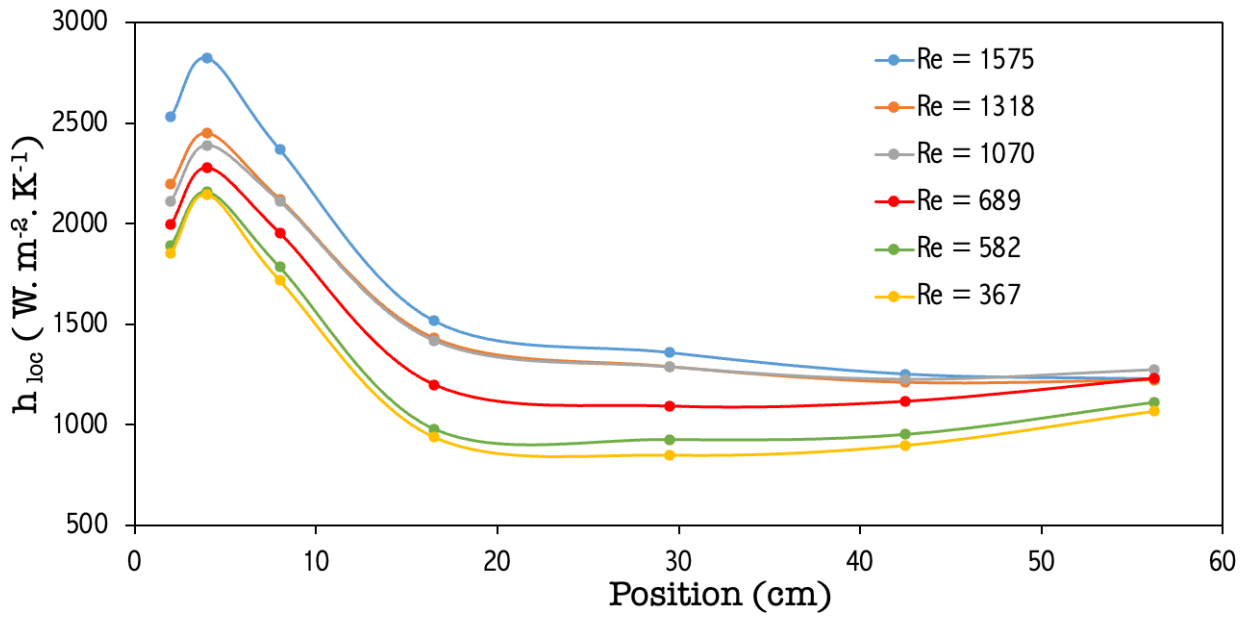


Figure 53 : Evolution des coefficients d'échanges pour un coulis d'hydrate à 7wt% en cyclopentane

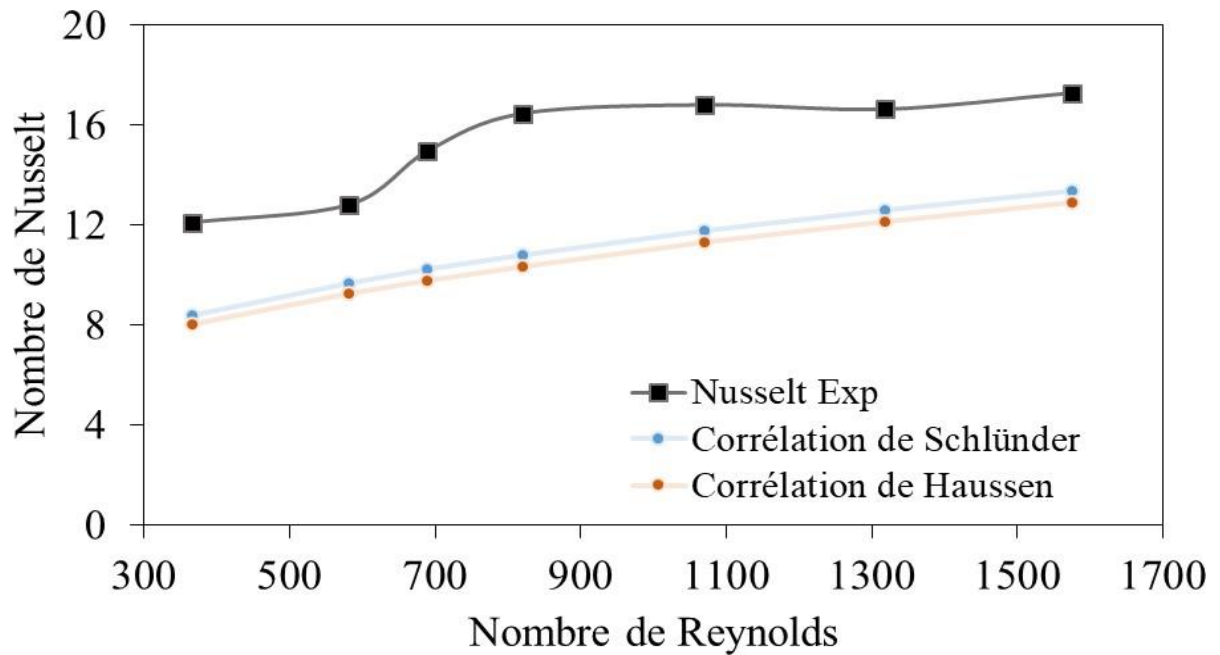


Figure 54 : Comparaison des nombres de Nusselt pour le coulis d'hydrates à 7wt% en cyclopentane avec les corrélations de la littérature

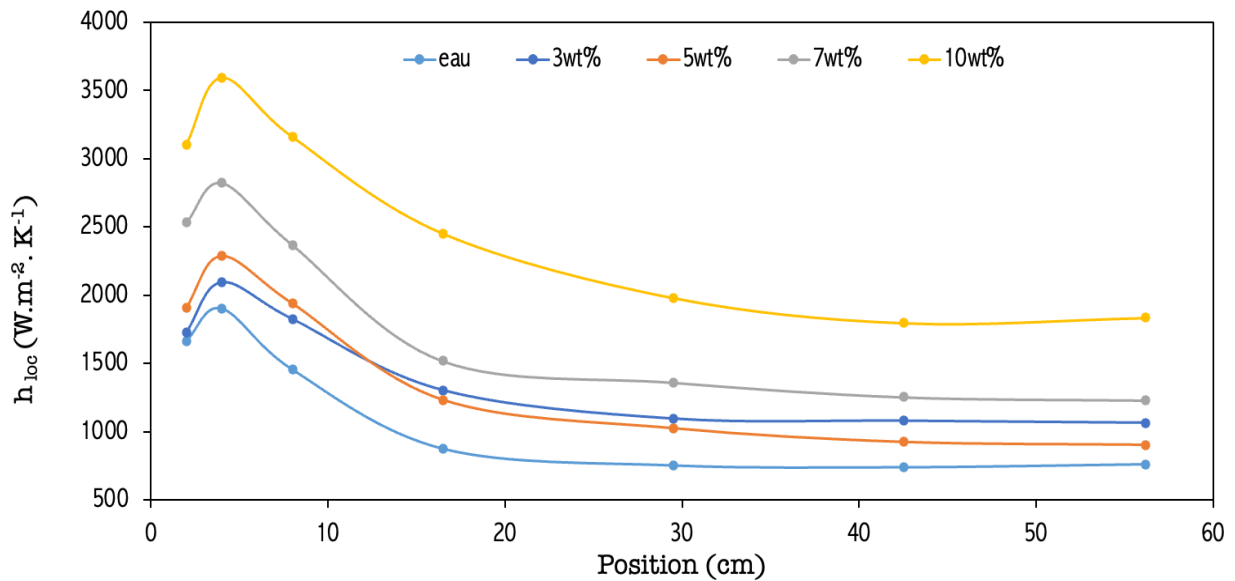


Figure 55 : Coefficients d'échanges pour plusieurs concentrations en cyclopentane à $Re = 1500$

