

**THESE**  
Pour obtenir le grade de  
**Docteur de L'École Polytechnique**

Présentée et soutenue publiquement par  
**Nadia Mayoufi**

Le 8 décembre 2010

**Caractérisation de coulis d'hydrates  
contenant du CO<sub>2</sub> appliqués à des systèmes  
frigorifiques**

Directeur de thèse : M. Didier DALMAZZONE

**Jury :**

**Danièle Clause**  
**David Bessières**  
**Philippe Haberschill**  
**Anthony Delahaye**  
**Walter Fürst**  
**Didier Dalmazzone**

**Présidente**  
**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Examineur**



# REMERCIEMENTS

J'ai préparé ce travail au sein de l'unité Chimie et Procédés de l'ENSTA ParisTech et de l'unité de Génie des Procédés Frigorifiques du Cemagref d'Antony. La soutenance passée, une page se tourne... je tiens à remercier les différentes personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler et qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres de mon jury, David Bessières et Philippe Haberschill pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que pour la pertinence de leurs remarques durant la soutenance. Je tiens à exprimer également mes remerciements aux autres membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse, à savoir Danièle Clause la présidente du jury et Walter Fürst le directeur de l'Unité Chimie et Procédés de l'ENSTA ParisTech que je remercie par la même occasion de m'avoir accepté comme doctorant au sein de son laboratoire. Je remercie également l'ADEME pour le soutien financier de cette thèse.

Ma profonde reconnaissance revient ensuite tout naturellement à mon directeur de thèse, Mr Didier Dalmazzone, pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce sujet de thèse, son soutien permanent, sa rigueur et son envie de partager ses connaissances. Je tiens également à le remercier pour la sympathie qu'il m'a témoignée au cours de ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier Mr Antony Delahaye mon encadreur de thèse au Cemagref, pour son aide précieuse, sa présence, sa gentillesse et sa disponibilité qui m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Mes remerciements vont aussi à Mme Laurence Fournaison, responsable de l'unité ENERFRI au Cemagref, pour les différentes discussions scientifiques et pour sa contribution très importante et riche au bon déroulement de ma dernière année de thèse au Cemagref.

La thèse constitue une expérience intense, passionnante et marquante. Grâce aux personnes qui m'ont encadré, elle a été de plus agréable, vivante et excitante. J'ai beaucoup appris au cours de ma thèse, tant du point de vue des expériences simples, des raisonnements que de la manière de présenter de façon attractive mes résultats. Merci pour toute cette énergie, ces idées, ces intuitions. Je souhaite à tous les doctorants d'avoir le même encadrement et la même interaction et liberté dont j'ai bénéficié.

Certains des résultats présentés sont à partager avec des étudiants de l'ENSTA ParisTech et du Cemagref : Cristian González (Projet de fin d'étude 2009), Leila Elghoul (Master Génie des Procédés 2009) et Pascal Clain (Master de sciences et technologies 2010) qui ont collaboré à ce travail en partie sous ma responsabilité, je vous remercie tous.

Je tiens également à remercier Johnny Deschamps, Enseignant-chercheur à l'ENSTA ParisTech pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur les hydrates et pour son aide précieuse à l'obtention rapide de plusieurs articles scientifiques.

Je ne saurais terminer sans saluer tous les gens que j'ai côtoyés pendant ces trois années, étudiants, doctorants, collègues de bureau et personnels administratifs.

Je tiens enfin à exprimer mes remerciements ainsi que mon affection à tous mes proches, pour leur patience et leur soutien parce qu'ils ont toujours cru en moi et m'ont toujours fait confiance. Merci à mon Chéri tout particulièrement, pour son soutien quotidien.



*À ma famille  
À ceux qui me sont chers  
À عني, à qui je suis redevable pour l'amour du travail bien fait et la volonté de bien faire, qui nous  
a quitté trop tôt*



# SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| SOMMAIRE.....  | 1  |
| INDEX DES FIGURES .....  | 5  |
| INDEX DES TABLEAUX.....  | 9  |
| NOMENCLATURE.....  | 11 |
| CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE.....  | 15 |
| CHAPITRE I : LES HYDRATES CLATHRATES, MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE POUR LE TRANSPORT DU FROID .....       | 17 |
| I-1. LA RÉFRIGÉRATION SECONDAIRE : UNE ALTERNATIVE À LA RÉFRIGÉRATION CLASSIQUE .....                        | 19 |
| I-1.1. Réfrigération secondaire.....   | 19 |
| I-1.2. Les fluides frigopORTEURS .....   | 20 |
| I-1.2.1. Les fluides frigopORTEURS monophasiques.....  | 20 |
| I-1.2.2. Les fluides frigopORTEURS diphasiques.....  | 20 |
| I-1.3. Critère de choix d'un matériau à changement de phase .....  | 22 |
| I-2. STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES HYDRATES .....  | 25 |
| I-2.1. Les clathrates de gaz.....  | 25 |
| I-2.1.1. Les trois structures de clathrates de gaz .....   | 25 |
| I-2.1.2. Les critères de formation des différentes structures .....  | 26 |
| I-2.1.3. Le nombre d'hydratation .....   | 28 |
| I-2.1.4. Limites de l'utilisation des coulis d'hydrates de gaz comme FFD .....                               | 28 |
| I-2.2. Les semi-clathrates salins .....  | 30 |
| I-2.2.1. Structure des semi-clathrates de sels .....   | 30 |
| I-2.2.2. Les propriétés thermodynamiques des hydrates semi-clathrates .....                                  | 32 |
| I-2.2.3. Insertion de gaz dans la structure semi-clathrate.....  | 38 |
| I-3. PROPRIÉTÉS D'ÉCOULEMENT DES COULIS D'HYDRATES .....   | 40 |
| I-3.1. Notion de rhéologie.....  | 40 |
| I-3.1.1. Classification des fluides selon leur comportement rhéologique .....                                | 40 |
| I-3.1.2. Caractérisation rhéologique d'un fluide : application du principe du viscosimètre capillaire.....   | 43 |
| I-3.2. Comportement rhéologique d'une suspension.....  | 45 |
| I-3.2.1. Régime d'écoulement d'une suspension .....  | 46 |
| I-3.2.2. Caractéristiques thermo-physiques nécessaires à l'étude des fluides diphasiques solide-liquide..... | 47 |
| I-3.2.3. Comportement rhéologique des coulis de glace .....  | 50 |
| I-3.2.4. Comportement rhéologique des coulis d'hydrates .....  | 51 |
| I-4. QUELQUES PROCÉDÉS INNOVANTS À BASE D'HYDRATES .....   | 58 |
| I-4.1. Transport du gaz naturel sous forme d'hydrates .....  | 58 |
| I-4.2. Stockage d'hydrogène.....   | 60 |
| I-4.3. Procédé simultané d'extraction de méthane et de stockage de CO <sub>2</sub> .....                     | 61 |
| I-5. CONCLUSIONS : CHOIX DES ADDITIFS RETENUS POUR L'ÉTUDE.....  | 62 |

|  |               |
|--|---------------|
| <b>CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>   | <b>65</b>     |
| II-1. MATÉRIAUX .....  | 67            |
| II-2. L'ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE.....   | 68            |
| II-2.1. Principe .....   | 68            |
| II-2.2. Mesure des températures de changement de phase par DSC.....  | 70            |
| II-2.3. Mesure des enthalpies de changement de phase.....  | 72            |
| II-2.3.1. Cas d'un mélange .....   | 72            |
| II-2.3.2. Présence de phases métastables .....   | 73            |
| II-2.3.3. Cas d'un composé à fusion non congruente.....  | 74            |
| II-2.4. Dispositifs expérimentaux.....   | 74            |
| II-2.4.1. Le DSC 111 .....   | 74            |
| II-2.4.2. Le HP micro-DSC VII.....   | 75            |
| II-2.4.3. Etalonnages.....   | 76            |
| II-2.5. Protocoles expérimentaux .....   | 77            |
| II-2.5.1. Protocole de mesure des températures de dissociation .....   | 77            |
| II-2.5.2. Protocole de mesure des enthalpies de changement de phase.....   | 77            |
| II-3. BOUCLE DYNAMIQUE DE CIRCULATION DE COULIS D'HYDRATES .....   | 80            |
| II-3.1. Dispositif expérimental.....   | 80            |
| II-3.1.1. Principaux élément de la boucle .....  | 80            |
| II-3.1.2. Injection du gaz .....   | 81            |
| II-3.1.3. Acquisition et traitement des données .....  | 82            |
| II-3.2. Protocole expérimental de caractérisation des coulis d'hydrates .....  | 83            |
| II-3.3. Modélisation de la fraction solide en hydrate .....  | 85            |
| II-3.3.1. Modélisation de la fraction en hydrate simple de sel .....   | 86            |
| II-3.3.2. Modélisation de la fraction solide en hydrate mixte de sel+gaz.....  | 87            |
| II-3.3.3. Détermination de la solubilité du CO <sub>2</sub> en solution.....   | 90            |
| II-3.4. Méthode d'élaboration d'un rhéogramme.....   | 91            |
| <br><b>CHAPITRE III : ETUDE THERMODYNAMIQUE. COMPORTEMENTS DE PHASE ET<br/>VARIATIONS D'ENTHALPIE DANS LES SYSTÈMES EAU + CO<sub>2</sub> + ADDITIFS.....</b> | <br><b>93</b> |
| III-1. ETUDE DES SYSTÈMES H <sub>2</sub> O – TBMAC – CO <sub>2</sub> .....   | 95            |
| III-1.1. Etude du binaire H <sub>2</sub> O – TBMAC.....  | 95            |
| III-1.1.1. Courbes de fusion.....  | 95            |
| III-1.1.2. Composition de l'hydrate de TBMAC .....   | 98            |
| III-1.2. Etude du ternaire H <sub>2</sub> O – TBMAC – CO <sub>2</sub> .....  | 101           |
| III-1.3. Mesure des enthalpies de dissociation .....   | 103           |
| III-1.4. Conclusions.....  | 106           |
| III-2. ETUDE DES TERNAIRES H <sub>2</sub> O-TBACL-CO <sub>2</sub> ET H <sub>2</sub> O-TBANO <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> .....                              | 107           |
| III-2.1. Etude du système H <sub>2</sub> O-TBACL-CO <sub>2</sub> .....   | 107           |
| III-2.2. Etude du système H <sub>2</sub> O-TBANO <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> .....   | 110           |
| III-2.3. Conclusions.....  | 112           |
| III-3. ETUDE DU TERNAIRE H <sub>2</sub> O – TBPB – CO <sub>2</sub> .....   | 113           |
| III-3.1. Etude du diagramme de phase binaire H <sub>2</sub> O – TBPB .....   | 113           |
| III-3.2. Etude du diagramme de phase ternaire H <sub>2</sub> O – TBPB – CO <sub>2</sub> .....  | 115           |



|  |            |
|--|------------|
| III-3.3. <i>Mesure des enthalpies de dissociations</i> .....   | 118        |
| III-3.4. <i>Conclusions</i> .....  | 119        |
| III-4. DISCUSSION SUR LES PROPRIÉTÉS DES HYDRATES ÉTUDIÉS EN VUE DE LEURS UTILISATIONS POTENTIELLES                |            |
| .....  | 120        |
| III-4.1. <i>Comportement de phase</i> .....  | 120        |
| III-4.2. <i>Aspect énergétique</i> .....   | 122        |
| III-4.3. <i>Quantité de gaz incluse dans les hydrates mixtes</i> .....   | 124        |
| III-4.4. <i>Conclusions</i> .....  | 127        |
| <b>CHAPITRE IV : ETUDE RHÉOLOGIQUE. COMPORTEMENT DES COULIS D'HYDRATES EN</b>                                      |            |
| <b>BOUCLE DYNAMIQUE</b> .....  | <b>129</b> |
| IV-1. RHÉOLOGIE D'UN COULIS D'HYDRATES DE TBPB .....   | 131        |
| IV-1.1. <i>Phénoménologie de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de TBPB</i> .....                | 131        |
| ▪ Fraction en hydrate .....  | 132        |
| IV-1.2. <i>Comportement rhéologique du coulis de TBPB</i> .....  | 133        |
| IV-1.2.1. Indice de comportement.....  | 134        |
| IV-1.2.2. Indice de consistance et contrainte de cisaillement minimale .....                                       | 135        |
| IV-1.2.2.a. Indice de consistance .....  | 136        |
| IV-1.2.2.b. Contrainte de cisaillement minimale .....  | 137        |
| IV-1.2.3. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB .....  | 138        |
| IV-1.2.4. Comparaison avec les résultats de la littérature.....  | 139        |
| IV-2. RHÉOLOGIE D'UN COULIS D'HYDRATES DE TBPB-CO <sub>2</sub> .....   | 143        |
| IV-2.1. <i>Phénoménologie de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub></i> ..... | 143        |
| IV-2.2. <i>Comportement rhéologique du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub></i> .....                          | 145        |
| IV-2.2.1. Indice de comportement.....  | 146        |
| IV-2.2.2. Indice de consistance et contrainte de cisaillement minimale .....                                       | 147        |
| IV-2.2.3. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB-CO <sub>2</sub> .....  | 147        |
| IV-2.2.4. Comparaison des coulis d'hydrates de TBPB avec et sans CO <sub>2</sub> .....                             | 148        |
| IV-2.2.5. Comparaison avec les coulis d'hydrates de gaz .....  | 150        |
| IV-3. CONCLUSION .....   | 154        |
| <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....   | <b>155</b> |
| <b>VALORISATION DU TRAVAIL</b> .....   | <b>159</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....   | <b>161</b> |