A différentes concentrations en cyclopentane, la même méthode de détermination des coefficients d'échange est utilisée. La *Figure 55* montre l'évolution des coefficients d'échange en fonction de la position le long du tube pour un nombre de Reynolds à environ 1500 et pour différentes concentrations en cyclopentane. Les coefficients montrent une augmentation en fonction de la quantité utilisée en cyclopentane (sauf pour la concentration à 3 wt%) et donc en fonction de de la quantité d'hydrates formée. Une amélioration d'échange par rapport à l'eau est observée avec le coulis d'hydrate surtout à 10 wt%. Dans la zone établie, le coefficient d'échange est de $750 \text{ W. m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour l'eau contre $1870 \text{ W. m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le coulis formé à partir de 10 wt% de cyclopentane. Les valeurs des coefficients d'échange semblent être intéressantes pour des applications liées au domaine de froid, cela montre leur bonne aptitude à transférer leur énergie.

4.4 Comparaison des coefficients d'échanges avec les résultats de la littérature

Puisqu'il n'existe pas encore des travaux qui caractérisent les échanges thermiques du coulis d'hydrates de cyclopentane, une comparaison des présents résultats avec les données de la littérature pour le coulis d'hydrates de CO_2 est faite. La *Figure 56* reprend l'évolution des coefficients d'échanges thermiques du coulis d'hydrates de cyclopentane en fonction de différentes concentrations de cyclopentane et pour un nombre de Reynolds à environ 1500 à une puissance de 160 W. L'évolution des coefficients d'échanges thermiques du coulis d'hydrates de CO_2 en fonction de la fraction d'hydrate formée pour un nombre de Reynolds constant à 2000 pour une puissance de 350 W est aussi représentée. Les coefficients d'échanges thermiques du coulis d'hydrates de CO_2 sont plus élevés en comparaison avec le coulis d'hydrates de cyclopentane ce qui évident pour deux raisons : (1) la densité énergétique élevée du coulis d'hydrates de CO_2 par rapport au coulis d'hydrate de cyclopentane. (2) les résultats du coulis d'hydrates de CO_2 sont présentés dans une zone de régime transitoire et les résultats du coulis d'hydrates de

cyclopentane sont obtenus dans une zone de régime laminaire. Par ailleurs, la fraction solide d'hydrates de cyclopentane reste incertaine et rend ainsi la comparaison avec d'autres coulis approximative.

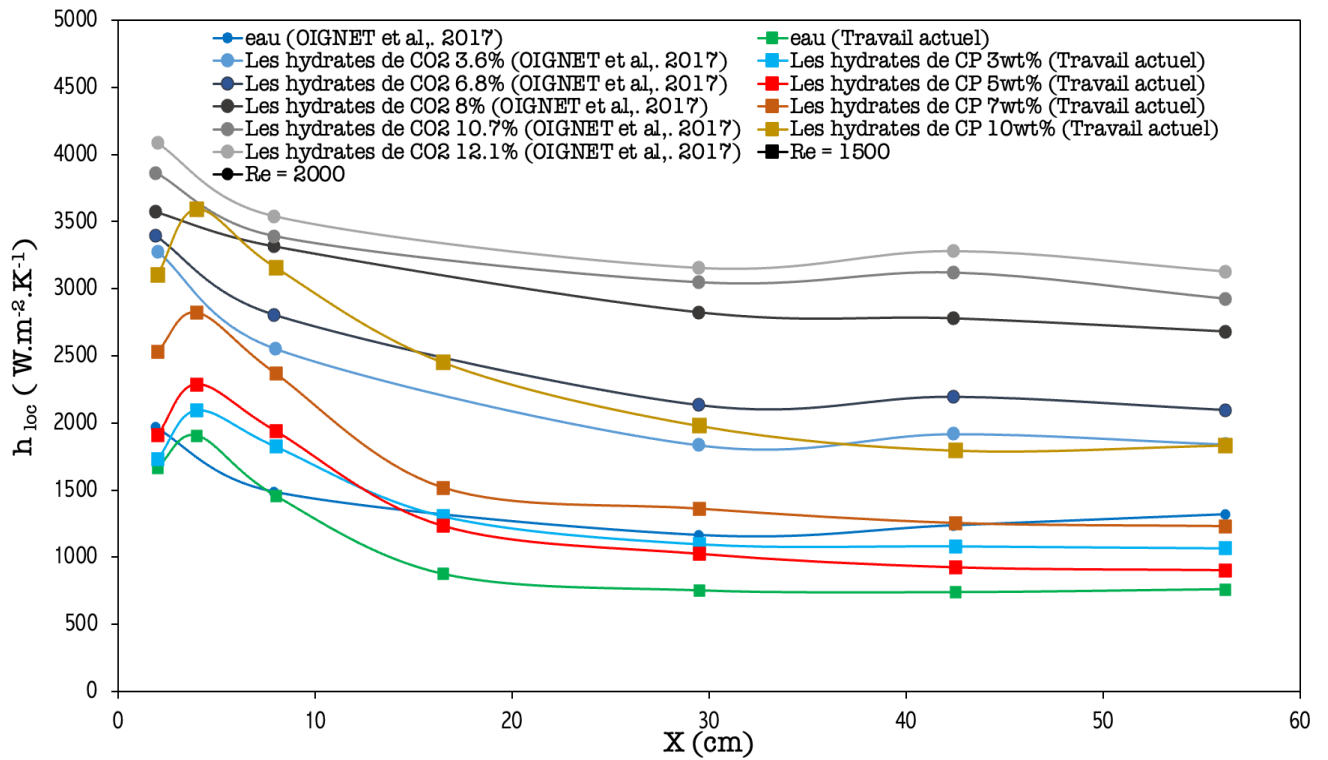


Figure 56: Coefficients d'échanges pour deux types de coulis

5. Conclusion du chapitre

Une analyse énergétique et thermique dans un système de formation et de dissociation du coulis d'hydrates de cyclopentane a été présenté dans ce chapitre.

Une étude énergétique par une analyse de type calorimétrique en écoulement au sein d'un échangeur de chaleur a été réalisée et les fractions en hydrates dans le coulis de cyclopentane ont été estimées.

Une première étude thermique a permis de caractériser les coefficients d'échange locaux du coulis d'hydrates simples de CP par utilisation de la méthode du tube chauffant à effet de Joule. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- La méthode de calorimétrie en écoulement a permis de déterminer en première approche que le taux de conversion du cyclopentane en hydrate au sein du coulis était compris entre 13 et 30 % dans les conditions étudiées. La connaissance de ce taux de conversion est primordiale afin d'envisager le contrôle d'une application à base de coulis d'hydrates de CP.
- Les résultats ont montré que le coulis possède des coefficients de l'ordre de $2500 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour une concentration de cyclopentane de 10 wt% et un nombre de Reynolds de 1500 ;
- Le coulis d'hydrates de cyclopentane possède des coefficients d'échanges bien supérieurs à ceux de l'eau en régime laminaire. Un coulis à 10 wt% de cyclopentane présente des coefficients d'échange 2.5 fois supérieur à ceux de l'eau liquide.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier les hydrates à base de CO₂ et de cyclopentane pour une utilisation comme matériaux à changement de phase dans le domaine de la réfrigération secondaire. Pour ce faire, différentes caractérisations thermodynamique, rhéologique, énergétique et thermique des coulis d'hydrates simples de CP et des coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ ont été menées. Différentes méthodes expérimentales ont été mises en œuvre dans différents réacteurs pour assurer la formation et la dissociation des coulis d'hydrates de cyclopentane et des coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂.

Dans une première partie, les conditions d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO₂ ont été déterminées par la méthode calorimétrique multicycle par utilisation de la DSC. Cette étude par analyse calorimétrique différentielle du système CP-eau-CO₂ a permis la détermination des propriétés thermodynamiques des hydrates mixtes de CP + CO₂. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- Les conditions de formation des hydrates mixtes en présence de cyclopentane comme promoteur sont plus favorables que celles des hydrates de CO₂ simple.
- Dans un intervalle de pression de 0 à 0.5 MPa, l'enthalpie augmente avec la pression d'environ 407 à 466 kJ. kg⁻¹ d'eau (462.5 ± 1.5 kJ.kg⁻¹ d'eau au point d'équilibre (282.4 K, 0.25 MPa)).
- Dans un second intervalle, pour une pression élevée, l'enthalpie reste presque constante autour d'une valeur de 500 kJ. kg⁻¹ d'eau, identique à celle de l'hydrate de CO₂ mais à pression réduite.
- La capacité calorifique massique moyenne des hydrates mixtes (1479 ± 137 J. K⁻¹. kg⁻¹ d'hydrates à 0.25 MPa) dans un intervalle de température compris entre 277 K et 281 K.

La seconde partie de cette thèse s'est portée sur l'étude rhéologique du coulis d'hydrates simples de CP et du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂. La caractérisation rhéologique a été menée dans une boucle de circulation pour déterminer les viscosités des deux types de coulis d'hydrates. L'effet de la concentration utilisée en CP ainsi que l'effet du temps de circulation sur les différentes propriétés rhéologiques ont été analysés. L'étude a révélé que :

- Le coulis d'hydrate de CP et le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ présentent principalement un comportement rhéofluidifiant. Ce comportement devient plus évident avec l'augmentation de la concentration de CP utilisée, significativement au-dessus de 7wt%.
- L'effet de la concentration de CP sur le comportement rhéologique de l'hydrates de CP et d'hydrates mixtes de CP + CO₂ a été corrélé par des modèles semi-empiriques. Cette première étude rhéologique montre que le coulis d'hydrates de CP et le coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ peuvent convenir aux applications de conditionnement d'air et à la réfrigération secondaire.
- Le suivi de l'évolution de la viscosité avec le temps indique que le comportement du coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ évolue.

La dernière partie de cette thèse concerne l'analyse énergétique et thermique d'un système de formation et de dissociation du coulis d'hydrates de cyclopentane. Un montage expérimental supplémentaire a été utilisé. Il se compose d'une boucle de circulation, d'un échangeur de chaleur ainsi que de différents éléments nécessaires à la caractérisation du coulis d'hydrates. Une étude thermique a permis de caractériser les coefficients d'échange locaux du coulis d'hydrates simples de CP par utilisation de la méthode du tube chauffant à effet de Joule. Les fractions en hydrates dans le coulis ont également été étudiées par une analyse de type calorimétrique en écoulement au sein d'un échangeur de chaleur. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- Les résultats ont montré que le coulis possède des coefficients de l'ordre de 2500 W.m⁻². K⁻¹ pour une concentration de cyclopentane de 10 wt% et un nombre de Reynolds de 1500 ;
- Le coulis d'hydrates de cyclopentane possède des coefficients d'échanges bien supérieurs à ceux de l'eau en régime laminaire. Un coulis à 10wt% de cyclopentane présente des coefficients d'échange 2.5 fois supérieur à ceux de l'eau liquide.
- La méthode de calorimétrie en écoulement a permis de déterminer en première approche que le taux de conversion du cyclopentane en hydrate au sein du coulis était compris entre 13 et 30 % dans les conditions étudiées. La connaissance de ce taux de conversion est primordiale afin d'envisager le contrôle d'une application à base de coulis d'hydrates de CP.

L'un des objectifs de cette thèse était d'étudier l'influence du cyclopentane comme promoteur thermodynamique de la formation des hydrates de gaz. Or, bien que cet objectif soit atteint, l'aspect cinétique de la formation et la cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO₂ en écoulement semble être difficile à comprendre et surtout à contrôler. Étudier la cinétique de cristallisation de façon plus approfondie dans une boucle de circulation permettrait de mieux prédire le comportement du coulis d'hydrates de CP + CO₂ en écoulement.

En perspectives de ces travaux, il serait intéressant de suivre le mécanisme de la cristallisation en présence d'une sonde PVM et d'une sonde FBRM. Cela permettrait de détecter les différentes étapes de conversion des hydrates (nucléation, éventuelle agglomération, dissociation). Une telle étude serait également utile afin d'affiner la méthode de détermination de la fraction d'hydrates formée au sein de la boucle.

Un autre axe de recherche à explorer concerne la modélisation du mécanisme de formation, de dissociation des hydrates et des échanges d'énergies dans l'ensemble du système et le comportement du coulis lors de son écoulement. L'objectif sera d'assurer un fonctionnement en continu du système en intégrant l'ensemble des étapes de caractérisation du coulis (thermodynamique, rhéologique, thermique).

Enfin, l'étude des échanges thermiques du coulis d'hydrates mixtes de CP + CO₂ permettrait de compléter la caractérisation du coulis d'hydrates simples de CP.

Valorisation

- **Articles publiés dans des journaux à comité de lecture**

Chami, N., Bendjenni, S., Clain, P., Osswald, V., Delahaye, A., Fournaison, L., Dalmazzone, D., 2021. *Thermodynamic characterization of mixed gas hydrates in the presence of cyclopentane as guest molecule for an application in secondary refrigeration*. Chemical Engineering Science 116790. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116790>

Chami, N., Salehy, Y., Burgner, D., Clain, P., Dalmazzone, D., Delahaye, A., Fournaison, L., 2023. *Rheological study of mixed cyclopentane + CO₂ hydrate slurry in a dynamic loop for refrigeration systems*. Energy 263, 125661. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125661>

- **Articles en cours de soumission dans des journaux à comité de lecture**

Salehy, Y., Clain, P., Chami, N., Boufares, A., Dalmazzone, D., Fournaison, L., Delahaye, A. *Rheological properties of CO₂ hydrate slurries in presence of Issodium di-2-ethylhexylsulfosuccinate in a dynamic loop for refrigeration application*.