# INDEX DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure I.1. Circuit de détente directe classique (a) ; circuit avec boucle de réfrigération secondaire (b) .....   | 19 |
| Figure I.2. Hydrate de méthane (Marum, 2004) .....   | 25 |
| Figure I.3. Géométrie et arrangement des différentes cavités (Strobel et al., 2009).....   | 26 |
| Figure I.4. Taille des molécules de gaz et structure de l'hydrate correspondant (Sloan, 1998) .....  | 27 |
| Figure I.5. Point d'équilibre L-H-V pour les systèmes eau-CO <sub>2</sub> et eau-CO <sub>2</sub> -THF (Delahaye <i>et al.</i> , 2006) .....  | 29 |
| Figure I.6. Structure d'un hydrate de bromure de tétra-n-butylammonium (Shimada <i>et al.</i> , 2003).....   | 30 |
| Figure I.7. Diagrammes de phase des hydrates de TBAB (haut gauche), de TBACl (haut droite) et de TBAF (bas) (Zalba <i>et al.</i> , 2003).....  | 32 |
| Figure I.8. Diagrammes de phase des systèmes iAm <sub>K</sub> Bu <sub>4-K</sub> NF-H <sub>2</sub> O et iAm <sub>K</sub> Bu <sub>4-K</sub> NBr-H <sub>2</sub> O (Aladko <i>et al.</i> , 2003) .....                     | 33 |
| Figure I.9. Localisation des radicaux butyle et isoamyle dans la cavité de l'hydrate (Aladko <i>et al.</i> , 2003) .....   | 34 |
| Figure I.10. Diagramme de phase des systèmes iAm <sub>4</sub> NX-H <sub>2</sub> O et Bu <sub>4</sub> NX-H <sub>2</sub> O (Aladko <i>et al.</i> , 2003).....  | 35 |
| Figure I.11. Evolution de la température de fusion des hydrates pour la série des tétra-n-butylammoniums en fonction du rayon de l'anion (Aladko <i>et al.</i> , 2003).....  | 36 |
| Figure I.12. Evolution de la température de fusion des hydrates pour la série des tétraisoamylammoniums en fonction du rayon de l'anion (Aladko <i>et al.</i> , 2003) .....  | 36 |
| Figure I.13. Effet de la pression sur la formation de l'hydrate pour le système HexPr <sub>2</sub> PO-H <sub>2</sub> O (Dyadin & Udachin, 1984).....   | 37 |
| Figure I.14. Structure d'un hydrate mixte TBAB+CO <sub>2</sub> (Arjmandi <i>et al.</i> , 2007) .....   | 38 |
| Figure I.15. Mesure par $\mu$ DSC des conditions d'équilibre du système eau-TBAB-CO <sub>2</sub> et eau-THF-CO <sub>2</sub> (Delahaye <i>et al.</i> , 2006; Lin <i>et al.</i> , 2008) .....                            | 39 |
| Figure I.16. Modèles rhéologiques pour les fluides purement visqueux (gauche) et à contrainte critique (droite).....   | 42 |
| Figure I.17. Ecoulement laminaire permanent en conduite horizontale : bilan des forces .....   | 44 |
| Figure I.18. Régimes d'écoulement des suspensions (Turian & Yuan, 1977) .....  | 46 |
| Figure I.19. Types d'écoulement dans une conduite horizontale .....  | 47 |
| Figure I.20. Comparaison des corrélations de Thomas et de Mills pour la viscosité équivalente (Thomas, 1965; Mills, 1985).....   | 49 |
| Figure I.21. Rhéogrammes pour différentes fraction volumiques solides en hydrate de gaz naturel en écoulement dans de l'eau (Andersson & Gudmundsson, 2000).....   | 52 |
| Figure I.22. Rhéogramme des coulis d'hydrates de TBAB (Fukushima <i>et al.</i> , 1999).....  | 52 |
| Figure I.23. Courbes d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB pour des fractions volumiques d'hydrate entre 0,36 et 0,52 (Darbouret <i>et al.</i> , 2005).....   | 53 |
| Figure I.24. Perte de charge en fonction de la vitesse de l'écoulement pour des coulis d'hydrates de HCFC 141-b (Wang <i>et al.</i> , 2008).....   | 54 |
| Figure I.25. Rhéogrammes expérimentaux pour la série de mesures de formation d'hydrates par injection (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation de type Herschel-Bulkley) (Marinhas, 2006)..... | 55 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure I.26. Rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO <sub>2</sub> formé par injection de gaz en présence de Caflon (points : résultats expérimentaux, lignes : résultats du modèle empirique type Ostwald de Waele) (Martinez, 2009) ..... | 56  |
| Figure I.27. Diagramme conceptuel de transport NGH (Takaoki <i>et al.</i> , 2005).....   | 59  |
| Figure I.28. Représentation structurale du clathrate H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-THF (Pilette <i>et al.</i> , 2007) .....   | 60  |
| Figure I.29. Projet SUGAR (SUGAR).....   | 61  |
| Figure II.1. Principe d'un appareil DSC .....  | 68  |
| Figure II.2. Exemple type de mesure de la température de dissociation à partir d'un thermogramme dans le cas d'une transformation à température constante (gauche) et d'une transformation progressive (droite) .....                      | 71  |
| Figure II.3. Détermination de la chaleur de transformation d'un échantillon à partir d'un thermogramme .....   | 72  |
| Figure II.4. Thermogramme de réchauffement d'un binaire THF-H <sub>2</sub> O.....  | 73  |
| Figure II.5. Thermogramme de réchauffement d'un ternaire TBMAC-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> .....  | 73  |
| Figure II.6. Montage expérimental basé sur l'appareil DSC 111.....   | 75  |
| Figure II.7. Montage expérimental basé sur l'appareil $\mu$ DSC VII.....   | 76  |
| Figure II.8. Succession de cycles thermiques utilisée pour suivre la formation de l'hydrate mixte TBPB - CO <sub>2</sub> (solution de TBPB 37,07 % mas., pression de CO <sub>2</sub> : 15 bar) .....                                       | 78  |
| Figure II.9. Agrandissement du pic de dissociation de l'hydrate mixte TBPB-CO <sub>2</sub> présenté sur la Figure II.8 .....   | 79  |
| Figure II.10. Dispositif dynamique et instrumentation .....  | 80  |
| Figure II.11. Caisson thermorégulé.....  | 81  |
| Figure II.12. Schéma du système d'injection de gaz (a) ; Pompe seringue, bain thermostaté et bouteille de CO <sub>2</sub> pour l'injection de gaz contrôlée (b) .....  | 82  |
| Figure II.13. Interface d'acquisition.....   | 82  |
| Figure II.14. Exemple d'évolutions de la perte de charge, du débit et de la température dans la boucle lors de la formation et de l'écoulement d'un coulis d'hydrates (taux de solide de 21 % vol) .....                                   | 84  |
| Figure II.15. Illustration de la loi des segments pour un hydrate simple à pression atmosphérique .....  | 86  |
| Figure II.16. Illustration du calcul de fraction solide pour un hydrates mixtes de sel+gaz sous pression.....  | 88  |
| Figure II.17. Protocole de mesure de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans les solutions de TBPB.....  | 90  |
| Figure III.1. Thermogrammes au réchauffement à 0,5°C/min enregistrés avec des solutions de TBMAC pour des concentrations massiques allant de 2,5 à 32 %.....   | 96  |
| Figure III.2. Thermogrammes au réchauffement à 0,5°C/min enregistrés avec des solutions de TBMAC pour des concentrations massiques allant de 35 à 60 %.....  | 96  |
| Figure III.3. Diagramme de phase du binaire TBMAC-H <sub>2</sub> O .....   | 98  |
| Figure III.4. Réacteur pour l'étude de l'hydrate de TBMAC à pression atmosphérique .....   | 99  |
| Figure III.5. Spectres infrarouges des solutions d'étalonnage .....  | 100 |
| Figure III.6. Courbe d'étalonnage présentant la variation de l'intensité des bandes relatives aux liaisons C-H en fonction de la fraction massique de TBMAC .....  | 101 |
| Figure III.7. Thermogrammes d'une solution de TBMAC (35 % mas.) à pression atmosphérique et sous différentes pressions de CO <sub>2</sub> .....  | 102 |
| Figure III.8. Superposition du diagramme de phase du binaire TBMAC-H <sub>2</sub> O et des courbes d'équilibre isobares du ternaire TBMAC-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> pour une pression de 10 bar.....                                | 103 |
| Figure III.9. Cycles thermiques appliqués pour la formation de l'hydrate et la mesure de son enthalpie de dissociation sous une pression de 15 bar (solution de TBMAC 32 %) .....  | 105 |
| Figure III.10. Thermogramme de dissociation de l'hydrate CO <sub>2</sub> -TBMAC .....  | 105 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure III.11. Thermogrammes de réchauffement après cristallisation d'une solution de TBACl (36,18 % mas.) sous différentes pressions de CO <sub>2</sub> .....   | 107 |
| Figure III.12. Courbe d'équilibre de l'hydrate mixte TBACl-CO <sub>2</sub> .....   | 109 |
| Figure III.13. Comparaison des enthalpies de dissociation pour la glace et le système eau-TBACl-CO <sub>2</sub> .....  | 109 |
| Figure III.14. Thermogrammes de réchauffement après cristallisation d'une solution de TBANO <sub>3</sub> (39,4 % mas.) sous différentes pressions de CO <sub>2</sub> .....   | 110 |
| Figure III.15. Courbe d'équilibre de l'hydrate mixte TBANO <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> .....   | 111 |
| Figure III.16. Comparaison des enthalpies de dissociation pour la glace et le système eau-TBANO <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> .....  | 112 |
| Figure III.17. Diagramme de phase du binaire TBPB-H <sub>2</sub> O.....  | 114 |
| Figure III.18. Thermogrammes d'une solution de TBPB (37,07 % mas.) sous différentes pressions de CO <sub>2</sub> .....   | 115 |
| Figure III.19. Température d'équilibre hydrate mixte-L-V pour pressions de 10 bar.....   | 116 |
| Figure III.20. Température d'équilibre hydrate mixte-L-V sous différentes pressions de CO <sub>2</sub> .....   | 117 |
| Figure III.21. Comparaison des enthalpies de dissociation pour la glace et le système eau-TBPB-CO <sub>2</sub> .....   | 118 |
| Figure III.22. Mesure par $\mu$ DSC des conditions d'équilibre du système eau-TBMAC-CO <sub>2</sub> , eau-TBACl-CO <sub>2</sub> , eau-TBANO <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> et eau-TBPB-CO <sub>2</sub> et comparaison avec l'hydrate de CO <sub>2</sub> et l'hydrate mixte TBAB-CO <sub>2</sub> ..... | 121 |
| Figure III.23. Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes TBMAC-CO <sub>2</sub> , TBACl-CO <sub>2</sub> et TBANO <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> et comparaison avec les données disponibles dans la littérature.....  | 123 |
| Figure III.24. Droites de Clapeyron des différents hydrates mixtes.....  | 126 |
| Figure IV.1. Suivi de la perte de charge, du débit et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrates de TBPB (taux volumique d'hydrate de 18,9 %).....   | 131 |
| Figure IV.2. Solution de TBPB (concentration initiale de 10 % mas.) à gauche et l'aspect d'un coulis d'hydrates de TBPB (taux volumique d'hydrate de 18,9 % mas.).....   | 132 |
| Figure IV.3. Interface de l'application développée pour le calcul de la fraction d'hydrate de TBPB.....  | 133 |
| Figure IV.4. Exemple de courbe lors de la formation d'hydrates dans le cas d'un coulis chargé à 18,5 % volumique en hydrate.....   | 134 |
| Figure IV.5. Variation de l'indice de comportement, $n$ , en fonction de la fraction volumique en hydrate.....   | 135 |
| Figure IV.6. Représentation du taux du taux de déformation, $\tau_p$ , et de la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}_p^n$ , pour différentes fractions d'hydrate.....  | 136 |
| Figure IV.7. Variation de l'indice de consistance avec le taux volumique d'hydrate.....  | 137 |
| Figure IV.8. Variation de la contrainte de cisaillement minimale en fonction du taux volumique d'hydrate.....  | 137 |
| Figure IV.9. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation).....  | 139 |
| Figure IV.10. Comparaison entre les rhéogrammes du coulis d'hydrates de TBAB (Darbouret <i>et al.</i> , 2005; Fukushima <i>et al.</i> , 1999) et les rhéogrammes de l'hydrate de TBPB pour des vitesses de cisaillements entre 50 et 250 s <sup>-1</sup> .....                                       | 141 |
| Figure IV.11. Comparaison entre la viscosité apparente du coulis d'hydrates de TBPB et la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBAB pour des vitesses de cisaillements entre 50 et 250 s <sup>-1</sup> .....   | 142 |
| Figure IV.12. Evolution des pressions dans la pompe seringue et la boucle pendant la phase d'injection du gaz.....   | 144 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV.13. Suivi de la perte de charge, du débit et de la température et de la pression de CO <sub>2</sub> dans la boucle lors de l'injection du gaz et de la formation d'un coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO <sub>2</sub> (taux d'hydrate de 8,6 % vol.)..... | 144 |
| Figure IV.14. Aspect d'un coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO <sub>2</sub> (taux volumique d'hydrate de 8,6 %) .....  | 145 |
| Figure IV.15. Exemple de courbe $\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)$ pour les coulis d'hydrates mixtes à 8,6 et 0,2 % vol.....  | 146 |
| Figure IV.16. Exemple de courbe $\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)$ pour les coulis d'hydrates mixtes à 8,6 et 0,2 % vol.....  | 147 |
| Figure IV.17. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB-CO <sub>2</sub> (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation) .....  | 148 |
| Figure IV.18. Comparaison entre les rhéogrammes du coulis d'hydrates de TBPB et le coulis d'hydrates de TBPB-CO <sub>2</sub> .....   | 149 |
| Figure IV.19. Comparaison entre la viscosité apparente du coulis d'hydrates de TBPB et la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBPB-CO <sub>2</sub> à $\dot{\gamma}_p = 400 \text{ s}^{-1}$ .....  | 150 |
| Figure IV.20. Comparaison entre les rhéogrammes du coulis d'hydrates de TBPB, de TBPB-CO <sub>2</sub> , de CO <sub>2</sub> avec et sans surfactant et de CH <sub>4</sub> .....   | 151 |
| Figure IV.21. Viscosités apparentes du coulis d'hydrates de TBPB, de TBPB-CO <sub>2</sub> , de CO <sub>2</sub> avec et sans surfactant et de CH <sub>4</sub> en fonction de la vitesse de cisaillement.....  | 152 |
| Figure IV.22. Viscosités apparentes du coulis d'hydrates de TBPB, de TBPB-CO <sub>2</sub> , de CO <sub>2</sub> avec et sans surfactant et de CH <sub>4</sub> en fonction du taux de solide.....  | 153 |

# INDEX DES TABLEAUX

|   |     |
|---|-----|
| Tableau I-1. Récapitulatif des matériaux à changement de phase envisageables pour la réfrigération secondaire et la climatisation .....   | 23  |
| Tableau I-2. Semi-clathrates de sels quaternaires (Dyadin & Udachin, 1984; Fowler <i>et al.</i> , 1940; McMullan & Jeffrey, 1959) .....   | 31  |
| Tableau I-3. Hydrate mixte de sels + Gaz .....  | 38  |
| Tableau I-4. Lois de comportement rhéologique .....   | 42  |
| Tableau I-5. Comportements rhéologiques relatifs aux coulis de glace (Ayel <i>et al.</i> , 2003) ...  | 50  |
| Tableau I-6. Etudes rhéologiques concernant les coulis d'hydrates en phase organique.....   | 51  |
| Tableau I-7. Valeurs des coefficients de l'expression de la perte de charge, en fonction de la fraction volumique en hydrates (Wang <i>et al.</i> , 2008).....  | 54  |
| Tableau I-8. Etudes rhéologiques concernant les coulis d'hydrates en phase aqueuse.....   | 56  |
| Tableau I-9. Comparaison de NGH avec LNG (Iwasaki <i>et al.</i> , 2005; NGH Japon CO.) .....  | 59  |
| Tableau II-1. Propriétés des sels quaternaires étudiés.....   | 67  |
| Tableau II-2. Conditions opératoires de formation d'hydrates .....  | 84  |
| Tableau II-3. Conditions opératoires de formation d'hydrates mixtes TBPB-CO <sub>2</sub> .....  | 85  |
| Tableau II-4. Propriétés des hydrates de sels quaternaires.....   | 87  |
| Tableau III-1. Compositions des solutions de TBMAC.....   | 95  |
| Tableau III-2. Températures d'équilibre du binaire H <sub>2</sub> O-TBMAC .....   | 97  |
| Tableau III-3. Comparaison de l'enthalpie de dissociation de plusieurs hydrates a pression ambiante .....   | 104 |
| Tableau III-4. Températures et enthalpies de dissociation des hydrates de TBACl et CO <sub>2</sub> ... 108  |     |
| Tableau III-5. Températures et enthalpies de dissociation des hydrates de TBANO <sub>3</sub> et CO <sub>2</sub> 111   |     |
| Tableau III-6. Températures de fusion mesurées avec les solutions de TBPB .....   | 114 |
| Tableau III-7. Températures de dissociation des hydrates mixtes TBPB – CO <sub>2</sub> .....  | 117 |
| Tableau III-8. Températures et enthalpies de dissociation des hydrates de TBANO <sub>3</sub> et CO <sub>2</sub> 118   |     |
| Tableau III-9. Comparaison des enthalpies de dissociation des hydrates de TBMAC, TBACl, TBANO <sub>3</sub> et TBPB avec celles de la glace et des hydrates de TBAB et de THF à pression atmosphérique ..... | 122 |
| Tableau III-10. Détermination du rapport molaire n <sub>H2O</sub> /n <sub>CO2</sub> pour les différents systèmes étudiés.....   | 126 |





# NOMENCLATURE

## Alphabet

---

|                          |                                      |                       |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| <i>Am</i>                | Amyle                                |                       |
| <i>Bu</i>                | Butyle                               |                       |
| <i>c</i>                 | Concentration molaire                | mol.m <sup>-3</sup>   |
| <i>C</i>                 | Capacité calorifique massique        | J.K <sup>-1</sup> .kg |
| <i>D</i>                 | Diamètre                             | M                     |
| <i>dq</i>                | Flux thermique                       | W                     |
| <i>EV</i>                | Electrovanne                         |                       |
| <i>k</i>                 | Indice de consistance                | Pa.s                  |
| <i>L</i>                 | Longueur                             | M                     |
| <i>m</i>                 | Masse                                | Kg                    |
| <i>M</i>                 | Masse molaire                        | kg.mol <sup>-1</sup>  |
| <i>n</i>                 | Nombre de moles                      | mol                   |
| <i>n*</i>                | Nombre d'hydratation                 |                       |
| <i>P</i>                 | Pression                             | Pa                    |
| <i>PS</i>                | Pompe seringue                       |                       |
| <i>Q</i>                 | Débit                                | ml.min <sup>-1</sup>  |
| <i>R ou r</i>            | Rayon                                | M                     |
| <i>T</i>                 | Température                          | K ou °C               |
| <i>TBAB</i>              | Bromure de tétrabutylammonium        |                       |
| <i>TBACl</i>             | Chlorure de tétrabutylammonium       |                       |
| <i>TBMAC</i>             | Chlorure de tributyl méthyl ammonium |                       |
| <i>TBANO<sub>3</sub></i> | Nitrate de tétrabutylammonium        |                       |
| <i>TBPB</i>              | Tétrabutylphosphonium bromure        |                       |
| <i>u</i>                 | Vitesse                              | m.s <sup>-1</sup>     |
| <i>V</i>                 | Volume                               | m <sup>3</sup>        |
| <i>x</i>                 | Fraction massique                    | kg.kg <sup>-1</sup>   |
| <i>Z</i>                 | Abscisse                             | M                     |
| <i>Z'</i>                | Facteur de compressibilité           | Pa <sup>-1</sup>      |
| <i>α</i>                 | Taux de vide dans la boucle          |                       |

## Alphabet grec et symboles

---

|                |   |                                 |
|----------------|---|---------------------------------|
| $\Delta H$     | Chaleur latente   | $J.kg^{-1}$                     |
| $\Delta v$     | Différence de volume molaire  | $l.mol^{-1}$                    |
| $\Delta h$     | Différence d'enthalpie molaire  | $J.mol^{-1}$                    |
| $\Delta P$     | Perte de charge   | Pa                              |
| $\Delta T$     | Ecart de température  | K                               |
| $\dot{\gamma}$ | Taux de déformation   | $s^{-1}$                        |
| $\lambda$      | Conductivité thermique (linéique)   | $W.K^{-1}(.m^{-1})$             |
| $\mu$          | Viscosité dynamique   | Pa.s                            |
| $\rho$         | Masse volumique   | $kg.m^{-3}$                     |
| $T$            | Contrainte de cisaillement  | Pa                              |
| $\phi$         | Fraction volumique  | $vol.vol^{-1}$                  |
| $\sigma$       | Solubilité  | $mol_{gaz}.mol_{solution}^{-1}$ |
| $\tau_o$       | Contrainte de cisaillement minimale pour la mise en mouvement d'un fluide | Pa                              |

## Indices

---

|                      |                                |                 |                                |
|----------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| <i>B</i>             | Bloc calorimétrique            | <i>m</i>        | Cellule de mesure              |
| <i>d</i>             | Débitante                      | <i>MCP</i>      | Matériau à changement de phase |
| <i>E</i>             | Cellule de mesure              | <i>p</i>        | À la paroi                     |
| <i>ext</i>           | Extérieur                      | <i>PS</i>       | Pompe seringue                 |
| <i>f</i>             | Final                          | <i>R</i>        | Cellule référence              |
| <i>FFD</i>           | Fluide frigoporteur diphasique | <i>s</i>        | Solide                         |
| <i>g</i>             | Gaz                            | <i>st</i>       | Stœchiométrique                |
| <i>h</i>             | Hydrate                        | <i>v ou vap</i> | Vapeur                         |
| <i>i ou ini ou 0</i> | Initial                        | <i>w</i>        | Eau                            |
| <i>int</i>           | Intérieur                      |                 |                                |
| <i>liq ou L</i>      | Liquide                        |                 |                                |

## Exposant

---

|          |         |
|----------|---------|
| <i>f</i> | final   |
| <i>i</i> | initial |
| <i>l</i> | Liquide |
| <i>v</i> | Vapeur  |

## Constantes et Nombres adimensionnels

---

|           |                               |                           |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|
| <i>R</i>  | Constante universelle des gaz | $R=8,314 mol^{-1}.K^{-1}$ |
| <i>Re</i> | Nombre de Reynolds            |                           |

# RESUME

La technique de réfrigération secondaire vise à limiter la masse de fluide frigorigène utilisée dans les installations frigorifiques. Dans ce procédé, le froid produit par une machine conventionnelle est transporté par un fluide frigoporteur inoffensif pour l'homme et l'environnement circulant dans un circuit secondaire.

Les fluides frigoporteurs diphasiques (FFD) liquide-solide, ou coulis, sont constitués de particules solides d'un matériau à changement de phase (MCP) en suspension dans une phase liquide. L'avantage d'un FFD est d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé en exploitant la chaleur latente de changement de phase du MCP. Cette étude concerne un procédé de réfrigération secondaire reposant sur l'emploi de coulis d'hydrates de gaz comme FFD. Une famille particulière d'hydrates, les semi-clathrates, qui se forment à partir d'eau et de gaz en présence de sels d'ammoniums ou de phosphoniums quaternaires, a été étudiée dans ce travail.

Nous présentons dans un premier temps une étude du comportement de phases et des enthalpies de changement de phase réalisée par analyse calorimétrique différentielle sous pression contrôlée dans les systèmes eau - CO<sub>2</sub> en présence de différents additifs : le chlorure de tri-*n*-butylméthylammonium, le chlorure de tétra-*n*-butylammonium, le nitrate de tétra-*n*-butylammonium et le bromure de tétra-*n*-butylphosphonium (TBPB). L'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> a été identifié comme MCP potentiel en raison de sa température et de son enthalpie de changement de phase bien adaptées.

Dans un second temps, une étude des conditions d'écoulement du coulis d'hydrates de TBPB avec et sans CO<sub>2</sub> a été réalisée au moyen d'un dispositif expérimental capable de mesurer le débit et les pertes de charge. Après une étude phénoménologique et rhéologique des conditions de formation et d'écoulement des coulis d'hydrates de TBPB, les premiers résultats de la caractérisation rhéologique d'un coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> complètent ce travail.

# ABSTRACT

The technology of secondary refrigeration was developed to restrict the mass of harmful refrigerant used in refrigeration systems. In such processes, the cold produced by conventional means is transported by an environment-friendly fluid circulating in a secondary circuit.

Liquid-solid two-phase coolants, or slurries, are made of solid particles of a phase change material (PCM) dispersed in a liquid phase. The use of a two-phase coolant enhances the process efficiency by exploiting the latent heat of phase change of the PCM. The aim of this study is to develop a new refrigeration process using gas hydrate slurry as a secondary refrigerant. A particular family of gas hydrates known as semi-clathrates, which form from water, gas and a quaternary ammonium or phosphonium salt, were investigated in this study.

We first present a pressure-controlled differential scanning calorimetry study of the phase behaviour and enthalpy changes in water-CO<sub>2</sub> systems including various semi-clathrate promoting additives : tri-*n*-butylmethylammonium chloride, tetra-*n*-butylammonium chloride, tetra-*n*-butylammonium nitrate and tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB). TBPB-CO<sub>2</sub> mixed hydrate has proven to be well suited for usage as a PCM for cold transport in terms of enthalpy and temperature of phase change.

In a second step we have investigated the rheology and flow conditions of hydrate slurries formed in the presence of TBPB (with or without CO<sub>2</sub>) using an experimental device allowing flow rate and pressure drop measurements. After a phenomenological and a rheological study of formation and flowing conditions of TBPB hydrate slurries, the first results of the rheological characterization of mixed TBPB-CO<sub>2</sub> hydrate slurries complete this study.



# CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

Des engagements internationaux fixent désormais des objectifs ambitieux de réduction d'émissions d'effluents tels que les gaz à effet de serre. Ce contexte impose la recherche de solutions techniques dans tous les domaines d'activité ; le secteur de la réfrigération est particulièrement impacté en raison des tonnages élevés de fluides halogénés qu'il met en œuvre. Il apparaît donc essentiel de réduire l'utilisation de ces fluides dans les installations frigorifiques.

Une alternative envisagée à la production de froid classique par réfrigération primaire consiste à confiner la machine frigorifique, puis à transporter le froid depuis la salle des machines jusqu'à son lieu d'utilisation par le biais d'un fluide frigoporteur qui, contrairement aux fluides précédemment cités, est neutre vis-à-vis de l'environnement. La réfrigération secondaire génère néanmoins des dégradations exergetiques dans le système (pompes de circulation supplémentaires, niveaux de température bas dans les évaporateurs). On peut parer à cela en utilisant des fluides frigoporteurs diphasiques (FFD) composés de particules solides en suspension dans une phase liquide de transport. La chaleur latente de changement de phase des particules solides, plus importante que la chaleur sensible du fluide monophasique dont la température varierait de quelques degrés, est ainsi valorisée. Les coulis de glace sont les FFD les plus couramment utilisés, mais leur production pose un problème. En effet, les générateurs actuellement utilisés reposent sur des procédés mécaniques (échangeur à surface raclée ou surface brossée) qui sont limités en puissance pour des raisons de dimensionnement.

Les coulis d'hydrates de gaz, composés de cristaux d'hydrates en suspension dans une solution aqueuse, pourraient être utilisés comme fluides frigoporteurs diphasiques. Ils présentent deux avantages majeurs vis-à-vis d'un coulis de glace : ils peuvent être générés de façon non mécanique par simple injection de gaz dans un liquide refroidi, et leur domaine de température de changement de phase peut être ajusté aux besoins en agissant sur leur composition ou la pression de gaz, en particulier pour des applications à température positive. Les hydrates de gaz sont des composés cristallins constitués d'un assemblage tridimensionnel de molécules d'eau, liées par des liaisons hydrogène, où une molécule de nature différente est piégée (Sloan, 1998). Leur chaleur latente de changement de phase est comparable, voir supérieure à celle de la glace. A titre d'exemple l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO<sub>2</sub> est d'environ 500 kJ par kg d'eau soit une fois et demie supérieure à celle de la fusion de la glace (333 kJ par kg d'eau).

L'inconvénient majeur des hydrates de gaz en vue de leur utilisation en réfrigération est de nécessiter une pression relativement élevée. Ainsi, l'hydrate de CO<sub>2</sub> n'est pas stable en dessous de 10 bar. En présence d'additifs dits promoteurs, qui favorisent la formation de structures d'hydrates plus stables que celle de l'hydrate de gaz seul, cette pression peut être abaissée dans des proportions très importantes. Ainsi, l'hydrate mixte de CO<sub>2</sub> et tétrahydrofurane (THF) a pu être isolé sous des pressions de l'ordre de 2 bar (Delahaye *et al.*, 2006). Certains des promoteurs d'hydrates les plus connus comme le THF posent néanmoins des problèmes en raison de leur nocivité et de leur inflammabilité. On se propose donc de rechercher de nouveaux additifs capables de former des hydrates en présence de CO<sub>2</sub>. La

famille des semi-clathrates de sels de tétra-alkylammonium offre de très nombreux candidats répondant à ce critère ; à ce jour, seuls quelques uns ont été étudiés en association avec des gaz tels que le CO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus se sont avérés prometteurs.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Chimie et Procédés (UCP) de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA PariTech) et l'Unité de Génie des Procédés Frigorifiques (GPAN) du Cemagref. Notre étude consiste à rechercher de nouveaux additifs permettant d'améliorer les caractéristiques de formation et d'écoulement d'un coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en vue d'une application en tant que matériau à changement de phase pour le transport de froid dans les boucles de réfrigération secondaire.

Notre étude comporte deux volets expérimentaux successifs. Le premier volet porte sur les enveloppes de phases et les enthalpies de dissociation des hydrates formés par quatre additifs sélectionnés parmi les sels de tétra-alkylammonium ou tétra-alkylphosphonium. L'analyse calorimétrique différentielle sous pression contrôlée de gaz a été employée comme technique expérimentale. Les conditions de pressions et températures de formation et les enthalpies de dissociation mesurées nous ont permis d'évaluer l'intérêt potentiel des nouveaux hydrates mis en évidence comme matériaux à changement de phase pour la réfrigération.

A l'issue de cette première phase, un additif a été retenu pour le deuxième volet de la thèse, consacré à l'étude des conditions d'écoulement des coulis d'hydrates. Pour cela, un dispositif expérimental capable de mesurer le débit et les pertes de charges sous conditions de pression et de température contrôlées a été employé. Après une étude phénoménologique des conditions de formation et d'écoulement des coulis, on s'est intéressé à la caractérisation rhéologique de coulis d'hydrates à différents taux de solide, formés, d'une part, en absence de gaz et, d'autre part, en présence de CO<sub>2</sub>.

Le premier chapitre de ce mémoire est une synthèse bibliographique qui présente successivement la technique de réfrigération secondaire, les hydrates de gaz et plus particulièrement les hydrates de sels quaternaires, la rhéologie des fluides diphasiques et enfin, diverses applications innovantes faisant intervenir des hydrates de gaz. Le deuxième chapitre décrit les dispositifs et protocoles expérimentaux qui nous ont permis de réaliser ce travail. Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats thermodynamiques obtenus sur une sélection de systèmes formant des semi-clathrates et nous discutons les critères qui ont guidé notre choix d'un système en particulier pour la dernière partie de l'étude. Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats des études rhéologiques des coulis d'hydrates formés par l'additif retenu.

# **Chapitre I : Les hydrates clathrates, matériaux à changement de phase pour le transport du froid**

Dans ce premier chapitre, on commence par présenter le concept de réfrigération secondaire et les différents fluides frigopORTEURS utilisés pour transporter le froid, en mettant l'accent sur les fluides frigopORTEURS diphasiques solide – liquide, qui associent un matériau à changement de phase et une phase de transport.

Les diverses familles d'hydrates clathrates sont ensuite présentées et le lien entre leurs structures et leurs propriétés thermodynamiques décrit en détails. On poursuit par l'analyse de l'état des connaissances sur la rhéologie des coulis d'hydrates de gaz.

Une présentation de quelques procédés à base d'hydrates complète le chapitre, qui se termine par une justification du choix des systèmes étudiés au cours de ce travail.





## I-1. La réfrigération secondaire : une alternative à la réfrigération classique

### I-1.1. Réfrigération secondaire

La réfrigération des procédés et équipements peut être directe ou indirecte. Dans le cas du refroidissement direct, le froid est produit par la machine frigorifique au niveau de l'évaporateur, placé directement dans le lieu de demande de froid (Fournaison & Guilpart, 2000). Cette technologie met en œuvre un seul fluide, le fluide frigorigène circulant dans un seul circuit (cf. Figure I.1 (a)).

Parmi les nombreuses solutions technologiques visant à limiter la quantité de fluide frigorigène utilisée dans les installations frigorifiques, la réfrigération secondaire semble une voie prometteuse. Ce procédé intègre un circuit intermédiaire de distribution de froid entre la machine frigorifique et le dispositif utilisateur du froid. C'est donc une technique indirecte. La puissance frigorifique cédée au niveau de l'évaporateur de la machine est transmise à un second fluide maintenu en écoulement, dit *fluide frigoporteur*. Celui-ci permet de distribuer le froid aux différents points demandeurs de l'installation. La Figure I.1 (b) illustre ce principe :

- Un circuit primaire, contenant le fluide frigorigène, assure la production du froid selon le cycle de compression détente habituel.
- Un circuit secondaire, constitué d'une boucle alimentée par une pompe et d'un échangeur de chaleur au travers duquel le fluide frigoporteur absorbe la quantité de chaleur correspondant à la charge frigorifique, assure le transport et la distribution du froid.

Cette méthode de refroidissement indirect permet le confinement du fluide frigorigène dans la salle des machines, réduisant par conséquent les quantités de gaz mises en œuvre (par un facteur 10 environ) et les risques d'émissions liées aux fuites. Divers types de fluides frigoporteurs peuvent être utilisés, certains étant neutres vis-à-vis de l'environnement.

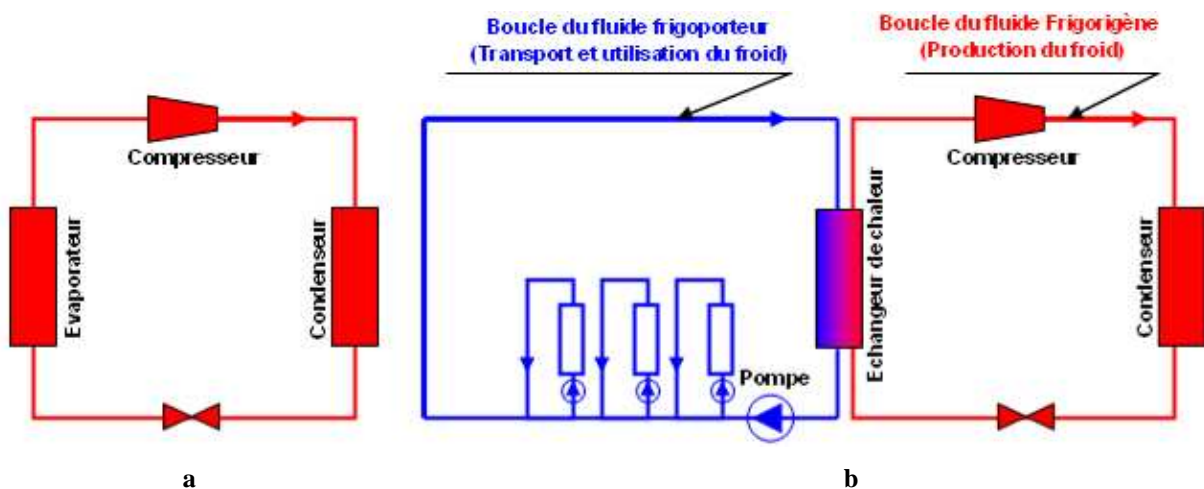


Figure I.1. Circuit de détente directe classique (a) ; circuit avec boucle de réfrigération secondaire (b)

## I-1.2. Les fluides frigoporteurs

Les fluides frigoporteurs se répartissent en deux grandes familles, les fluides frigoporteurs monophasiques et les fluides frigoporteurs diphasiques

### I-1.2.1. Les fluides frigoporteurs monophasiques

Dans le cas des fluides monophasiques, le refroidissement du milieu se fait par augmentation de la chaleur sensible du fluide, ce qui correspond à une augmentation de sa température. On les classe en deux groupes (Fournaison & Guilpart, 2000) :

#### Les substances pures :

- eau
- hydrocarbure liquide
- dérivés chlorés ou fluorés des hydrocarbures
- alcools simples (éthanol, méthanol)
- polyol (éthylène glycol, propylène glycol)
- autres composés organiques (huile de silicone, composées aromatiques)

#### Les mélanges :

- solutions aqueuses d'alcools simples
- solutions aqueuses de polyols
- solutions aqueuses de sels (saumure de CaOH ou de NaOH)
- solutions aqueuses d'autres composés (solutions ammoniacales...)

La sélection d'un frigoporteur monophasique s'appuie à la fois sur la chaleur massique et la masse volumique du fluide. En effet, plus leurs valeurs sont élevées, plus la capacité du fluide à véhiculer l'énergie est importante. Par ailleurs, la sélection du frigoporteur est dépendante de sa température d'utilisation. Les solutions aqueuses sont les plus utilisées car elles permettent d'abaisser la température de cristallisation en fonction de la concentration du soluté, et ainsi d'accroître leur domaine de stabilité à l'état liquide. Les solutés couramment utilisés sont les alcools et les sels. Enfin, dans une installation industrielle, les variations de température du frigoporteur sont nécessairement limitées, ce qui conduit à avoir un débit élevé pour transporter une grande quantité d'énergie.

### I-1.2.2. Les fluides frigoporteurs diphasiques

Dans le cas des fluides frigoporteurs diphasiques (FFD), le refroidissement du milieu se fait principalement par chaleur latente de changement de phase dans le fluide (évaporation ou fusion) et les variations de température du fluide sont faibles. La coexistence de deux phases permet alors de transporter une plus grande quantité d'énergie par unité de volume de fluide que dans le cas des fluides monophasiques (Fournaison & Guilpart, 2000; Malek & Verney, 1991). L'utilisation de tels fluides permet d'envisager une réduction importante de la taille de l'installation et en particulier des diamètres de conduite. Les FFD sont de deux types : mélanges «liquide + vapeur» ou «liquide + solide ».