- **Articles de journaux techniques**

Chami N., Clain P., Osswald V., Delahaye A., Fournaison L., Dalmazzone D. *Characterization of mixed CP + CO₂ hydrates for refrigeration applications*. 13th IIR Conference on Phase-Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. Proceedings: (online) Vicenza, Italy, September 1-3, 2021. <http://dx.doi.org/10.18462/iir.PCM.2021.1918>

- **Conférences**

- *Présentation orale*

Chami, N., Clain, P., Dalmazzone, D., Delahaye, A., Fournaison, L., 2022 *Characterization of mixed CP + CO₂ hydrates for refrigeration applications*. 13th IIR Conference on Phase-Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. Proceedings: (online) Vicenza, Italy, September 1-3, 2021.

Chami, N., Salehy, Y., Clain, P., Dalmazzone, D., Delahaye, A., Fournaison, L., 2022 *Characterization of mixed CP + CO₂ hydrates for refrigeration*. European Conference on Gas Hydrate (ECGH 2022), LYON, France, Jun 13-16.

Références

- Abbassi, I.E., Castaing-Lasvignottes, J., Bédécarrats, J.-P., Dumas, J.-P., Mimet, A., 2010. Energetic performances of a refrigerating loop using ice slurry. *Applied Thermal Engineering* 30, 962-969. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.01.006>
- Ahmadpanah, S.J., Manteghian, M., Ganji, H., 2022. Effect of cyclopentane and sodium chloride on the formation kinetics of natural gas hydrate in different operating conditions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 99, 104417. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104417>
- Ahuja, A., Zylyftari, G., Morris, J.F., 2015a. Yield stress measurements of cyclopentane hydrate slurry. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 220, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2014.11.007>
- Ahuja, A., Zylyftari, G., Morris, J.F., 2015b. Calorimetric and rheological studies on cyclopentane hydrate-forming water-in-kerosene emulsions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 60, 362-368. <https://doi.org/10.1021/je500609q>
- Andersson, V., Gudmundsson, J.S., 2000. Flow properties of hydrate-in-water slurries. *Annals of the New York Academy of Sciences* 912, 322-329.
- 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. <https://doi.org/10.1021/je700144p>
- Ballard, A.L., 2002. Non-ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program, A.
- Barrer, R.M., Stuart, W.I., 1957. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 243, 172-189. <https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0213>
- Bédécarrats, J.-P., Strub, F., Peuvrel, C., 2009. Thermal and hydrodynamic considerations of ice slurry in heat exchangers. *International Journal of Refrigeration* 32, 1791-1800. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.04.002>
- Bel, O., Lallemand, A., 1999. Study of a two phase secondary refrigerant. 1: Intrinsic thermophysical properties of an ice slurry; Etude d'un fluide frigoporteur diphasique. 1: Caractéristiques thermophysiques intrinsèques d'un coulis de glace. *International journal of Refrigeration* 22.
- Bellas, I., Tassou, S.A., 2005. Present and future applications of ice slurries. *International Journal of Refrigeration* 28, 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2004.07.009>
- Cabeza, L.F., Mehling, H., Hieber, S., Ziegler, F., 2002. Heat transfer enhancement in water when used as PCM in thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering* 22, 1141-1151. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00035-2)
- Cai, L., 2016. Desalination via formation of binary clathrate hydrates.
- Cha, J.-H., Seol, Y., 2013. Increasing Gas Hydrate Formation Temperature for Desalination of High Salinity Produced Water with Secondary Guests. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1, 1218-1224.

<https://doi.org/10.1021/sc400160u>

Chami, N., Bendjenni, S., Clain, P., Osswald, V., Delahaye, A., Fournaison, L., Dalmazzone, D., 2021. Thermodynamic characterization of mixed gas hydrates in the presence of cyclopentane as guest molecule for an application in secondary refrigeration. *Chemical Engineering Science* 116790. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116790>

Chen, C., Britt, H.I., Boston, J., Evans, L., 1982. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal* 28, 588-596.

Chen, L., Sun, C., Chen, G., Nie, Y., Sun, Z., Liu, Y., 2009. Measurements of Hydrate Equilibrium Conditions for CH₄, CO₂, and CH₄ + C₂H₆ + C₃H₈ in Various Systems by Step-heating Method. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17, 635-641. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60256-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60256-6)

Chen, Y., Shi, B., Fu, S., Li, Q., Yao, H., Liu, Y., Lv, X., Wang, J., Liao, Q., Duan, X., Gong, J., 2021. Kinetic and rheological investigation of cyclopentane hydrate formation in waxy water-in-oil emulsions. *Fuel* 287, 119568. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119568>

Chen, Y., Shi, B., Liu, Y., Ma, Q., Song, S., Ding, L., Lv, X., Wu, H., Wang, W., Yao, H., Gong, J., 2019. In Situ Viscosity Measurements of a Cyclopentane Hydrate Slurry in Waxy Water-in-Oil Emulsions. *Energy and Fuels* 33, 2915-2925. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04268>

Choi, S., Park, J., Kang, Y.T., 2019. Experimental investigation on CO₂ hydrate formation/dissociation for cold thermal energy harvest and transportation applications. *Applied Energy* 242, 1358-1368. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.141>

Clain, P., Delahaye, A., Fournaison, L., Mayoufi, N., Dalmazzone, D., Fürst, W., 2012. Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow. *Chemical Engineering Journal* 193-194, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.027>

Clain, P., Ndoye, F.T., Delahaye, A., Fournaison, L., Lin, W., Dalmazzone, D., 2015. Particle size distribution of TBPB hydrates by focused beam reflectance measurement (FBRM) for secondary refrigeration application. *International Journal of Refrigeration* 50, 19-31. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.10.016>

Corak, D., Barth, T., Høiland, S., Skodvin, T., Larsen, R., Skjetne, T., 2011. Effect of subcooling and amount of hydrate former on formation of cyclopentane hydrates in brine. *Desalination* 278, 268-274. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.035>

Corberán, J.M., Segurado, J., Colbourne, D., González, J., 2008. Review of standards for the use of hydrocarbon refrigerants in A/C, heat pump and refrigeration equipment. *International Journal of Refrigeration* 31, 748-756. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.12.007>

Dalmazzone, D., Kharrat, M., Lachet, V., Fouconnier, B., Clause, D., 2002. DSC and PVT measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 70, 493-505.

De Hemptinne, J., Behar, E., 2000. Thermodynamic properties of acid gas containing systems: Literature review. *Oil Gas Sci. Technol.* 55, 617-637.