#### ▪ Les mélanges «liquide + vapeur» :

Le fluide frigoporteur avec changement de phase liquide-vapeur le plus utilisé est le CO<sub>2</sub>. Le produit ou le milieu à refroidir cède de l'énergie et permet ainsi la vaporisation du CO<sub>2</sub>

liquide. Les avantages de cette technique sont la stabilité de la température du frigoporteur et son excellent coefficient d'échange. Néanmoins, cette technique nécessite une conception particulière des circuits en raison des niveaux de pression élevés (25 bar à 10°C).

▪ **Les mélanges «liquide + solide» :**

Dans le cas des frigoporteurs diphasiques liquide-solide, auxquels on s'intéresse plus particulièrement dans ce travail, le frigoporteur est composé d'un Matériau à Changement de Phase (MCP) en phase solide, en suspension dans une phase liquide de transport. Dans le domaine de la réfrigération et de la climatisation, selon le type de MCP employé, le frigoporteur peut se présenter sous plusieurs formes (Dumas, 2002) :

- **Les microémulsions :** constituées de très fines particules de MCP obtenues par dispersion et stabilisées par des molécules tensioactives. Il s'agit généralement de microémulsions de paraffines dispersées dans l'eau et stabilisées par des surfactants anioniques ou non ioniques.
- **Les microencapsulations :** formées de MCP (souvent constitués de paraffines) dispersés dans un liquide inerte, chaque goutte étant individualisée cette fois par un enrobage plastique.
- **Les coulis de particules stabilisées :** constitués de billes millimétriques de gel organique contenant un matériau à changement de phase suspendu dans de l'eau. Le MCP est un mélange de paraffines et de polymères (Haberschill *et al.*, 2008).
- **Les coulis de glace :** formés de cristaux de glace en suspension dans une solution aqueuse. Ces cristaux sont générés sur des parois réfrigérées en dessous de la température de cristallisation de l'eau, puis raclées ou brossées pour permettre leur détachement de la paroi. Ils sont alors entraînés dans le mélange aqueux constitué d'eau et d'un agent permettant l'abaissement du point de congélation (alcool ou sel). Les coulis de glace sont d'excellents fluides secondaires d'un point de vue énergétique car la chaleur latente de fusion des particules de glace est particulièrement élevée (333 kJ.kg<sup>-1</sup>). Cette densité énergétique est beaucoup plus importante que les variations de chaleur sensible d'un fluide monophasique, soit 4,18 kJ.kg<sup>-1</sup> par degré pour de l'eau pure.
- **Les coulis d'hydrates :** constitués d'hydrates en suspension dans un liquide porteur. Les hydrates sont des solides cristallins dont la chaleur latente de fusion est comparable à celle de la glace (Fournaison *et al.*, 2004). Le mélange de ces particules d'hydrate et de l'eau liquide se comporte de manière proche de celle des coulis de glace et peut donc être transporté dans une canalisation.

Les caractéristiques attendues d'un bon fluide frigoporteur diphasique pour une application en réfrigération secondaire peuvent être rassemblées en quatre points :

- Conditions thermodynamiques : d'une part, une pression de fonctionnement basse est essentielle à la viabilité technico-économique du procédé ; d'autre part, le domaine de température de fonctionnement doit être adaptable aux différentes applications envisagées (réfrigération d'entrepôts, climatisation...)
- Conditions d'écoulement : l'écoulement doit se faire avec de faibles pertes de charge, sans risque de prise en masse ou de sédimentation et en affectant peu l'échange thermique ;

- Efficacité énergétique : cela suppose en particulier une chaleur latente de changement de phase du MCP élevée et de bonnes conditions de transfert thermique ;
- Génération des cristaux : la cristallisation du MCP ne doit pas être une étape pénalisante du procédé.

On voit que le choix du MCP aura une incidence directe sur les performances du procédé et doit donc répondre à des critères précis, qui sont détaillés dans la section suivante.

### I-1.3. Critère de choix d'un matériau à changement de phase

Pour chaque type d'utilisation, la sélection du MCP doit être un compromis entre les critères suivants (Dumas, 2002) :

- **la température de changement de phase** : c'est bien entendu le premier critère de choix, et le plus dépendant de l'utilisation visée ; dans la plupart des applications de stockage ou de transport de froid pour la conservation de denrées alimentaires ou de médicaments par exemple, le MCP devra avoir une température de fusion comprise entre 0 et quelques °C ; pour la climatisation tertiaire ou résidentielle, on choisira plutôt un MCP ayant une température de transition de l'ordre de 10 ~ 15 °C ;
- **la chaleur latente de changement de phase** : elle doit être la plus élevée possible car la densité de froid transporté et l'efficacité énergétique du procédé en dépendent directement ;
- **la stabilité** dans le temps ou au cours de cycles fusion - cristallisation ;
- **la densité** : un corps plus dense demandera un volume de stockage plus faible ; les variations de densité lors du changement d'état devront également être bien connues, en particulier pour les MCP aqueux ;
- **la surfusion** : elle devra être faible ; des additifs favorisant la nucléation peuvent être nécessaires ;
- **la tension de vapeur** : elle doit être la plus faible possible ;
- **la dangerosité du produit** : l'utilisation de certains produits est soumise à des réglementations et normalisations ;
- **la fiabilité des matériels de confinement** : par exemple, l'utilisation de produits corrosifs doit se faire dans des récipients ou tuyauteries en acier inoxydable ou en matières plastiques ou céramiques ;
- **le coût** : c'est un critère déterminant ; le choix ne sera pas le même s'il s'agit de quelques kilogrammes (cas dans des utilisations domestiques) ou de quelques tonnes (utilisations industrielles).

Le Tableau I-1 regroupe les données de température ( $T$ ) et de chaleur latente ( $\Delta H$ ) de changement de phase des MCP généralement envisagés pour la formation de FFD dans le domaine de la réfrigération et de la climatisation. On notera que les coulis de glace et d'hydrates de gaz présentent une chaleur de changement de phase supérieure à celles des autres MCP (excepté la paraffine  $C_{14}H_{30}$ ). Les hydrates sont particulièrement adaptés pour des applications en froid positif puisque leurs températures de dissociation sont comprises entre 4 °C et 17 °C.

Tableau I-1. Récapitulatif des matériaux à changement de phase envisageables pour la réfrigération secondaire et la climatisation

| Type de FFD                               | MCP  | Caractéristiques du matériau à changement de phase |                    | Référence                         |
|---|--|--|--------------------|-----------------------------------|
|   |  | T (K)  | $\Delta H$ (kJ/kg) |                                   |
| Microencapsulation<br>ou<br>Microémulsion | Isopropyl palmiate   | 284,15   | 95-100             | (Zalba <i>et al.</i> , 2003)      |
|   | acide caprique et laurique+pentadécane (90-10)   | 286,45   | 142                | (Zalba <i>et al.</i> , 2003)      |
|   | paraffine C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>   | 281,45   | 153                | (Abhat, 1983)                     |
|   | Propyl palmiate  | 283,15   | 186                | (Zalba <i>et al.</i> , 2003)      |
|   | paraffine C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>  | 279,15   | 230                | (Mehling & Cabeza, 2008)          |
| Coulis                                    | Glace  | 273,15   | 333                | (Weast <i>et al.</i> , 1987)      |
|   | Hydrate de CO <sub>2</sub>   | 277,15   | 374                | (Fournaison <i>et al.</i> , 2004) |
|   | Hydrate de TBAB<br>n*= 26/38   | 285,15/283,05                                      | 193,2/199,6        | (Oyama <i>et al.</i> , 2005)      |
|   | Hydrate de TBAB<br>n*= 26  | 284,95   | 193                | (Hayashi <i>et al.</i> , 2000)    |
|   | Hydrate de TBAB<br>wt <sub>TBAB</sub> = 20 %   | 281,15   | 220                | (Tanasawa & Takao, 2002)          |
|   | Hydrate de TBAB<br>n*= 26  | 284,95   | 193/205            | (Ogoshi & Takao, 2004)            |
|   | Hydrate de TBAB<br>n*= 26  | 284,80   | 194,58             | (Deschamps & Dalmazzone, 2009)    |
|   | Hydrate de TBACl<br>n*= 30   | 288,15   | 200,7              | (Nakayama, 1987)                  |
|   | Hydrate de TBAF<br>n*= 30  | 301,45   | 229,7              | (Nakayama, 1987)                  |
|   | Hydrate de TBAF<br>n*= 29,7/32,8   | 300,85/300,35                                      | 223,1/240,5        | (Rodionova <i>et al.</i> , 2008)  |
|   | Hydrate de TBAB+CO <sub>2</sub><br>wt <sub>TBAB</sub> = 40 %, P <sub>CO2</sub> =2,25 MPa | 288,60   | 237,48             | (Deschamps & Dalmazzone, 2009)    |
|   | Hydrate de TBAB+CO <sub>2</sub><br>wt <sub>TBAB</sub> = 9 %, P <sub>CO2</sub> =2 MPa     | 287,60   | 313,2              | (Lin <i>et al.</i> , 2008)        |
|   | Hydrate de THF+CO <sub>2</sub><br>wt <sub>THF</sub> = 19 %, P <sub>CO2</sub> =2,01MPa    | 290,95   | 303,84             | (Martinez <i>et al.</i> , 2008)   |

Plusieurs recherches ont confirmé l'intérêt des coulis de glace (Ben lakhdar, 1998; Fournaison & Guilpart, 2000) et plus récemment des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> (Fournaison *et al.*, 2004; Marinhas, 2006) comme FFD dans des boucles de réfrigération secondaires, tout en pointant leurs limites. Les premiers, totalement neutres pour l'environnement et permettant le transport d'une densité volumique de froid élevée, sont déjà utilisés dans le domaine de la réfrigération en grande distribution. Leur mode de production reste cependant un frein technologique, les cristaux de glace étant générés par des équipements mécaniques coûteux, consommateurs d'énergie et qui limitent l'efficacité énergétique du procédé. Les seconds, très efficaces grâce à une enthalpie de fusion qui est la plus importante de tous les MCP connus, peuvent être produits de façon non mécanique, par injection de gaz dans la solution refroidie. Cependant, la pression requise pour former les hydrates de CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse, nettement supérieure à 10 bar, reste un frein pour le développement de cette technologie. L'adjonction à la solution d'additifs destinés à abaisser la pression de formation des hydrates, tels que le tétrahydrofurane (THF) ou les sels de tétra-n-butylammonium, notamment le fluorure (TBAF), le chlorure (TBACl) ou le bromure (TBAB), permet de pallier cette difficulté.

Tout comme le THF, dont l'utilisation industrielle est problématique en raison des risques qu'il présente, les sels d'ammonium quaternaires forment des hydrates à pression atmosphérique sans nécessiter d'adjonction de gaz, ce qui permet de s'affranchir du problème de la pression. Le stockage de froid sous forme de coulis d'hydrates de sels est une technique très étudiée au Japon, où un procédé industriel utilisant des coulis d'hydrates de TBAB comme FFD pour des applications de climatisation a déjà été développé (Tanasawa & Takao, 2002) et commercialisé par la société (JFE) Engineering Corporation. En France, un prototype de climatisation utilisant également un coulis d'hydrates de TBAB a été développé par la suite à l'École des Mines de Saint-Etienne (Darbouret, 2005). Toutefois, la formation des coulis d'hydrates de sels nécessite, comme pour les coulis de glace, un procédé mécanique.

La faculté de ces additifs à former en présence de gaz des hydrates mixtes, tels que l'hydrate de TBAB + CO<sub>2</sub> qui présente une enthalpie de changement de phase plus importante que celle de l'hydrate simple de TBAB (Deschamps & Dalmazzone, 2009; Lin *et al.*, 2008), offre une voie nouvelle prometteuse. D'une part, ces hydrates mixtes pourraient être générés par voie non mécanique à l'image des hydrates de CO<sub>2</sub>. D'autre part, contrairement à ce dernier, ils se forment sous des pressions faibles (< 0,5 MPa). Enfin, chimiquement stables, non volatils et non inflammables, les additifs de la famille du TBAB présentent des risques bien moindres que le THF ou d'autres promoteurs d'hydrates hydrocarbonés.

Nous présentons dans ce qui suit les différentes structures connues d'hydrates clathrates et semi-clathrates et leurs propriétés les plus importantes en relation avec ce travail.

## I-2. Structures et propriétés thermodynamiques des hydrates

On présente dans la première partie de cette section les hydrates clathrates de façon générale puis on porte une attention particulière à la présentation des hydrates semi-clathrates, objet de notre étude. Dans la suite du document, on désignera par le terme hydrate aussi bien les clathrates que les semi-clathrates.

### I-2.1. Les clathrates de gaz

Les hydrates clathrates (du grec Klathron, "fermeture, clos") de gaz sont des structures composées de molécules d'eau, dites molécules hôtes, liées entre elles par des liaisons hydrogènes et formant des cages où sont emprisonnées des molécules de gaz, dites molécules invitées. Ces molécules d'insertion stabilisent la structure par les interactions de type Van Der Waals qu'elles forment avec le réseau aqueux.

Le domaine de stabilité thermodynamique des hydrates de gaz est limité en pression et en température par la courbe d'équilibre hydrate-liquide-vapeur. Ainsi, on n'observe les hydrates de gaz qu'à basse température et pression élevée. Par ailleurs, la stabilité des hydrates peut être réduite par la présence dans la phase aqueuse de composés que l'on appelle inhibiteurs thermodynamiques, qui peuvent être des électrolytes ou des composés formant des liaisons hydrogènes tels que les alcools.

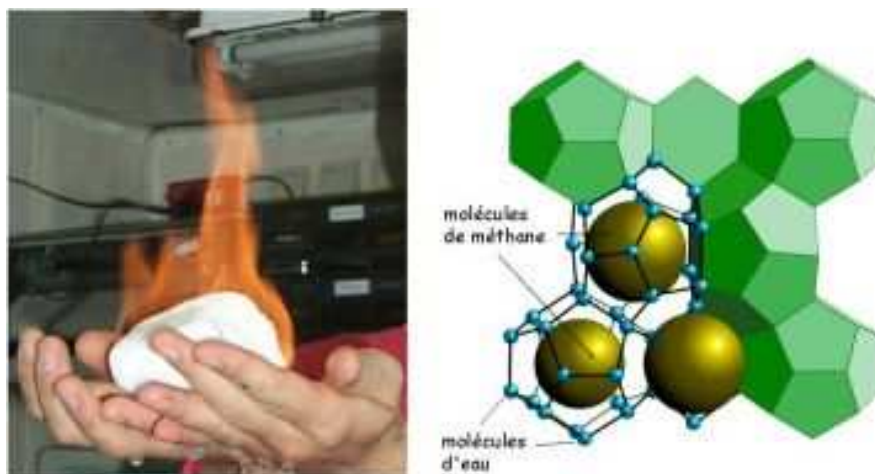


Figure I.2. Hydrate de méthane (Marum, 2004)

#### I-2.1.1. Les trois structures de clathrates de gaz

Pour les hydrates formés à partir des constituants du gaz naturel, historiquement les plus étudiés, on distingue trois structures cristallines différentes : deux structures cubiques notées sI et sII et une structure hexagonale notée sH. Ces variétés se différencient par la géométrie, la taille et le nombre de cages contenues dans une maille élémentaire. Cinq motifs polyédriques de base s'assemblent pour constituer ces différentes structures (Figure I.3) :

*Petite cavité :*

- La cavité de type  $5^{12}$  composée de 12 faces pentagonales, c'est la cavité commune aux trois structures.

*Cavité intermédiaire :*

- La cavité de type  $4^35^66^3$  composée de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales; elle ne se rencontre que dans la structure H.

*Grande cavité :*

- La cavité de type  $5^{12}6^2$  composée de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales (sI).
- La cavité de type  $5^{12}6^4$  composée de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales (sII).
- La cavité de type  $5^{12}6^8$  composée de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales (sH).