- 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. <https://doi.org/10.1021/ie200185q>
- Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S., Martínez, M.C., 2008. Rheological study of CO₂ hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration. *Chemical Engineering Science* 63, 3551-3559. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.001>
- Delroisse, H., Plantier, F., Marlin, L., Dicharry, C., Frouté, L., André, R., Torr , J.-P., 2018. Determination of thermophysical properties of cyclopentane hydrate using a stirred calorimetric cell. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 125, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.05.023>
- Deschamps, J., Dalmazzone, D., 2009. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N₂, CO₂, N₂ + CO₂ and CH₄ + CO₂. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98, 113. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0399-3>
- Douzet, J., 2011. Conception, construction, experimentation et modelisation d'un banc d'essais grandeur nature de climatisation utilisant un fluide frigoporteur diphasique a base d'hydrates de tbab.
- Duchateau, C., Peytavy, J.-L., Gl nat, P., Pou, T.-E., Hidalgo, M., Dicharry, C., 2009. Laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors: A procedure for enhancing the repeatability of test results. *Energy and Fuels* 23, 962-966. <https://doi.org/10.1021/ef800710x>
- Fan, S., Liang, D., Guo, K., 2001. Hydrate equilibrium conditions for cyclopentane and a quaternary cyclopentane-rich mixture. *Journal of Chemical & Engineering Data* 46, 930-932.
- Fournaison, L., Delahaye, A., Chatti, I., Petitet, J.-P., 2004. CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6521-6526. <https://doi.org/10.1021/ie030861r>
- Fukushima, N., Shiratori, S., Makiya, T., Murakami, T., Ohmura, R., 2017. Phase equilibrium condition measurements in the clathrate hydrate forming system of (propan-2-ol+carbon dioxide+water) at temperatures between 250.8K and 265.7K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 115, 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.036>
- Galfré, A., 2014. Captage du CO₂ par cristallisation de clathrate hydrate en présence de cyclopentane:  tude thermodynamique et cinétique. Ecole Nationale Supérieure des Mines.
- G.D. Holder, S.P. Zetts, N. Pradhan, 1988. Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates: A Review. *Reviews in Chemical Engineering* 5, 1-70. <https://doi.org/10.1515/REVCE.1988.5.1-4.1>
- Giavarini, C., Hester, K., 2011. Gas hydrates: Immense energy potential and environmental challenges. Springer Science & Business Media.
- Greaves, D., Boxall, J., Mulligan, J., Sloan, E.D., Koh, C.A., 2008. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions. *Chemical Engineering Science* 63, 4570-4579. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.025>
- Haberschill, P., Schalbart, P., Mercier, P., Lallemand, A., 2010. Caractérisation thermique des fluides frigoporteurs diphasiques: cas du coulis de paraffine. *Revue Générale du Froid et du Conditionnement d'Air* 1102, 63-72.

Hammerschmidt, E., 1934. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Industrial & Engineering Chemistry* 26, 851-855.

Han, S., Shin, J.-Y., Rhee, Y.-W., Kang, S.-P., 2014. Enhanced efficiency of salt removal from brine for cyclopentane hydrates by washing, centrifuging, and sweating. *Desalination* 354, 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.023>

Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A., 2011. Gas hydrate equilibria for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria* 301, 171-190. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.041>

Hertzmann, P., 2016. The refrigerator revolution.

Ho, V.S., Jerome, D., LE-QUANG, D., Bouillot, B., Herri, J.-M., 2016. Behavior of cyclopentane hydrates formation and dissociation in pure water and in the presence of sodium chloride. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11754.93123>

Hong, S., Moon, S., Lee, Y., Lee, S., Park, Y., 2019. Investigation of thermodynamic and kinetic effects of cyclopentane derivatives on CO₂ hydrates for potential application to seawater desalination. *Chemical Engineering Journal* 363, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.108>

Huron, M.-J., Vidal, J., 1979. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 3, 255-271.

IEAE Efficiency, I.E., 2018. Analysis and outlooks to 2040. Paris: International Energy Agency.

Ionescu, C., Haberschill, P., Kiss, I., Lallemand, A., 2007. Local and global heat transfer coefficients of a stabilised ice slurry in laminar and transitional flows. *International journal of refrigeration* 30, 970-977.

Jarrahian, A., Nakhaee, A., 2019. Hydrate–liquid–vapor equilibrium condition of N₂+CO₂+H₂O system: Measurement and modeling. *Fuel* 237, 769-774. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.017>

Jegadheeswaran, S., Pohekar, S.D., 2009. Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2225-2244. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.024>

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. *International Journal of Refrigeration* 36, 1294-1301. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.12.017>

Jinggui, C., Shuanshi, F., Deqing, L., 2003. Progress of cool storage technology with gas hydrate. *Chemical Industry and Engineering Progress* 22, 942-946.

Joshi, S.V., Grasso, G.A., Lafond, P.G., Rao, I., Webb, E., Zerpa, L.E., Sloan, E.D., Koh, C.A., Sum, A.K., 2013. Experimental flowloop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems. *Chemical Engineering Science* 97, 198-209. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.04.019>

Karanjkar, P.U., Ahuja, A., Zyliftari, G., Lee, J.W., F. Morris, J., 2016. Rheology of cyclopentane hydrate slurry in a model oil-continuous emulsion. *Rheologica Acta* 55, 235-243. <https://doi.org/10.1007/s00397->

016-0911-1

Khan, M.S., Partoon, B., Bavoh, C.B., Lal, B., Mellon, N.B., 2017. Influence of tetramethylammonium hydroxide on methane and carbon dioxide gas hydrate phase equilibrium conditions. *Fluid Phase Equilibria* 440, 1-8.

Kigali, E.A., 2017. Amendment to the Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer (Kigali amendment). *International Legal Materials* 56, 193-205.

Kim, S., Choi, S.-D., Seo, Y., 2017. CO₂ capture from flue gas using clathrate formation in the presence of thermodynamic promoters. *Energy* 118, 950-956. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.10.122>

Kousksou, T., Jamil, A., El Rhafiki, T., Zeraoui, Y., 2010. Prediction of the heat transfer coefficient for ice slurry flows in a horizontal pipe. *Energy Conversion and Management* 51, 1311-1318. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.008>

Kyoto, K., 1997. Kyoto protocol. UNFCCC Website. Available online: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (accessed on 1 January 2011).

Kyung, D., Lee, K., Kim, H., Lee, W., 2014. Effect of marine environmental factors on the phase equilibrium of CO₂ hydrate. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 20, 285-292.

Lee, D.W., Yoon, E.S., Joo, M.C., Sharma, A., 2006. Heat transfer characteristics of the ice slurry at melting process in a tube flow. *International Journal of Refrigeration* 29, 451-455. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.10.003>

Lee, J., Kim, K.-S., Seo, Y., 2019. Thermodynamic, structural, and kinetic studies of cyclopentane+CO₂ hydrates: Applications for desalination and CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal* 375, 121974. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121974>

Lee, Y.-J., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yoon, J.-H., 2012. Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ Hydrates. *J. Chem. Eng. Data* 57, 3543-3548. <https://doi.org/10.1021/je300850q>

Lin, W., Delahaye, A., Fournaison, L., 2008. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO₂+TBAB. *Fluid Phase Equilibria* 264, 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.11.020>

Ling, Z., Shi, C., Li, F., Fu, Y., Zhao, J., Dong, H., Yang, Y., Zhou, H., Wang, S., Song, Y., 2020. Desalination and Li⁺ enrichment via formation of cyclopentane hydrate. *Separation and Purification Technology* 231, 115921. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115921>

Liu, N., Zhou, J., Gao, M., Cheng, P., 2019. An experimental study on flow and heat transfer characteristics of binary hydrate slurries in a horizontal tube. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 102, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.01.009>

LIU Ni, L.X., YOU Longtao, ZHANG Yanan, 2015. Heat transfer characteristics of CO₂ hydrate slurry in horizontal circular tube. *Chemical Industry and Engineering Progress* 34, 69. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2015.01.012>

- Liu, Y., Lv, X., Shi, B., Zhou, S., Lei, Y., Yu, P., Chen, Y., Song, S., Ma, Q., Gong, J., Yan, K., 2021. Rheological study of low wax content hydrate slurries considering phase interactions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 94, 104106. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104106>
- Liu, Y., ZHAO, J.-F., GUO, C.-S., SONG, Y.-C., LIU, W.-G., CHENG, C.-X., YE, C.-C., XUE, K.-H., 2011. Memory effects of structure I and II gas hydrates. *Acta Physico-Chimica Sinica* 27, 1305-1311.
- Liu, Z., Song, Y., Liu, W., Liu, R., Lang, C., Li, Y., 2020. Rheology of methane hydrate slurries formed from water-in-oil emulsion with different surfactants concentrations. *Fuel* 275, 117961. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117961>
- Lv, Q., Song, Y., Li, X., 2016. Kinetic Study on the Process of Cyclopentane + Methane Hydrate Formation in NaCl Solution. *Energy Fuels* 30, 1310-1316. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02634>
- 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. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53, 3745-3757. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.04.025>
- Majid, A.A.A., Tanner, B., Koh, C.A., 2019. Cyclopentane hydrate slurry viscosity measurements coupled with visualisation. *Molecular Physics* 117, 3860-3870. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1670877>
- Majid, A.A.A., Worley, J., Koh, C.A., 2021. Thermodynamic and Kinetic Promoters for Gas Hydrate Technological Applications. *Energy Fuels* 35, 19288-19301. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02786>
- Marinhas, S., Delahaye, A., Fournaison, L., 2007. Solid fraction modelling for CO₂ and CO₂-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 30, 758-766. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.12.010>
- 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. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45, 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.08.002>
- Martinez Valentin-Gamazo, M. del C., 2009. Étude des coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'additifs pour la réfrigération secondaire (PhD Thesis).
- Matsumoto, Y., Makino, T., Sugahara, T., Ohgaki, K., 2014. Phase equilibrium relations for binary mixed hydrate systems composed of carbon dioxide and cyclopentane derivatives. *Fluid Phase Equilibria* 362, 379-382. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.057>
- Maxwell, J.C., 1873. *A treatise on electricity and magnetism*. Clarendon press.
- 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. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55, 1271-1275. <https://doi.org/10.1021/je9006212>
- McClements, D.J., 2004. *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. CRC press.
- McMullan, R., Jeffrey, G., Jordan, T.H., 1967. Polyhedral clathrate hydrates. XIV. The structure of (CH₃)₃CNH₂ · 9³/₄H₂O. *The Journal of Chemical Physics* 47, 1229-1234.

- Mehling, H., Cabeza, L.F., 2008. Heat and cold storage with PCM. *Heat and mass transfer* 11-55.
- Memon, A., Ng, H.-J., 2015. Effectiveness of Low-Dosage Hydrate Inhibitors and their Rheological Behavior for Gas Condensate/Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* 60, 293-298. <https://doi.org/10.1021/je500590y>
- Metzner, A., Reed, J., 1955. Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *Aiche journal* 1, 434-440.
- Mohammadi, A.H., Richon, D., 2009. Phase equilibria of clathrate hydrates of methyl cyclopentane, methyl cyclohexane, cyclopentane or cyclohexane+carbon dioxide. *Chemical Engineering Science* 64, 5319-5322. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.048>
- Nagashima, H.D., Fukushima, N., Ohmura, R., 2016. Phase equilibrium condition measurements in carbon dioxide clathrate hydrate forming system from 199.1 K to 247.1 K. *Fluid Phase Equilibria* 413, 53- 56. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.020>
- Nakajima, M., Ohmura, R., Mori, Y.H., 2008. Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 8933-8939. <https://doi.org/10.1021/ie800949k>
- Nema, Y., Ohmura, R., Senaha, I., Yasuda, K., 2017. Quadruple point determination in carbon dioxide hydrate forming system. *Fluid Phase Equilibria* 441, 49-53.
- Nieżgoda-Żelasko, B., 2006. Heat transfer of ice slurry flows in tubes. *International Journal of Refrigeration* 29, 437-450. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.09.017>
- Ohmura, R., Ogawa, M., Yasuoka, K., Mori, Y.H., 2003. Statistical study of clathrate-hydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system: Search for the nature of the “memory effect.” *Journal of Physical Chemistry B* 107, 5289-5293. <https://doi.org/10.1021/jp027094e>
- Oignet, J., Delahaye, A., Torré, J.-P., Dicharry, C., Hoang, H.M., Clain, P., Osswald, V., Youssef, Z., Fournaison, L., 2017a. Rheological study of CO₂ hydrate slurry in the presence of Sodium Dodecyl Sulfate in a secondary refrigeration loop. *Chemical Engineering Science* 158, 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.10.018>
- Oignet, J., Hoang, H.M., Osswald, V., Delahaye, A., Fournaison, L., Haberschill, P., 2017b. Experimental study of convective heat transfer coefficients of CO₂ hydrate slurries in a secondary refrigeration loop. *Applied Thermal Engineering* 118, 630-637. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.117>
- Oignet, J., Hoang, H.M., Osswald, V., Delahaye, A., Fournaison, L., Haberschill, P., 2017c. Experimental study of convective heat transfer coefficients of CO₂ hydrate slurries in a secondary refrigeration loop. *Applied Thermal Engineering* 118, 630-637. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.117>
- 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 Equilibria* 234, 131-135. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.06.005>
- Pahlavanzadeh, H., Pourranjbar, M., Zadeh Mahani, A.A., Mohammadi, A.H., 2019. Hydrate phase equilibria of methane+ mixed (TBAB+ THF) in the presence and absence of NaCl and/or MgCl₂ aqueous

solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 65, 217-221.

Palm, B., 2008. Hydrocarbons as refrigerants in small heat pump and refrigeration systems - A review. *International Journal of Refrigeration* 31, 552-563. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.11.016>

Park, H., Yun, R., 2014. In-Tube Convective Heat Transfer Characteristics of Co₂-Hydrate Mixture. <https://doi.org/10.1615/IHTC15.hte.009299>

Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 11, 26-35.

Peixinho, J., Karanjkar, P.U., Lee, J.W., Morris, J.F., 2010. Rheology of Hydrate Forming Emulsions. *Langmuir* 26, 11699-11704. <https://doi.org/10.1021/la101141j>

Prah, B., Yun, R., 2016. Heat transfer and pressure drop of CO₂ hydrate mixture in pipeline. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 102, 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.013>

Qin, Y., 2019. Rhéology of hydrate slurries formed from water-in-oil emulsions. The university of Western Australia.

Qin, Y., Aman, Z.M., Pickering, P.F., Johns, M.L., May, E.F., 2017. High pressure rheological measurements of gas hydrate-in-oil slurries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 248, 40-49. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2017.08.006>

Raeisi, M., Mohammadifard, M., Javanmardi, J., Nasrifar, K., Mohammadi, A.H., 2020. Experimental study and thermodynamic modeling of clathrate hydrate stability conditions in carbon dioxide+cyclopentane+water system: Retrograde region. *Journal of Molecular Liquids* 298, 112083. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112083>

Rouaud, M., 2014. Calcul d'incertitudes: application aux sciences expérimentales. Mathieu Rouaud.