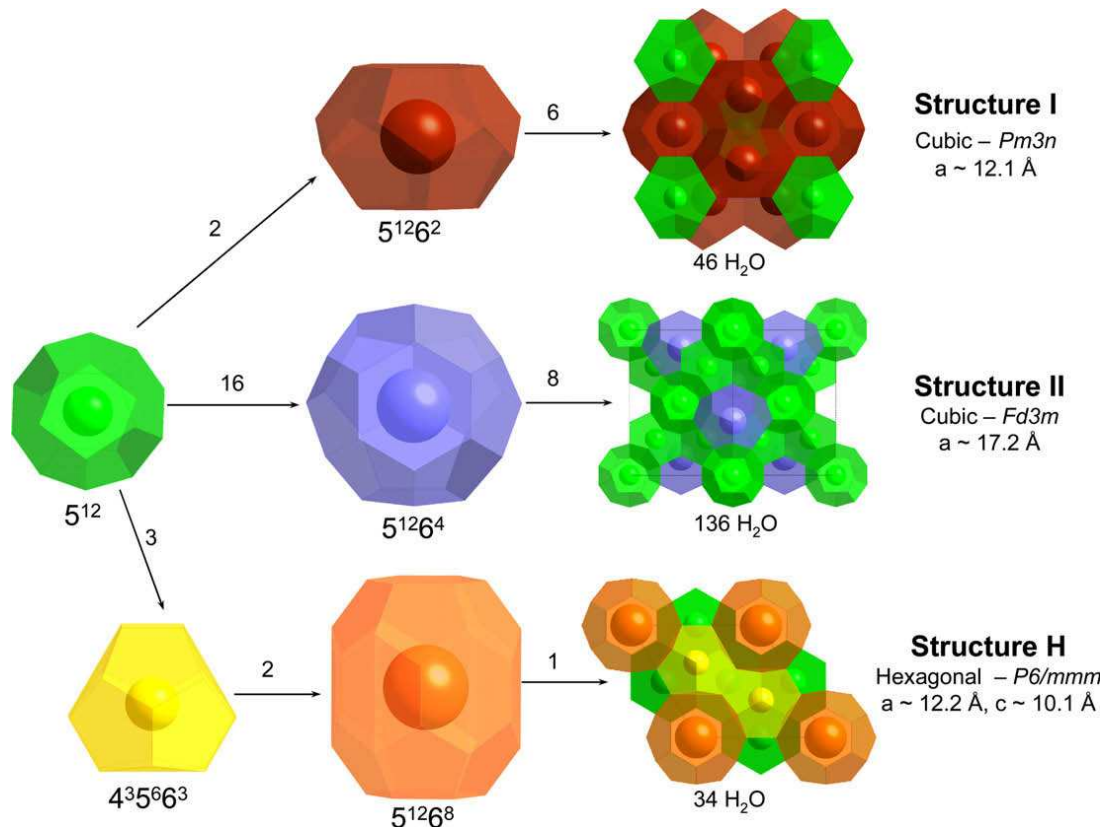


Figure I.3. Géométrie et arrangement des différentes cavités (Strobel et al., 2009)

### I-2.1.2. Les critères de formation des différentes structures

Le type de la structure cristalline de l'hydrate est déterminé d'une part par la taille de la molécule de gaz qui détermine sa capacité ou non à demeurer à l'intérieur de la cavité et d'autre part par la forme de cette molécule d'insertion qui lui permet ou non de s'ajuster à la forme de la cavité. La structure I est formée par de petites molécules comme le méthane, l'éthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. La structure II est formée par des molécules de taille plus importante comme le propane et l'isobutane. Ces deux types de structures d'hydrates peuvent se former par l'occupation de la petite ou de la grande cavité, ou bien des deux, et par un même type de molécule de gaz ou par deux types différents.



En revanche l'hydrate de structure H nécessite obligatoirement deux molécules différentes, une molécule relativement large comme le méthylcyclohexane ou le néohexane pour occuper les grandes cavités, assistée par des petites molécules comme le méthane ou le sulfure d'hydrogène (McMullan & Jeffrey, 1959; Ripmeester & Ratcliffe, 1990) pour occuper les petites et les moyennes cavités. Sloan (1998) a décrit ces trois structures et a représenté sous forme d'une échelle de taille les composés formant des hydrates et les structures qui leur sont associées (Figure I.4).

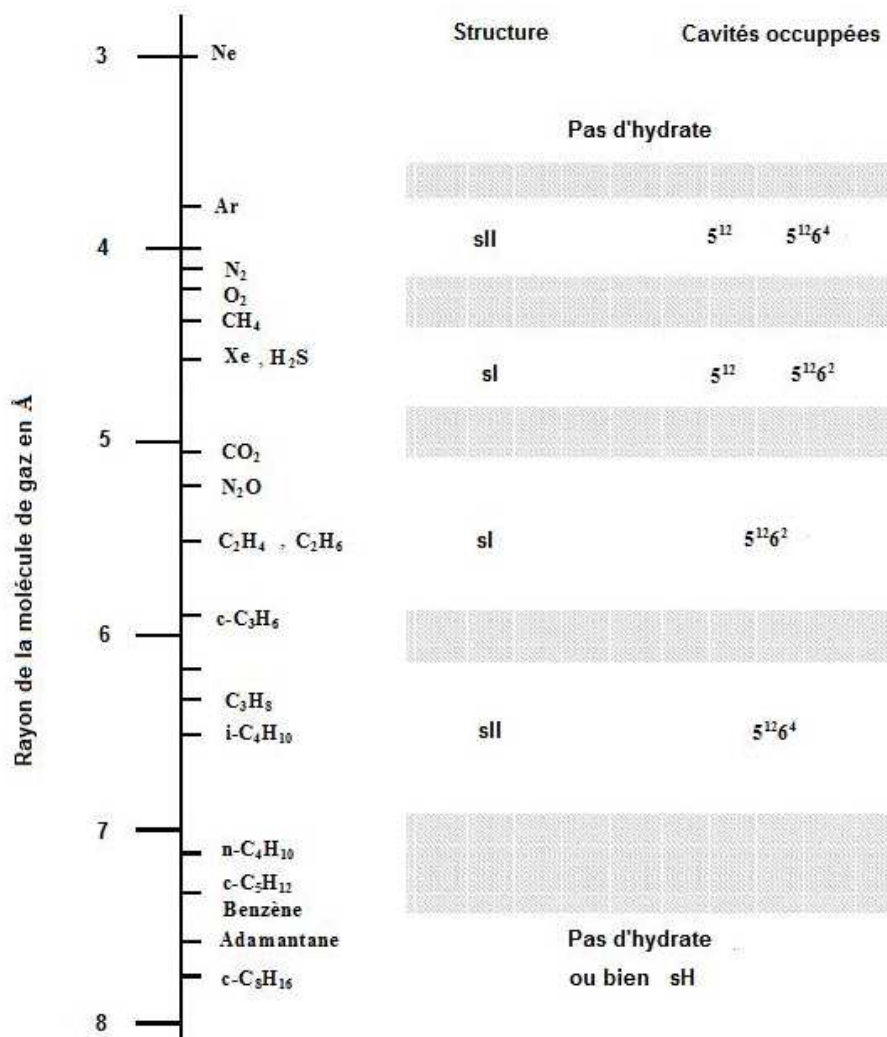


Figure I.4. Taille des molécules de gaz et structure de l'hydrate correspondant (Sloan, 1998)

Il faut toutefois souligner que la nature de la structure cristalline dépend aussi des conditions thermodynamiques de température et de pression. Enfin, certaines molécules très petites comme l'hydrogène, l'argon ou l'azote forment à très haute pression une structure sII dans laquelle la grande cavité est occupée par des clusters de 2 à 4 molécules de gaz (Mao *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2004).

### I-2.1.3. Le nombre d'hydratation

On représente généralement la composition d'un hydrate rapportée à une molécule invitée M, par une formule brute du type  $M.nH_2O$ , ou, dans le cas d'un mélange de gaz  $M_1, M_2, \dots, M_n$  :  $(x_1M_1 + x_2M_2 + \dots + x_nM_n).nH_2O$ , avec  $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ . Connaître la structure exacte d'un hydrate de gaz permet de déterminer son nombre d'hydratation qui est le nombre moyen de moles d'eau par moles de gaz :

$$n^* = \frac{\text{moles d'eau}}{\text{moles de gaz}} \quad (\text{I-1})$$

Le ratio entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de cavités de la maille élémentaire donne une limite inférieure au nombre d'hydratation  $n$ , correspondant au cas idéal où toutes les cavités seraient occupées. En fait, le taux d'occupation des cavités, et donc le nombre d'hydratation, varie avec la pression, la température et la nature des molécules invitées. Pour un hydrate de structure I, le méthane par exemple pourrait occuper les 8 cavités (2 petites et 6 grandes) de la structure sI. Avec 46 molécules d'eau par maille élémentaire, le nombre d'hydratation  $n$  sera au minimum égal à  $46/8$  soit 5,75. Dans la réalité, il varie selon les cas entre 5,8 et 7. Pour un hydrate de structure II, le nombre d'hydratation  $n$  vaudra au minimum  $136/24$  soit 5,67, et  $34/6$  soit 5,67 pour la structure H. Les hydrates sont donc des composés non stœchiométriques et le taux de remplissage des cavités détermine un nombre d'hydratation réel, qui est supérieur au nombre idéal.

Certains hydrates, comme ceux que forment le tétrahydrofurane ou le trichlorofluorométhane, ont un taux de remplissage très proche de 100 % et peuvent être considérés comme stœchiométriques. Pour ces hydrates, dits « modèles » car ils sont stables à pression atmosphérique et ont été substitués aux hydrates de gaz dans de nombreuses études expérimentales (Dalmazzone *et al.*, 2002b; Fouconnier, 2002; Fouconnier *et al.*, 2006; Fouconnier *et al.*, 2002; Jakobsen *et al.*, 1996; Koh *et al.*, 1996; Koh *et al.*, 2001), les molécules hôtes occupent les 8 grandes cavités de la maille élémentaire de la structure sII, tandis que les petites cavités restent vides. La formule stœchiométrique est alors :  $THF.17H_2O$ , ou  $CCl_3F.17H_2O$ .

### I-2.1.4. Limites de l'utilisation des coulis d'hydrates de gaz comme FFD

Rappelons que l'utilisation d'un frigoporteur diphasique pour la réfrigération secondaire requiert des conditions d'équilibre adaptées. Pour être valorisable comme MCP, un hydrate de gaz devra notamment présenter une pression de formation relativement faible. L'hydrate de  $CO_2$ , seul gaz envisageable en pratique, nécessite des pressions comprises entre 1 et 3 MPa pour être stable dans la gamme de températures visée, ce qui rend son utilisation contraignante.

On peut pallier ce problème par ajout d'un additif qui permet de former des hydrates mixtes de gaz + additif à des pressions plus basses que les hydrates simples de gaz correspondants. Plusieurs travaux ont été publiés sur cet effet de stabilisation, comme ceux de Seo (2001) appliqués à la séparation du  $CO_2$  du gaz de combustion des centrales énergétiques (hydrate  $N_2 + CO_2$ ) ou ceux de Hashimoto *et al.* (2007) pour le stockage d'hydrogène. Delahaye *et al.*

(2006) ont montré que l'ajout de THF permet de réduire la pression de formation de l'hydrate de CO<sub>2</sub>, ce qui se traduit sur le diagramme d'équilibre ( $P$ - $T$ ) par un déplacement de la ligne d'équilibre thermodynamique liquide-hydrate-vapeur (L-H-V). Comme on peut l'observer sur la Figure I.5, à 280 K, un hydrate se forme sous une pression de 0,24 MPa pour un mélange eau-THF (10,97 % mas.)-CO<sub>2</sub>, alors qu'à la même température l'hydrate de CO<sub>2</sub> apparaît à 2,89 MPa, ce qui correspond à une diminution de pression de 91,9 %.

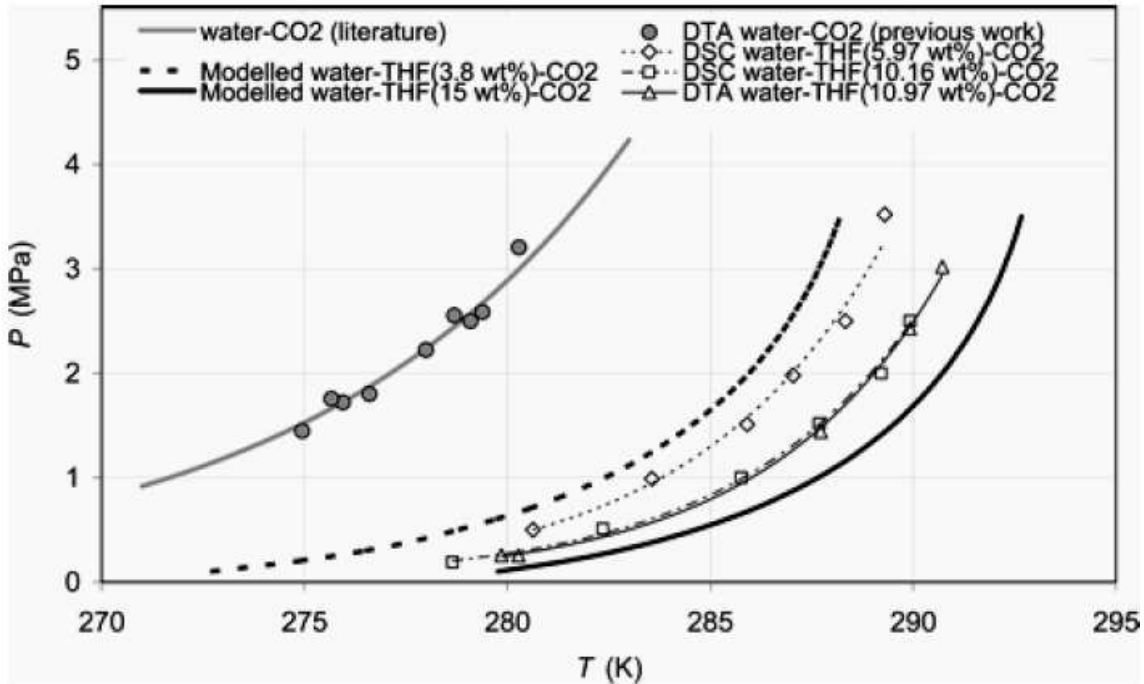


Figure I.5. Point d'équilibre L-H-V pour les systèmes eau-CO<sub>2</sub> et eau-CO<sub>2</sub>-THF (Delahaye *et al.*, 2006)

Le THF est intéressant en tant qu'additif en raison de l'enthalpie de changement de phase élevée et des pressions d'équilibre basses de l'hydrate mixte formé (Delahaye *et al.*, 2006). Cependant, sa nocivité, son inflammabilité ainsi que sa sensibilité vis-à-vis de l'oxydation limitent son application à des procédés capables de garantir une stricte étanchéité. C'est pourquoi les recherches s'orientent désormais vers des additifs présentant moins de risques en raison de leur stabilité chimique et de leur faible volatilité.

De récentes études ont montré l'existence d'autres additifs pouvant abaisser les pressions d'équilibre de l'hydrate de CO<sub>2</sub>. Lin *et al.* (2008) ont montré que l'ajout de bromure de tétrabutylammonium (TBAB) permet d'abaisser les pressions de formation de l'hydrate de CO<sub>2</sub> d'approximativement 74 et 87 % à des températures de 10 °C et 6 °C respectivement. Le TBAB appartient à la famille des sels quaternaires capables de former des hydrates semi-clathrates à pression atmosphérique. Les caractéristiques des hydrates semi-clathrates sont décrites dans la section qui suit.

## I-2.2. Les semi-clathrates salins

### I-2.2.1. Structure des semi-clathrates de sels

Fowler (1940) a été le premier à identifier une famille d'hydrates qui se forment à partir de sels alkyl-onium ( $R_4A^+X^-$  avec  $R =$  méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, iso-amyle...,  $A = N$  ou  $P$  et  $X = F, Cl, Br, OH, NO_3$  ou d'autres anions). Plus récemment, McMullan et Geffrey (1959), Dyadin et Udachin (1984) puis Shimada *et al.* (2003) ont décrit leur comportement de phases et leur structure. Ces hydrates se distinguent des clathrates connus jusqu'alors (sI, sII et sH) par le fait que les molécules invitées ne sont pas seulement insérées dans les cages de la structure, mais participent à la structure elle-même. Cette structure a pour cette raison été dénommée « semi-clathrate ». La Figure I.6 montre la structure d'un hydrate de TBAB. L'anion  $Br^-$  est inséré dans l'édifice aqueux selon un schéma d'inclusion hydrophile et prend la place d'une molécule d'eau. Le cation  $TBA^+$  est situé à l'intersection de quatre grandes cavités (deux cages  $5^{12}6^2$  et deux cages  $5^{12}6^3$ ) qui accueillent les quatre groupements butyles selon le schéma d'inclusion hydrophobe commun à tous les clathrates.

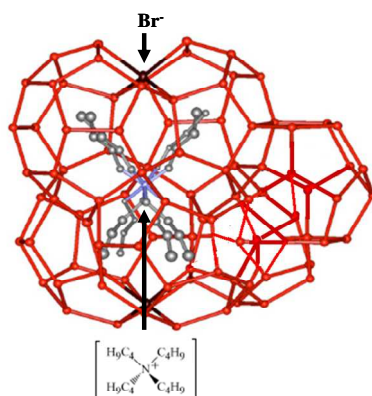


Figure I.6. Structure d'un hydrate de bromure de tétra-n-butylammonium (Shimada *et al.*, 2003)

Contrairement aux hydrates de gaz, les hydrates de sels quaternaires sont stables à pression atmosphérique, ce qui en fait potentiellement de bons MCP pour le stockage et le transport du froid, en substitution à la glace notamment. Fukushima *et al.* (1999) ont été les premiers à proposer l'utilisation de l'hydrate de TBAB pour des applications de réfrigération. De nombreuses études ont été menées par la suite sur les propriétés thermophysiques et rhéologiques des coulis d'hydrates de TBAB (Darbouret, 2005; Hayashi *et al.*, 2000; Lipkowski *et al.*, 2002; Ogoshi & Takao, 2004; Oyama *et al.*, 2005; Takao *et al.*, 2002; Tanasawa & Takao, 2002; Wenji *et al.*, 2009). Si le TBAB est l'additif promoteur de semi-clathrate le plus étudié, les hydrates de TBAF (fluorure) et de TBACl (chlorure) ont fait l'objet de travaux similaires (Dyadin & Udachin, 1984; Nakayama, 1987). Une revue a récemment repris l'ensemble des travaux effectués sur les propriétés des coulis d'hydrates de TBAB, TBACl et de TBAF (Zhang *et al.*, 2010).

On connaît aujourd'hui un grand nombre de sels d'ammonium quaternaires ainsi que quelques sels de phosphonium capables de former des semi-clathrates. Le Tableau I-2 regroupe l'ensemble des semi-clathrates répertoriés lors de notre recherche bibliographique. Les données mentionnées sont tirées des travaux de Fowler (1940), McMullan et Geffrey (1959) et Dyadin et Udachin (1984).

Tableau I-2. Semi-clathrates de sels quaternaires (Dyadin & Udachin, 1984; Fowler *et al.*, 1940; McMullan & Jeffrey, 1959)

| <i>Hydrate</i>   | <i>Point de fusion (°C)</i> | <i>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Paramètre de cellule (Å)</i> |          |          |
|--|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------|----------|
|  |                             |                                   | <i>a</i>                        | <i>b</i> | <i>c</i> |
| iAm <sub>4</sub> NF . 27 H <sub>2</sub> O  | 34,6                        | 1,079                             | 16,89                           |          | 17,11    |
| iAm <sub>3</sub> BuNF . 32 H <sub>2</sub> O  | 29,5                        | 1,054                             | 23,63                           |          | 12,4     |
| iAm <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub> NF . 32 H <sub>2</sub> O                            | 30                          | 1,054                             | 23,54                           |          | 12,38    |
| iAm <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub> NF . 38 H <sub>2</sub> O                            | 29,9                        | 1,030                             | 21,12                           | 12,8     | 12,29    |
| iAmBu <sub>3</sub> NF . 32 H <sub>2</sub>  | 29,9                        | 1,044                             | 23,71                           |          |          |
| Bu <sub>4</sub> NF . 28 H <sub>2</sub> O   | 27,4                        | 1,057                             | 24,42                           |          |          |
| iAm <sub>4</sub> NCl . 38 H <sub>2</sub> O   | 29,8                        | 1,021                             | 11,98                           | 21,48    | 12,83    |
| Bu <sub>4</sub> NCl . 30 H <sub>2</sub> O  | 15,1                        | 1,034                             | 24,6                            |          | 12       |
| Bu <sub>4</sub> NBr . 24 H <sub>2</sub> O  | 12,4                        | 1,097                             | 28,5                            | 16,9     | 16,5     |
| Bu <sub>4</sub> NBr . 32 H <sub>2</sub> O  | 12,5                        | 1,080                             | 33,4                            |          | 12,7     |
| Bu <sub>4</sub> NOH . 28 H <sub>2</sub> O  | 27,4                        | 1,063                             | 24,6                            |          |          |
| Bu <sub>4</sub> NNO <sub>3</sub> . 26 H <sub>2</sub> O                               | 5,4                         | 1,051                             | 23,3                            |          | 12,5     |
| Bu <sub>4</sub> NCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> . 30,7 H <sub>2</sub> O             | 15,1                        | 1,040                             | 23,62                           |          | 12,38    |
| Bu <sub>4</sub> NHCO <sub>3</sub> . 33 H <sub>2</sub> O                              | 17,8                        | 1,038                             | 23,77                           |          | 12,46    |
| [Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 67 H <sub>2</sub> O | 16,8                        | 1,043                             | 23,63                           |          | 12,31    |
| [Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . 64 H <sub>2</sub> O              | 17,2                        | 1,059                             | 23,55                           |          | 12,34    |
| [Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . 68 H <sub>2</sub> O              | 13,6                        | 1,059                             | 23,68                           |          | 12,40    |
| [Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . 60 H <sub>2</sub> O               | 15,1                        | 1,131                             | 23,52                           |          | 12,37    |
| [iAm <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . 78,2H <sub>2</sub> O            | 21,6                        | 1,047                             | 12,18                           | 21,53    | 12,67    |
| [iAm <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . 80,7 H <sub>2</sub> O            | 22,4                        | 1,109                             | 12,06                           | 21,39    | 12,7     |
| Bu <sub>3</sub> PO . 34 H <sub>2</sub> O   | 7,1                         | 0,968                             | 23,5                            | 19,9     | 12,1     |
| Bu <sub>4</sub> PBr . 32 H <sub>2</sub> O  | 8,9                         | ----                              | ----                            | ----     | ----     |
| iAm <sub>4</sub> PBr . 32 H <sub>2</sub> O   | 30                          | 1,069                             | 15,4                            |          | 12       |

Comme le montre ce tableau, les hydrates semi-clathrates se forment, dans la plupart des cas, à partir de sels d'ammonium ou de phosphonium constitués par des groupements iso-amyles ou n-butyles. Les données connues concernant le comportement de phases de ces composés nous seront utiles pour établir une sélection d'additifs en lien avec l'application qui nous intéresse.

### I-2.2.2. Les propriétés thermodynamiques des hydrates semi-clathrates

#### a- Diagrammes de phases et données d'équilibre

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

- Par les diagrammes de phase ( $T, P$ ). C'est la présentation des conditions thermodynamiques d'équilibre des hydrates pour une concentration donnée en molécule hôte. Cette représentation est usuelle pour les hydrates de gaz (cf. Figure I.5).
- Par les diagrammes de phase à pression constante ( $x, T$ ) ou (% mas.,  $T$ ). Cette représentation est plus courante pour les hydrates simples de sels (en absence de gaz).

La Figure I.7 montre les diagrammes (% mas.,  $T$ ) des hydrates de TBAB, TBACl et TBAF (Zalba *et al.*, 2003).

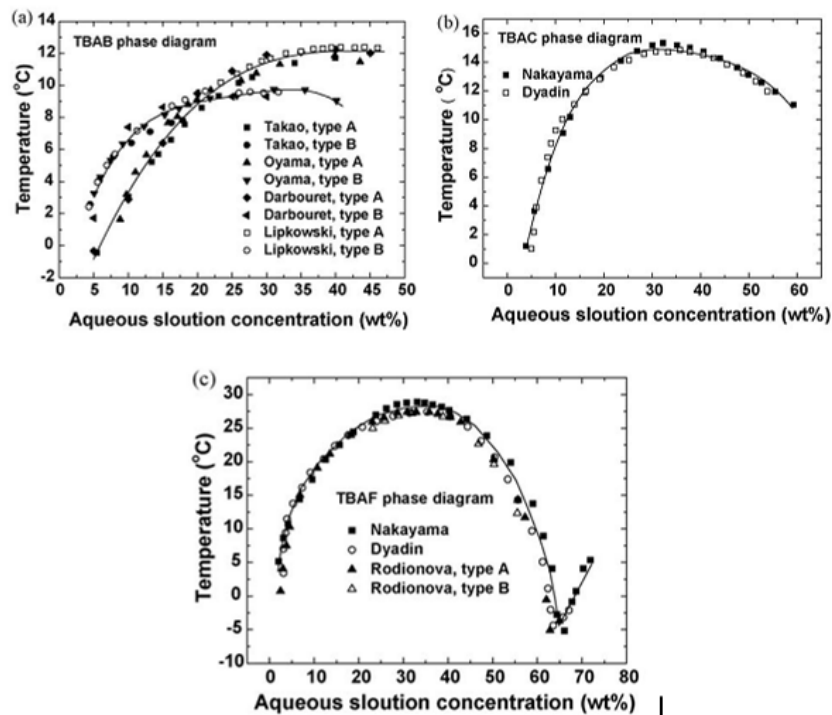


Figure I.7. Diagrammes de phase des hydrates de TBAB (haut gauche), de TBACl (haut droite) et de TBAF (bas) (Zalba *et al.*, 2003)

Sur ces diagrammes, chaque point représente la limite de stabilité en température de l'hydrate dans un système de composition globale donnée. Ces points définissent une courbe de liquidus, qui délimite le domaine d'existence de l'hydrate (sous la courbe) et le domaine monophasique liquide (au-dessus). Les hydrates salins sont des composés stoechiométrique

dont la composition correspond au maximum de la courbe de liquidus (dans le cas d'une fusion congruente). De part et d'autre de cette composition s'étend le domaine diphasique liquide + solide. Ces diagrammes sont notamment utiles pour déterminer la fraction en solide d'équilibre d'un mélange diphasique de composition globale donnée à une température donnée. Cette information est nécessaire à la caractérisation des propriétés d'écoulement des coulis étant donné que le comportement rhéologique des suspensions dépend de la teneur en particules solides.

**b- Effet de l'anion et du cation des sels quaternaires**

La stabilité thermodynamique des semi-clathrates dépend, d'une part, de la complémentarité spatiale entre la molécule invitée et la géométrie des cavités de la structure hôte et, d'autre part, de l'interaction hydrophile entre l'anion et les molécules d'eau (Dyadin *et al.*, 2003). Nous reportons dans ce qui suit l'analyse de Aladko et Dyadin (2003) sur l'effet de l'anion et du cation sur la stabilité des semi-clathrates.

L'effet de l'inclusion hydrophobe sur les conditions de formation des semi-clathrates a été décrit pour une série de systèmes binaires  $(i-Am)_{4-k}(n-Bu)_kN^+X^-H_2O$  (où  $k = 0,1,2,3,4$  et  $X = F$  et  $Br$ ). La Figure I.8 montre les diagrammes de phases ( $x-T$ ) de chacun des dix binaires. Dans cette série, la taille de la partie hydrophobe de la molécule invitée varie en partant du cation le plus grand ( $i-Am_4N^+$ ) jusqu'au plus petit ( $n-Bu_4N^+$ ) par substitution successive de groupements iso-amyles par des groupements butyles. Ceci illustre l'effet qualitatif et quantitatif de cette substitution sur la formation des hydrates.

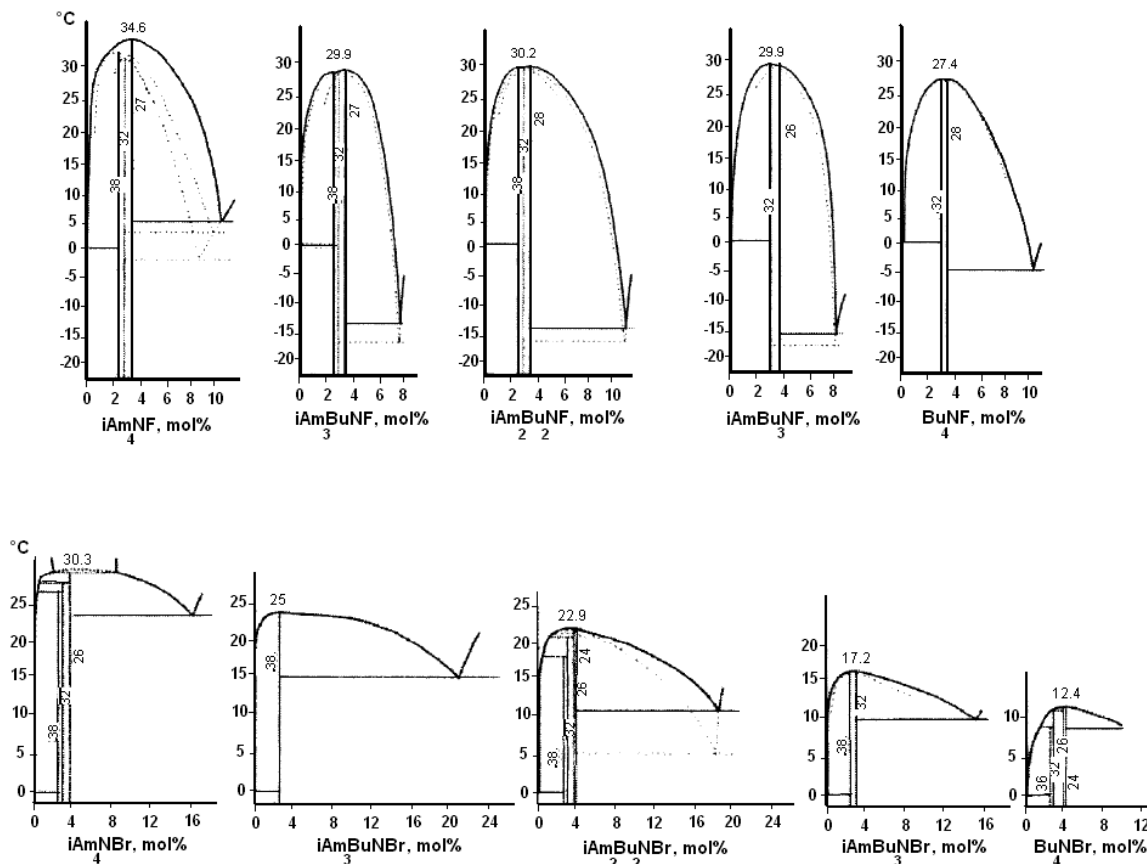


Figure I.8. Diagrammes de phase des systèmes  $iAm_kBu_{4-k}NF-H_2O$  et  $iAm_kBu_{4-k}NBr-H_2O$  (Aladko *et al.*, 2003)

Dans les deux séries, les hydrates qui se forment à partir des sels de tétraisoamylammonium ont la température de fusion la plus élevée. Ceci est attribué au fait que la taille et la forme du groupement isoamyle a une meilleure complémentarité avec la taille et la forme des cavités polyédriques, comme illustré sur la Figure I.9. Pour la série des bromures, les températures de fusion diminuent linéairement de 4 à 5 °C en moyenne avec l'augmentation successive du nombre de groupements butyles, ce qui n'est pas le cas pour la série des fluorures. Aladko et Dyadin (2003) expliquent cela par le fait que l'inclusion des ions bromures provoque une distorsion de l'édifice aqueux et donc un élargissement des cavités polyédriques. Ainsi, l'insertion du groupement isoamyle dans les cavités serait plus facile avec la série des bromures qu'avec celle des fluorures.

A partir de la Figure I.8, on voit également que le remplacement des groupements isoamyles par des butyles n'influence pas seulement la stabilité de l'hydrate mais aussi sa composition et sa structure. Ainsi, l'hydrate le plus stable pour la série des fluorures est celui dont le nombre d'hydratation est de 26-28 et l'hydrate le plus stable pour la série des bromures est celui dont le nombre d'hydratation est de 24-26.

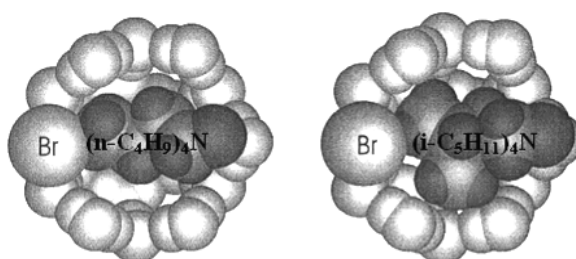


Figure I.9. Localisation des radicaux butyle et isoamyle dans la cavité de l'hydrate (Aladko *et al.*, 2003)

De la même manière, l'effet de l'inclusion hydrophile a été étudié sur les deux séries de binaires  $i\text{-Am}_4\text{N}^+\text{X}^- - \text{H}_2\text{O}$  et  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{X}^- - \text{H}_2\text{O}$  où X représente la série des halogènes, du fluor à l'iode. Les résultats sont représentés sur la Figure I.10.

On observe comme précédemment que tous les hydrates formés avec des substituants isoamyles fondent à des températures plus élevées que ceux formés avec des substituants butyles. La différence de point de fusion entre ces deux séries va de 4 à 18 °C pour le même anion. Cela confirme la meilleure stabilisation des cavités de la structure par le groupement isoamyle.



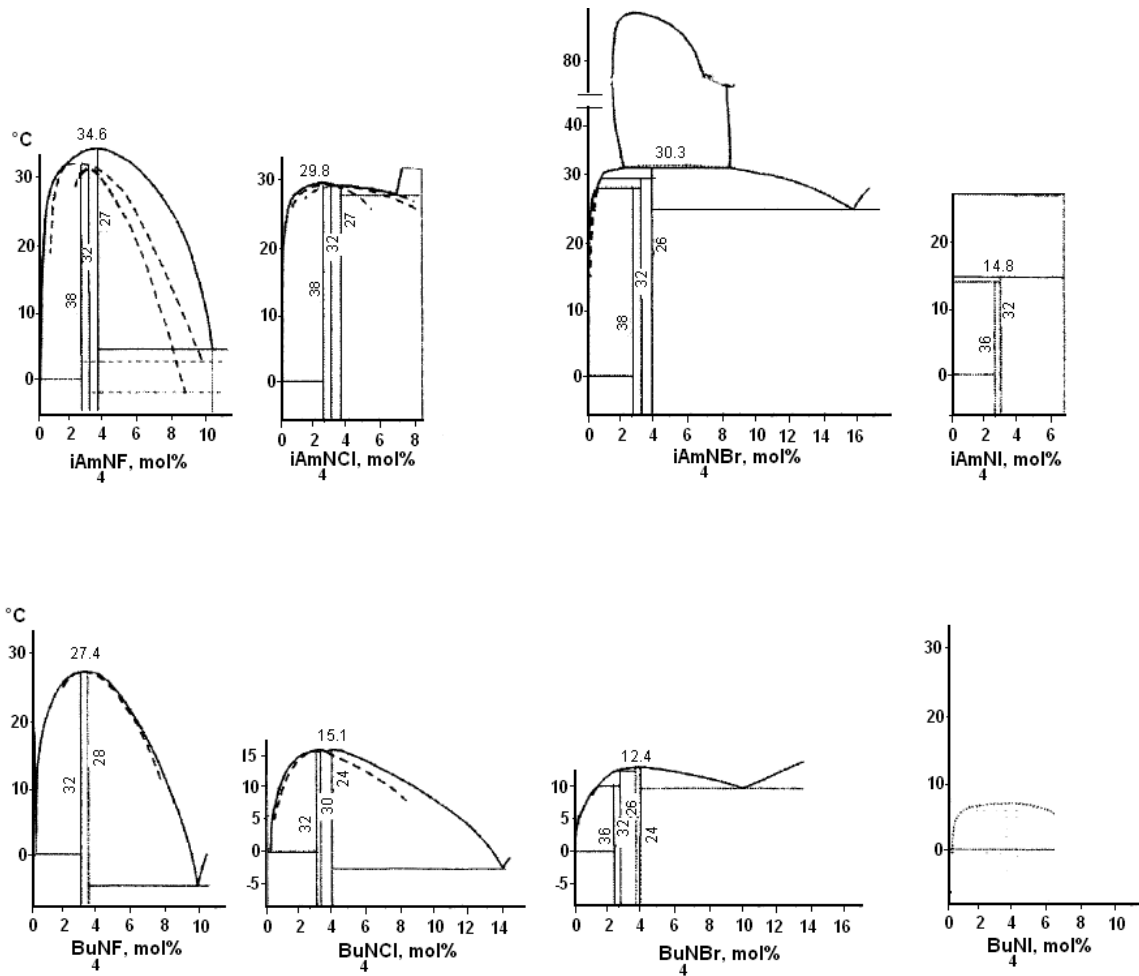


Figure I.10. Diagramme de phase des systèmes  $iAm_4NX-H_2O$  et  $Bu_4NX-H_2O$  (Aladko *et al.*, 2003)

La Figure I.11 montre que, dans la série des tétra-n-butylammonium, la température de dissociation des hydrates formés diminue significativement du fluorure au bromure, tandis que pour l'iodure il n'y a pas de formation d'hydrate à la pression atmosphérique. Les auteurs expliquent cette observation par le fait que la différence, en taille et en capacité à former une liaison hydrogène, entre l'ion fluorure et la molécule d'eau est la plus faible, tandis que pour l'ion chlorure, ou encore pour l'ion bromure, cette différence est plus importante. A titre d'exemple, la longueur d'une liaison H est de 3,1 Å et 3,4 Å respectivement pour  $Cl^-$  et  $Br^-$  contre 2,8 Å pour une molécule d'eau. Les anions  $Cl^-$  et  $Br^-$  provoquent donc d'importantes déformations de l'édifice aqueux et les hydrates formés sont moins stables et fondent à des températures plus faibles.