Sakamoto, H., Sato, K., Shiraiwa, K., Takeya, S., Nakajima, M., Ohmura, R., 2011. Synthesis, characterization and thermal-property measurements of ionic semi-clathrate hydrates formed with tetrabutylphosphonium chloride and tetrabutylammonium acrylate. *RSC Advances* 1, 315-322. <https://doi.org/10.1039/c1ra00108f>

Sandler, S.I., 1994. Equations of state for phase equilibrium computations, in: *Supercritical Fluids*. Springer, pp. 147-175.

Sandoval, G.A.B., Ozorio, M.C., Naccache, M.F., De Souza Mendes, P.R., Sum, A.K., Valim, L., Teixeira, A., 2021. A Rheological Study of Parameters That Influence the Formation of Cyclopentane Hydrates. *Energy and Fuels* 35, 18467-18477. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02726>

Sandoval, G.A.B., Thompson, R.L., Sad, C.M.S., Teixeira, A., Soares, E.J., 2019. Influence of Adding Asphaltenes and Gas Condensate on CO₂ Hydrate Formation in Water-CO₂-Oil Systems. *Energy Fuels* 33, 7138-7146. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01222>

Sefidroodi, H., Abrahamsen, E., Kelland, M.A., 2013. Investigation into the strength and source of the memory effect for cyclopentane hydrate. *Chemical Engineering Science* 87, 133-140.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.018>

Shi, B.-H., Chai, S., Wang, L.-Y., Lv, X., Liu, H.-S., Wu, H.-H., Wang, W., Yu, D., Gong, J., 2016. Viscosity investigation of natural gas hydrate slurries with anti-agglomerants additives. *Fuel* 185, 323-338. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.113>

Sinquin, A., Palermo, T., Peysson, Y., 2004. Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions. *Oil & Gas Science and Technology-revue De L Institut Francais Du Petrole* 59, 41-57.

Sloan Jr, E.D., Koh, C.A., Koh, C., 2007. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press.

Stackelberg, M. v, Müller, H., 1951. On the structure of gas hydrates. *The Journal of Chemical Physics* 19, 1319-1320.

Taylor, C.J., Miller, K.T., Koh, C.A., Sloan, E.D., 2007. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface. *Chemical Engineering Science* 62, 6524-6533. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.038>

Thiam, A., 2008. L'étude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz: Application au mélange CO₂-CH₄.

Tomoda, B.T., Yassue-Cordeiro, P.H., Ernesto, J.V., Lopes, P.S., Péres, L.O., da Silva, C.F., de Moraes, M.A., 2020. Chapter 3 - Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties, in: de Moraes, M.A., da Silva, C.F., Vieira, R.S. (Eds.), *Biopolymer Membranes and Films*. Elsevier, pp. 67-95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818134-8.00003-1>

Trueba, A.T., Rovetto, L.J., Florusse, L.J., Kroon, M.C., Peters, C.J., 2011. Phase equilibrium measurements of structure II clathrate hydrates of hydrogen with various promoters. *Fluid Phase Equilibria* 307, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.04.025>

Ubaldo, S., 1998. Caratteristiche dei fluidi secondari per basse temperature. *Zero Setto Zero Magazine* October. Ure 32-37.

Ure, Z., 2003. Secondary refrigeration-European experiences/Discussion. *ASHRAE Transactions* 109, 293.

Waals, J.H. van der, Platteeuw, J.C., 1958. Clathrate Solutions, in: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1-57. <https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch1>

Wang, X., Dennis, M., Hou, L., 2014. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36, 34-51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.032>

Wang, X., Zhang, F., Lipiński, W., 2020. Carbon dioxide hydrates for cold thermal energy storage: A review. *Solar Energy* 211, 11-30. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.035>

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. <https://doi.org/10.1021/ef300163y>

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. *International Journal of Refrigeration* 32, 1801-1807. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.04.008>

WITTSTRUCK, T.A., BREY Jr, W.S., Buswell, A., Rodebush, W., 1961. Solid hydrates of some halomethanes. *Journal of Chemical and Engineering Data* 6, 343-346.

Yan, K.-L., Sun, C.-Y., Chen, J., Chen, L.-T., Shen, D.-J., Liu, B., Jia, M.-L., Niu, M., Lv, Y.-N., Li, N., Song, Z.-Y., Niu, S.-S., Chen, G.-J., 2014. Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus. *Chemical Engineering Science* 106, 99-108. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.11.015>

Yegya Raman, A.K., Koteeswaran, S., Venkataramani, D., Clark, P., Bhagwat, S., Aichele, C.P., 2016. A comparison of the rheological behavior of hydrate forming emulsions stabilized using either solid particles or a surfactant. *Fuel* 179, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.049>

York, J.D., Firoozabadi, A., 2008. Alcohol Cosurfactants in Hydrate Antiagglomeration. *J. Phys. Chem. B* 112, 10455-10465. <https://doi.org/10.1021/jp8017265>

Zhang, J.S., Lee, J.W., 2009. Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Cyclopentane Binary Hydrates. *J. Chem. Eng. Data* 54, 659-661. <https://doi.org/10.1021/je800219k>

Zhang, Y., Debenedetti, P.G., Prud'homme, R.K., Pethica, B.A., 2004. Differential Scanning Calorimetry Studies of Clathrate Hydrate Formation. *J. Phys. Chem. B* 108, 16717-16722. <https://doi.org/10.1021/jp047421d>

Zylyftari, G., Ahuja, A., Morris, J.F., 2015. Modeling Oilfield Emulsions: Comparison of Cyclopentane Hydrate and Ice. *Energy and Fuels* 29, 6286-6295. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01431>

Zylyftari, G., Lee, J.W., Morris, J.F., 2013. Salt effects on thermodynamic and rheological properties of hydrate forming emulsions. *Chemical Engineering Science* 95, 148-160. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.04.015>

ANNEXE

Corrélations de calcul du nombre de Nusselt moyen pour un écoulement turbulent complètement développé

Corrélation	Expression de Nu	Condition d'application
Gnielinski	$Nu_D = 0,012(Re_D^{0,87} - 280) Pr^{0,4} \left[1 = \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$	$1,5 \leq Pr \leq 500;$ $2300 < Re_D < 5.10^6$
Hausen	$Nu_D = 0,116(Re_D^{2/3} - 280) Pr^{1/3} \left[\frac{\mu(T_m)}{\mu(T_p)} \right]^{0,14} \left[1 = \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$	$Re_D < 2300$
Colburn	$Nu_D = 0,023 Re_D^{0,8} Pr^{1/3}$	$0,7 \leq Pr \leq 160;$ $Re_D \geq 10^4; L/D \geq 60$
Siede-Tate	$Nu_D = 0,027 Re_D^{0,8} Pr^{1/3} \left[\frac{\mu(T_m)}{\mu(T_p)} \right]^{0,14}$	$0,7 \leq Pr \leq 16700;$ $Re_D \geq 10^4; L/D \geq 60$
Dittus-Boelter	$Nu_D = 0,023 Re_D^{0,8} Pr^n$	$0,7 \leq Pr \leq 16700;$ $Re_D \geq 10^4; L/D \geq 60$ $n = 0,4 \text{ à } T_p > T_m$ $n = 0,3 \text{ à } T_p < T_m$
Mihev	$Nu_D = 0,021 Re_D^{0,8} Pr^{0,43} \left[\frac{Pr(T_m)}{Pr(T_p)} \right]^{\frac{1}{4}}$	$0,6 \leq Pr \leq 2500;$ $10^4 < Re_D < 5.10^6; L/D > 50$

Corrélations de calcul du nombre de Nusselt pour les coulis de glace.

Auteur	Expression de Nu	Condition d'application
(Ben Lakhdar et al., 1999)	$Nu_D = 38,3 Gz_m^{0,15} c_m^{0,52}$	$3 \leq Re \leq 2000;$ $0 \leq c \leq 35\%;$
(Stamatiou et Kawaji, 2005)	$Nu_D = 4 Gz_m^{0,486} c_m^{0,30} \left(\frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0,24}$	$5.10^3 \leq Gz \leq 10^6$ $2100 < Re < 4000$ $1 < c < 25\%$
(Knodel et al., 2000)	$Nu_D = 0,85 \left[\frac{K_1 + K_2 (f/8)^{0,5} (Pr^{2/3} - 1)}{f} \right]$	$K_1 = 1 + 3,4 f;$ $K_2 = 11,7 + 1,8 Pr^{-1/3};$ $f = (1,82 \log Re_f - 1,64)^{-2}$
(Christensen et Kauffeld, 1997)	$Nu_D = 1 + 0,103 w_{m,g} - 2,003 Re_d^{-0,192(30-w_{m,g})/30} w_{m,g}^{0,339(Re_d/10000)}$	$c > 5\%$
(Kawanami et al., 1998)	$Nu_D = 23,7 Re^{0,15} \left(\frac{H}{L} \right)^{0,36} \left(\frac{\theta}{L f \mu} \right)^{0,05}$	
(Beata, 2006)	$Nu_D = A Pe_m^m \left(\frac{d_i \Delta x_s}{L} K \right)^n$	$K = r / c_p \Delta T$
(Ionescu et al., 2007)	$Nu_m(x) = (1,57 + 26,1 c_m^{0,75}) Gz_m^{0,33+1,76 c_m^2 - 1,1 c_m}$	$ Tp = cst$ $ 0 \leq c_m \leq 30\%;$ $ 2.10^2 \leq Gz \leq 7,5.10^5$ $ Q = cst$
(Ionescu et al., 2007)	$Nu_m(x) = (2,06 + 78,8 c_m^{1,85}) Gz_m^{0,33+0,55 c_m^2 - 0,54 c_m}$	$ 0 \leq c_m \leq 30\%;$ $ 2.10^2 \leq Gz \leq 7,5.10^5$
(Thongwik et al., 2008)	$Nu = \left[0,60 + \left(1 + \frac{0,387 Ra^{1/6}}{1 + (0,559 / Pr)^{9/16}} \right)^{8/27} \right]$	
(Kumano et al., 2010)	$Nu_{cal} = 50,1 Re_M^{0,0741} \left(\frac{c}{100} \right)^{0,822} \left(\frac{D}{d} \right)^{0,292}$	$ 175 \leq Re_M \leq 1300;$ $ 0,06 \leq c/100 \leq 0,21;$ $ 29,0 \leq D/d \leq 70,3$

Titre : Etude Multi-échelle de la formation de coulis frigoporteurs diphasiques pour la réfrigération secondaire

Mots clés : Hydrate, coulis, réfrigération secondaire, cyclopentane, CO₂

Résumé: Avec 20% de la consommation d'électricité mondiale, l'industrie de la réfrigération et de la climatisation est l'un des secteurs les plus consommateurs d'énergie. Parmi les solutions pour réduire l'empreinte carbone dans le domaine du froid et climatisation, il est possible de mettre en œuvre des fluides neutres vis-à-vis de l'environnement dans des systèmes de réfrigération secondaire dont le rôle sera de transporter l'énergie depuis le lieu de production (contenant le réfrigérant primaire) vers les lieux d'utilisation. Actuellement l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) dans les systèmes de réfrigération secondaire (pour former un coulis de MCP) est une conception innovante en plein développement. Cette étude concerne un procédé de réfrigération secondaire reposant sur l'emploi de coulis d'hydrates de gaz comme FFD. Les hydrates mixtes de gaz, qui se forment à partir d'eau et du CO₂ et du cyclopentane (CP) sont étudiés dans ce travail. Les premières expériences se sont focalisées sur l'étude des équilibres quadriphasiques

(CO₂, eau liquide, cyclopentane liquide et hydrate). La présence du cyclopentane comme promoteur à la formation des hydrates mixtes CP + CO₂ permet la formation des hydrates à basse pression et température modérée. Une deuxième étude des conditions d'écoulements du coulis d'hydrates de cyclopentane et du coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ est réalisée dans une boucle de circulation dynamique pour différentes concentrations en cyclopentane allant de 3wt% à 15wt%. Les paramètres rhéologiques (viscosité, comportement d'écoulement...) relatifs à ces deux types de coulis sont comparés. L'étude rhéologique a permis de mettre en évidence le comportement rhéofluidifiant du coulis d'hydrates pour des concentrations en cyclopentane. En outre, le comportement rhéologique du coulis d'hydrates mixtes CP + CO₂ a montré une évolution dans le temps. Les premiers résultats de la caractérisation thermique au niveau d'un tube chauffant complètent ce travail

Title : Multiscale study of the formation of two-phases slurries for refrigeration systems

Keywords : Hydrate, slurry, secondary refrigeration system, cyclopentane, CO₂

Abstract: With 20% of electricity consumption worldwide, refrigeration and air conditioning (RAC) industry is one of the most energy-intensive sector. Among the solutions to reduce RAC carbon footprint, it is possible to implement environment-friendly fluids in indirect refrigeration systems which role is to carry thermal energy from the cold production machine (containing primary refrigerant) to the places of use. indirect refrigeration systems using secondary refrigerants thus greatly reduces primary refrigerant amount (by about a factor of 10). Currently, the use of phase change materials (PCM) in indirect refrigeration systems (to form PCM slurry) is an innovative design in development. They improve the process by increasing the energy density of the fluid. Currently, the use of phase change materials (PCMs) in secondary refrigeration systems (to form a PCM slurry) is an innovative design in full development. This study focused on a secondary refrigeration process based on the use of gas hydrate slurry as MCP.

Mixed gas hydrates, which are formed with water and CO₂ and cyclopentane (CP) are studied in this work. The first experiments focused on the study of four-phase equilibria (CO₂, liquid water, liquid cyclopentane and hydrate). The presence of cyclopentane as a promoter to the formation of mixed CP + CO₂ hydrates allows the formation of hydrates at low pressure and moderate temperature. A second study of the flow conditions of the cyclopentane hydrate slurry and the CP + CO₂ mixed hydrate slurry is performed in a dynamic circulation loop at different cyclopentane fractions ranging from 3 wt% to 15 wt%. The rheological parameters (viscosity, flow behavior...) related to these two types of slurries are compared. The rheological study allowed to highlight the shear-thinning behavior of the hydrate slurry for different cyclopentane fractions. In addition, the rheological behavior of the mixed CP + CO₂ hydrate slurry showed an evolution in time. The first results of the thermal characterization at a heating tube complete this work.