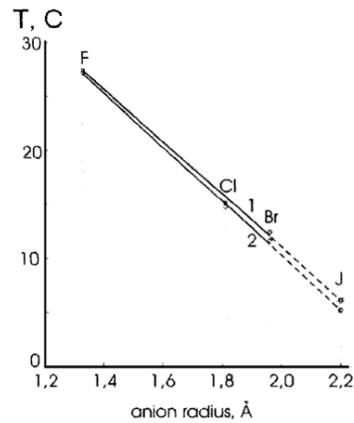


Figure I.11. Evolution de la température de fusion des hydrates pour la série des tétra-n-butylammoniums en fonction du rayon de l'anion (Aladko *et al.*, 2003)

Pour la série des tétraisoamylammoniums Figure I.12, l'effet de l'anion sur la stabilité de l'hydrate est moins important. La température de dissociation décroît faiblement du fluorure au chlorure. A partir du bromure, l'effet est inversé et la stabilité des composés augmente. En extrapolant la tendance en fonction du rayon anionique, l'hydrate d'iodure de tétraisoamylammonium aurait le même point de fusion que celui formé par le fluorure. Deux facteurs gouvernent probablement cette situation :

- Une réduction des propriétés hydrophiles en passant du fluorure à l'iodure induit la diminution de la température de fusion de l'hydrate correspondant.
- Une déformation accrue de l'édifice aqueux suite à l'augmentation de la taille de l'anion entraîne un élargissement des cavités et un positionnement plus favorable des groupements isoamyles.

Ces deux effets couplés se compensent en partie, ce qui explique le comportement irrégulier observé.

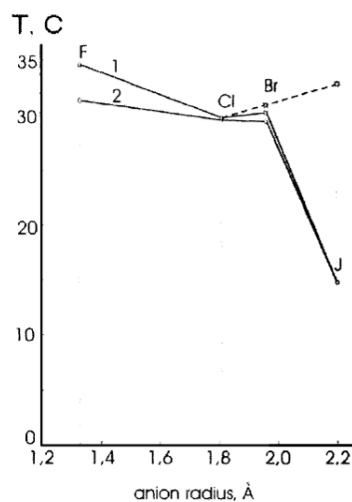


Figure I.12. Evolution de la température de fusion des hydrates pour la série des tétraisoamylammoniums en fonction du rayon de l'anion (Aladko *et al.*, 2003)

### c- Effet de la pression

Dyadin a décrit la stabilisation de phases non congruentes sous l'effet de la pression pour un hydrate semi-clathrate de hexyldipropylphosphine oxyde (Dyadin & Udachin, 1984). Les diagrammes ( $x-T$ ) du binaire HexPr<sub>2</sub>PO-H<sub>2</sub>O entre la pression atmosphérique et 2450 bar sont reportés sur la Figure I.13. A pression atmosphérique, aucun hydrate ne se forme jusqu'à 80 % en masse de sel. Sous 400 bar, un hydrate à fusion non congruente (-18 °C) apparaît vers 35 % en masse. Cet hydrate est fortement stabilisé avec l'augmentation de la pression et son point de fusion atteint - 9 °C sous 500 bar. On notera également l'abaissement des températures de fusion de la glace sous l'effet de la pression (comme observé lors de la fusion de glace à la base des glaciers). A partir de 700 bar, l'hydrate est à fusion congruente et sa température de fusion croît régulièrement avec la pression pour atteindre 6,7 °C sous 2450 bar.

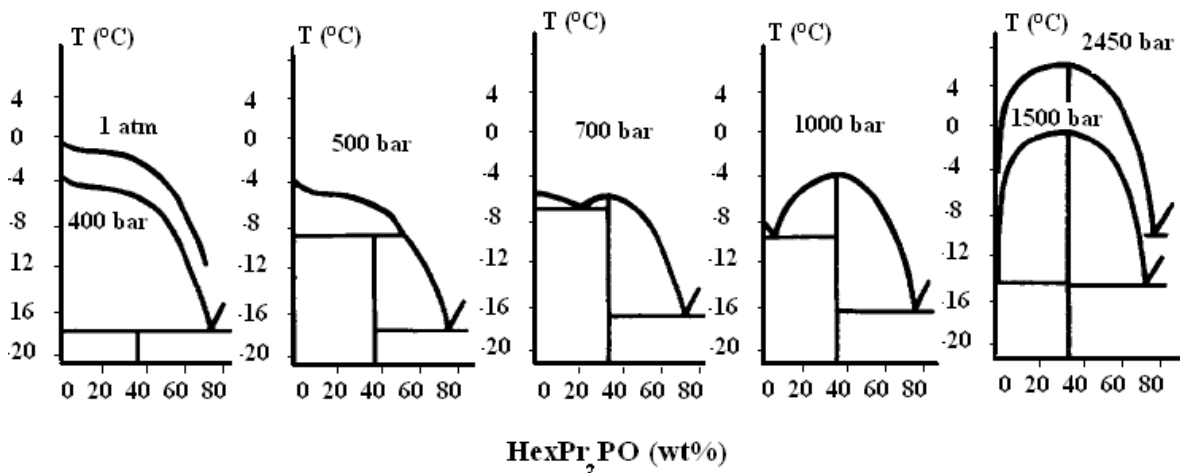


Figure I.13. Effet de la pression sur la formation de l'hydrate pour le système HexPr<sub>2</sub>PO-H<sub>2</sub>O (Dyadin & Udachin, 1984)

Ces observations s'expliquent par une stabilisation relative des phases les plus denses au détriment des moins denses sous l'effet de la pression. En effet, les températures et les pressions d'équilibre entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont reliées par l'équation de Clapeyron :

$$\Delta V^{\alpha-\beta} dp = \frac{\Delta h^{\alpha-\beta}}{T} dT \quad (I-2)$$

où  $\Delta V^{\alpha-\beta}$  et  $\Delta h^{\alpha-\beta}$  représentent respectivement la différence de volume molaire et d'enthalpie molaire entre les deux phases. Il en résulte que l'évolution de la température d'équilibre en fonction de la pression dépend des signes de  $\Delta V^{\alpha-\beta}$  et  $\Delta h^{\alpha-\beta}$ . Ainsi, la glace étant moins dense que l'eau liquide et son enthalpie de fusion étant naturellement positive, la température de fusion décroît quand la pression augmente. A l'inverse, la dissociation des hydrates étant également toujours endothermique comme toute fusion de solide cristallin, le fait que sa température de dissociation croisse avec la pression montre que la densité de l'hydrate est supérieure à celle de la solution liquide résultant de sa dissociation. Compte tenu des faibles différences de densité entre les phases condensées, ce passage d'une fusion non congruente à une fusion congruente sous l'effet de la pression ne s'observe qu'à des pressions très élevées.

On notera que ce phénomène est dû au seul effet mécanique de la pression, indépendamment de toute insertion de gaz dans la structure. Ce point fait l'objet de la section suivante.

### I-2.2.3. Insertion de gaz dans la structure semi-clathrate

Les travaux d'Oyama *et al.* (2005) ont prouvé l'existence d'hydrates de sels capables de piéger des molécules de gaz. Les cages dodécaédriques à face pentagonale  $5^{12}$  de l'hydrate de TBAB qui restent vides (cf. Figure I.14) peuvent en effet encapsuler chacune des petites molécules de gaz, à savoir l'hydrogène, le méthane ou encore le dioxyde de carbone (Arjmandi *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2008). Cette découverte a déclenché de nombreuses études sur les hydrates de TBAB (Chapoy *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2009), TBACl (Makino *et al.*, 2010) et TBAF (Fan *et al.*, 2009) pour des applications de séparation ou de stockage de gaz. Le Tableau I-3 récapitule les molécules qui peuvent ou non être séquestrées dans les structures semi-clathrates. Comme le tableau le montre, les semi-clathrates sont capables de séquestrer la quasi-totalité des gaz qui ont été testés. Ceci montre l'efficacité de ses systèmes comme supports pour le stockage ou la séparation des gaz.

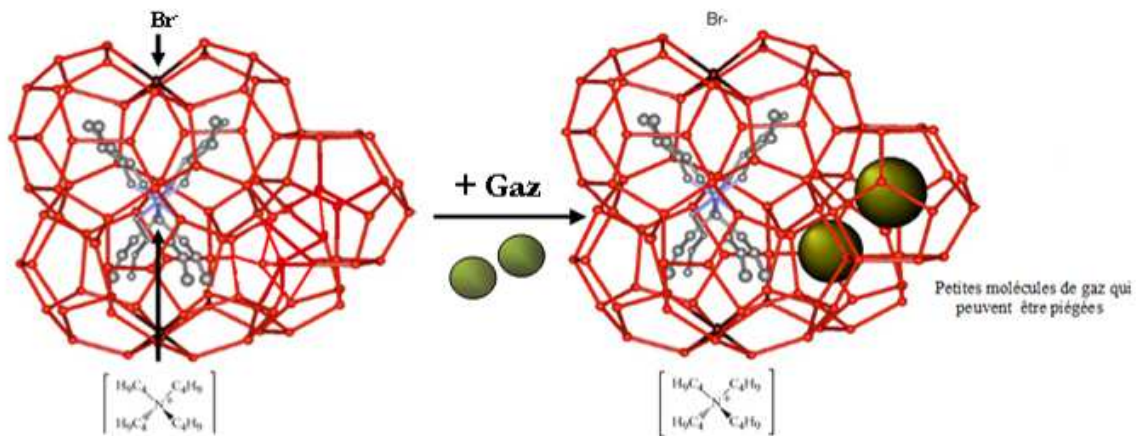


Figure I.14. Structure d'un hydrate mixte TBAB+CO<sub>2</sub> (Arjmandi *et al.*, 2007)

Tableau I-3. Hydrate mixte de sels + Gaz

| <i>Semi-clathrate hydrate</i> | <i>molécule</i>                   | <i>Enclathration</i> |
|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| TBAB                          | CH <sub>4</sub>                   | ○                    |
|                               | CO <sub>2</sub>                   | ○                    |
|                               | H <sub>2</sub>                    | ○                    |
|                               | N <sub>2</sub>                    | ○                    |
|                               | N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>  | ○                    |
|                               | CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> | ○                    |
|                               | Gaz naturel                       | ○                    |
| TBACl                         | CH <sub>4</sub>                   | ○                    |
|                               | CO <sub>2</sub>                   | ○                    |
|                               | H <sub>2</sub>                    | ○                    |
|                               | N <sub>2</sub>                    | ○                    |
|                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>     | ×                    |
| TBAF                          | CO <sub>2</sub>                   | ○                    |

○ Séquestration de gaz ; × Pas de séquestration de gaz

Pour la plupart des applications dans les procédés innovants tels que ceux qui seront décrits plus loin dans ce chapitre, il est nécessaire d'abaisser la pression de formation des hydrates de gaz. S'agissant de l'utilisation comme MCP dans les frigoporteurs, le but est de trouver des additifs capables de diminuer la pression de formation des hydrates de CO<sub>2</sub> avec une efficacité comparable à celle du THF, sans présenter les risques de ce dernier pour la sécurité et la santé des opérateurs. La Figure I.15 permet de comparer les données d'équilibre de l'hydrate de CO<sub>2</sub> et des hydrates mixtes de TBAB-CO<sub>2</sub> (Lin *et al.*, 2008) et THF-CO<sub>2</sub> (Delahaye *et al.*, 2006). On observe que l'ajout de TBAB au mélange eau-CO<sub>2</sub> permet d'abaisser les pressions de formation des hydrates mixtes de manière significative, tout comme le THF.

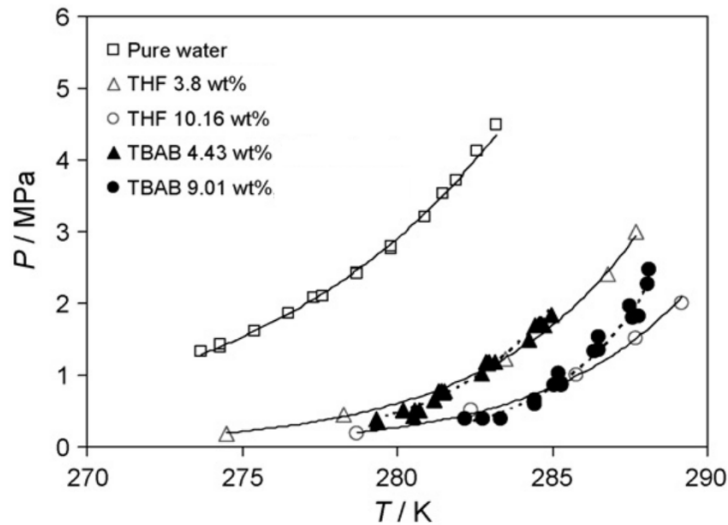


Figure I.15. Mesure par  $\mu$ DSC des conditions d'équilibre du système eau-TBAB-CO<sub>2</sub> et eau-THF-CO<sub>2</sub> (Delahaye *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2008)

Si les critères thermodynamiques sont essentiels pour la sélection du MCP qui entrera dans la composition du fluide frigoporteur, les conditions d'écoulement de ce fluide sont tout aussi importantes pour la viabilité du procédé. Nous présentons dans la partie qui suit un état des connaissances sur les propriétés d'écoulements des coulis d'hydrates.

### I-3. Propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates

L'enjeu lié aux propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates est primordial pour leur application en tant que MCP dans les boucles de réfrigérations secondaires. En particulier, il est nécessaire de connaître l'influence sur les propriétés d'écoulement de la présence de particules solides en suspension dans la phase liquide. D'après la littérature, cette influence se traduit différemment selon le régime d'écoulement du fluide. La perte de charge est contrôlée par les caractéristiques rhéologiques telles que la viscosité apparente de la suspension pour le régime laminaire et par le coefficient de friction pour les écoulements turbulents (Sinquin *et al.*, 2004). Les résultats présentés dans le cadre de ce travail concernent la caractérisation rhéologique des coulis et se limitent donc aux écoulements en régime laminaire.

Cette partie est composée d'une introduction à la rhéologie, comprenant la description des différents types de fluides selon leur comportement rhéologique et les méthodes de caractérisation associées. Le comportement des suspensions est ensuite traité, avec en particulier un état de l'art sur le comportement rhéologique des coulis de glace et des coulis d'hydrates.

#### I-3.1. Notion de rhéologie

Dans cette section, les différents types de fluides sont présentés selon leur comportement rhéologique, puis la méthode de caractérisation du comportement rhéologique d'un fluide par application du principe de viscosimètre capillaire est exposée.

##### I-3.1.1. Classification des fluides selon leur comportement rhéologique

La rhéologie étudie l'écoulement ou la déformation des corps (vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$ ) sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées (contrainte de cisaillement  $\tau$ ). Elle permet ainsi de relier le tenseur des contraintes  $\bar{\tau}$  au tenseur de déformations  $\bar{\dot{\gamma}}$  (Steffe, 1992) :

$$\bar{\tau} = f(\bar{\dot{\gamma}}) \quad (\text{I-3})$$

A la paroi, on a :

$$\tau_p = f(\dot{\gamma}_p) \quad (\text{I-4})$$

Cette relation permet alors de distinguer trois grandes classes de fluides : les fluides de Pascal ou fluides parfaits, les fluides newtoniens et les fluides non newtoniens.

- **Fluides de Pascal ou fluides parfaits**

Dans le cas des fluides de Pascal, ou fluides parfaits, correspondant à des fluides non visqueux, il n'existe pas de force qui s'oppose au glissement des particules fluides les unes sur les autres et sur les parois. La contrainte de cisaillement  $\tau$  est alors toujours nulle. Aux fluides parfaits on oppose les fluides visqueux.

▪ **Fluides newtoniens**

Pour les fluides dits *newtoniens*, les déformations sont proportionnelles au cisaillement : il existe donc une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  :

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (\text{I-5})$$

où le facteur de proportionnalité  $\mu$ , appelé viscosité absolue ou viscosité dynamique du fluide, est indépendant de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement (Figure I.16 (gauche)). Il s'agit là du fluide visqueux le plus simple, la courbe d'écoulement étant linéaire.

▪ **Fluides non newtoniens**

On parle de fluides non newtoniens lorsqu'à chaque couple  $(\tau, \dot{\gamma})$  correspond une valeur du rapport  $\tau/\dot{\gamma}$  différente. Ce rapport est appelé viscosité apparente (Andersson & Gudmundsson, 2000).

Dans la classe des fluides non newtoniens, on distingue les fluides sans contrainte critique et les fluides à contrainte critique ou fluides plastiques.

Dans le cas des fluides **sans contrainte critique**, la déformation commence dès qu'une contrainte est exercée. Ce type de comportement se rencontre fréquemment pour des émulsions peu chargées, des suspensions ou des dispersions. Les fluides sans contrainte critique peuvent être définis par la relation d'Ostwald - de Waele, appelée également loi de puissance :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (\text{I-6})$$

Avec

$k$  : indice de consistance et  $n$  : indice de comportement.

Selon la valeur de  $n$ , ces fluides peuvent être divisés en deux groupes (cf. Figure I.16 (droite)) :

- les fluides *rhéofluidifiants* ou pseudoplastiques ( $0 < n < 1$ ) ;
- les fluides *rhéoépaississants* ou dilatants ( $n > 1$ ).

Dans le cas des fluides **à contrainte critique**, dits fluides plastiques, la déformation n'a pas lieu avant que la contrainte qui leur est appliquée ne dépasse une certaine limite qu'on appelle contrainte seuil. On peut formuler le comportement d'une grande partie des fluides à contrainte critique selon le modèle d'Herschel-Bulkley (Couarraze, 2000) :

$$\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}^n \quad (\text{I-7})$$

Avec :  $\tau_o$  la contrainte de cisaillement minimale pour la mise en mouvement du fluide (appelée aussi contrainte critique ou seuil de plasticité).

Pour  $n = 1$ , l'écoulement est dit de *Bingham* et se manifeste par un rhéogramme en partie analogue à celui de l'écoulement newtonien, Cependant, la droite coupe l'axe des ordonnées en un point correspondant au seuil de plasticité  $\tau_0$  ((Figure I.16 (droite)).

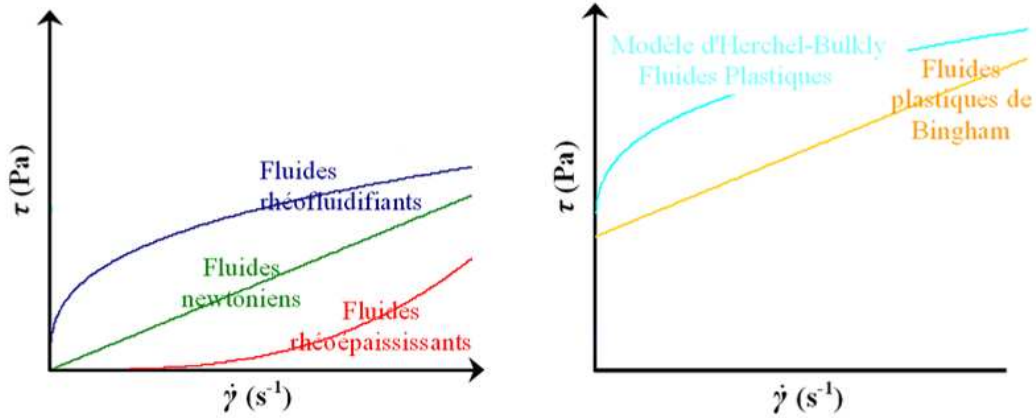


Figure I.16. Modèles rhéologiques pour les fluides purement visqueux (gauche) et à contrainte critique (droite)

Le Tableau I-4 résume les différentes lois de comportement rhéologique illustrées par des exemples de fluides qui suivent chaque loi.

Tableau I-4. Lois de comportement rhéologique

|                            | <i>Fluides sans contrainte seuil</i><br>$\tau_o = 0$                  |  | <i>Fluides à contrainte seuil</i><br>$\tau_o \neq 0$                           |   |
|----------------------------|---|--|--|---|
| <b>Fluide</b>              | Fluides rhéofluidifiants ou pseudo-plastiques :                       | Fluides rhéoépaississants ou dilatants   | Fluides plastiques idéaux ou plastiques de Bingham                             | Fluides plastique de type d'Herschel-Bulkley général :                            |
| <b>Loi de comportement</b> | Loi d'Oswald-de Waele<br>$\tau = k\dot{\gamma}^n$<br>Avec $0 < n < 1$ | Loi d'Oswald-de Waele<br>$\tau = k\dot{\gamma}^n$<br>Avec $n > 1$                | Modèle d'Herschel-Bulkley<br>$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n$<br>Avec $n=1$   | Modèle d'Herschel-Bulkley<br>$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n$<br>Avec $n \neq 1$ |
| <b>Exemple de fluide</b>   | Emulsion peu chargée, suspension ou dispersion telle que la moutarde  | Suspension de forte teneur en solide ( $\geq 50\%$ ) telle que l'empois d'amidon | Suspension de particules solides telle que le dentifrice ou certaines graisses |   |



### I-3.1.2. Caractérisation rhéologique d'un fluide : application du principe du viscosimètre capillaire

La première méthode de détermination du rhéogramme d'un fluide consiste à imposer une vitesse de cisaillement uniforme et à mesurer directement la contrainte tangentielle correspondante, principe sur lequel est basé l'ensemble des viscosimètres rotatifs. Cependant, ce type de mesure n'est pas très adapté aux mélanges diphasiques solide-liquide. En effet, les échantillons prélevés à partir de ces mélanges ne sont plus toujours représentatif du fluide et de plus ils perdent leur homogénéité. En effet, ils présentent une stratification des particules solides dépendant d'une part de la différence de densité entre le solide et le liquide (ségrégation gravitaire) (Akroyd & Nguyen, 2003) et d'autre part des différences de forme et de taille des particules entre elles (ségrégation d'Ostwald) (Pronk *et al.*, 2005). Des outils expérimentaux ont été spécialement développés dans la littérature pour l'étude rhéologique des fluides présentant des particules en suspension (Klein *et al.*, 1995). De plus, la phase liquide de transport présentant une très faible viscosité, les mesures doivent être effectuées avec des viscosimètres ayant un faible écartement. Cependant, un compromis doit être trouvé car le diamètre des cristaux peut être assez élevé, de l'ordre de la dizaine à la centaine de microns, (Ayel *et al.*, 2003). De plus, le cisaillement imposé au fluide peut provoquer localement un échauffement qui peut induire une fusion des particules modifiant par conséquent la nature du fluide.

Une seconde méthode consiste à établir des diagrammes reliant les pertes de pression  $\Delta P$  dues aux effets de viscosité à la vitesse débitante  $u_d$  (vitesse moyenne sur une section droite) dans une conduite droite de diamètre et de longueur connus. C'est sur ce principe que se base le viscosimètre capillaire, ou viscosimètre d'Ostwald. La caractérisation rhéologique par viscosimètre tubulaire est une pratique assez courante dans le domaine du génie de procédés.

Cette approche est basée sur un certain nombre d'hypothèses :

- On considère un écoulement laminaire en régime permanent.
- Le fluide est incompressible, les propriétés du fluide sont indépendantes de la pression.
- La température est constante, il n'y a pas d'augmentation de la température par réchauffement visqueux.
- La couche liquide au contact d'une paroi adhère sans glissement à cette paroi (vitesse du fluide nulle à l'interface fluide-paroi).
- Les composantes radiale et tangentielle de la vitesse sont nulles.

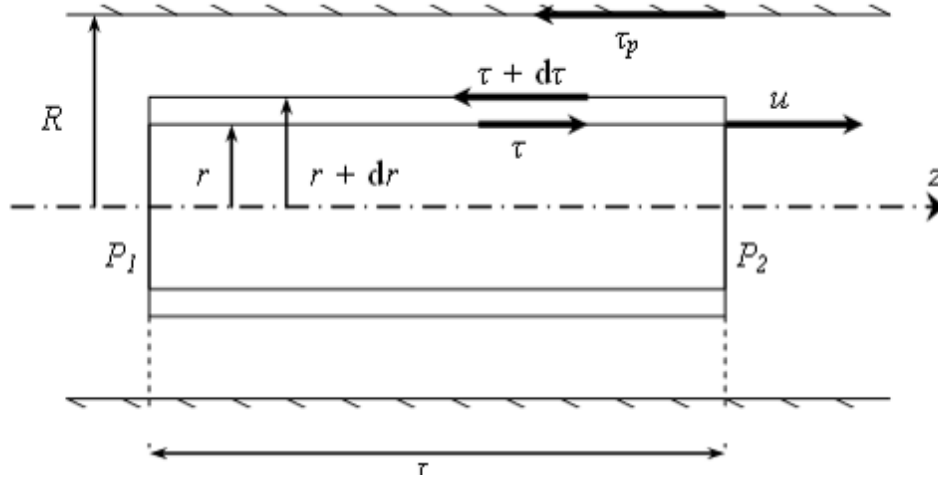


Figure I.17. Ecoulement laminaire permanent en conduite horizontale : bilan des forces

Pour un fluide qui s'écoule à travers un tube horizontal de longueur  $L$  et de diamètre  $D = 2R$  (Figure I.17), un bilan des forces de frottements (contrainte de cisaillement  $\tau$ ) et de pression (perte de charge  $\Delta P$ ) permet d'établir :

$$\Delta P \pi r^2 = \tau \cdot 2\pi r L \quad (\text{I-8})$$

dont on tire pour la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la contrainte de cisaillement à la paroi  $\tau_p$  :

$$\tau = \frac{\Delta P}{2L} r \quad (\text{I-9})$$

et

$$\tau_p = \frac{\Delta P}{2L} R \quad (\text{I-10})$$

d'où:

$$dr = \frac{R}{\tau_p} d\tau \text{ et } r^2 = \frac{R^2}{\tau_p^2} \tau^2 \quad (\text{I-11}), (\text{I-12})$$

D'autre part, le gradient de vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  est défini selon :

$$\dot{\gamma} = -\frac{du}{dr} \quad (\text{I-13})$$

où  $u$  est la vitesse du fluide à la distance  $r$  de l'axe du tube. Le débit élémentaire  $dQ_v$  circulant dans la section annulaire comprise entre les cylindres de rayon  $r$  et  $r + dr$  s'exprime par :

$$dQ_v = u \cdot 2\pi r dr \quad (\text{I-14})$$

En intégrant l'Eq. (I-14) de 0 à  $R$  par parties, et en combinant avec les équations (I-11), (I-12) et (I-13) :

$$\frac{Q_v}{\pi} = \int_0^R u \cdot 2r dr = \int_0^R u d(r^2) = [ur^2]_0^R - \int_0^R r^2 du = \int_0^{\tau_p} \frac{R^2}{\tau_p^2} \tau^2 \dot{\gamma} \frac{R}{\tau_p} d\tau = \frac{R^3}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau \quad (\text{I-15})$$

Le terme entre crochets étant nul car il n'y a pas de glissement à la paroi.

Si on introduit la vitesse débitante notée  $u_d$  telle que  $Q_v = u_d \pi R^2$ , l'eq.(I-14) peut également s'écrire sous la forme suivante, et est alors appelée équation de Rabinowitsch et Mooney (Skelland, 1966) :

$$\frac{Q_v}{\pi R^3} = \frac{1}{4} \left( \frac{8u_d}{D} \right) = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau \quad (\text{I-16})$$

En dérivant cette équation par rapport à  $\tau_p$ , on obtient une équation différentielle en  $\tau_p$ . Après résolution et regroupement, on aboutit à une expression de  $\dot{\gamma}_p$  donnée par les Eq. (I-17) et (I-18).

Les principales difficultés pouvant être rencontrées pour ce type de mesures concernent tout d'abord les effets de glissement aux parois, qui peuvent entraîner des erreurs, surtout à fraction solide élevée ou lors de la floculation des particules (Nguyen & Boger, 1985). Ensuite, lorsqu'il y a possibilité de changement de phase :

- Les frottements engendrés par les mesures rhéologiques peuvent provoquer un réchauffement des échantillons et donc une modification de leur concentration en fraction solide (Ayel *et al.*, 2003).
- Dans le cas des coulis d'hydrates, les pertes de pression dues au frottement ou aux singularités influent sur la pression au sein du fluide et entraînent une modification de la concentration en fraction solide.
- Dans le cas des coulis d'hydrates, les phénomènes cinétiques importants lors de la formation des hydrates (retard à la cristallisation) peuvent eux aussi être source d'erreur.

Malgré les limites de la méthode soulignées dans le paragraphe précédent, la caractérisation hydrodynamique du coulis d'hydrates étudié sera basée sur l'utilisation du viscosimètre capillaire, puisque le concept de boucle de réfrigération secondaire se prête facilement à la mise en place sur les conduites d'un débitmètre associé à un capteur de pression différentielle. Ainsi, les mesures de la vitesse débitante  $u_d$  et des pertes de pression  $\Delta P$  permettront d'établir un rhéogramme de la forme :

$$\tau_p = f(\dot{\gamma}_p) \quad (\text{I-6})$$

avec

$$\tau_p = \frac{\Delta P}{2L} R \quad (\text{I-11})$$

et

$$\dot{\gamma}_p = \left( \frac{8u_d}{D} \right) \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad (\text{I-17})$$

où

$$n = \frac{d \ln \left( \frac{D \Delta P}{4L} \right)}{d \ln \left( \frac{8u_d}{D} \right)} \quad (\text{I-18})$$

La détermination de ces paramètres à partir des résultats expérimentaux permet d'identifier le comportement rhéologique du fluide en écoulement selon le Tableau I-4.

### I-3.2. Comportement rhéologique d'une suspension

Les coulis d'hydrates étudiés dans le cadre de ce travail sont des suspensions de cristaux d'hydrate en phase aqueuse et les résultats généraux concernant les suspensions leurs sont

applicables. Dans le domaine de la réfrigération secondaire mettant en œuvre des fluides frigoporteurs diphasiques solides-liquide, les coulis de glace sont ceux qui représentent les caractéristiques les plus proches de celles des coulis d'hydrates.

### I-3.2.1. Régime d'écoulement d'une suspension

Dans le cas des écoulements de suspension, on distingue classiquement trois grands régimes en fonction de la distribution du solide au sein du liquide : les régimes pseudo-homogènes, hétérogènes et stratifiés (cf. Figure I.18).

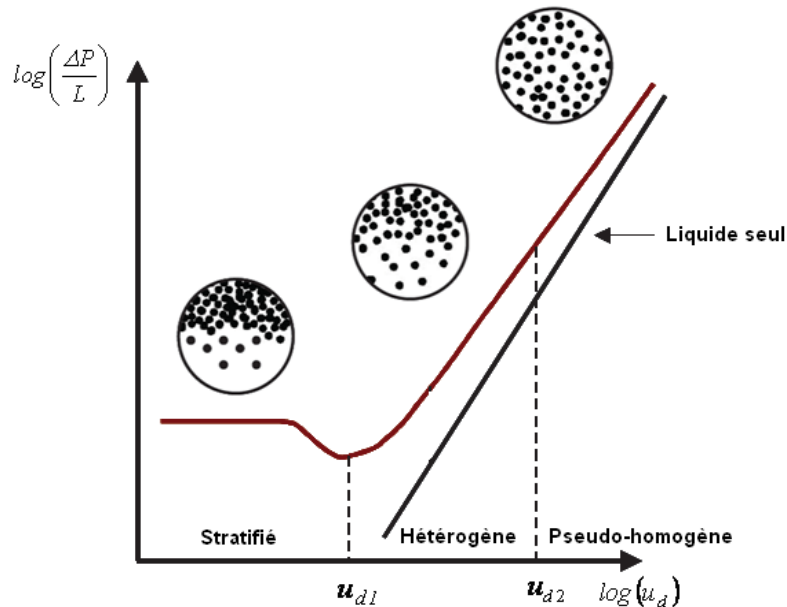


Figure I.18. Régimes d'écoulement des suspensions (Turian & Yuan, 1977)

- **Écoulement pseudo-homogène** : cette situation est favorisée quand le diamètre des particules est suffisamment petit par rapport au diamètre hydraulique de la conduite et quand la différence de densité entre particules solides et liquides est faible. Cet écoulement est obtenu avec des vitesses de fluide de transport élevées ( $u_d > u_{d2}$ ) et les particules sont comme suspendues dans le liquide. Ce régime s'approche de celui de la phase continue seule.
- **Écoulement hétérogène** : ce régime apparaît quand le diamètre des particules devient grand par rapport au diamètre hydraulique de la conduite et quand la différence de densité entre particules et liquide est élevée. Il est obtenu quand la vitesse d'écoulement devient plus faible ( $u_{d1} > u_d > u_{d2}$ ) et les particules ont tendance à se concentrer sur un côté de la conduite.
- **Écoulement stratifié** : ce régime est caractérisé par des vitesses d'écoulement plus faibles que  $u_{d1}$ , deux cas particuliers se distinguent (cf. Figure I.19) :
  - *Écoulement avec un lit mouvant* : aux débits plus faibles de la suspension, la fraction volumique en solide sur une des parois de la conduite est la fraction de compactage maximal formant un lit mouvant de particules. Ainsi, les particules sont toutes en contact et se déplacent à la même vitesse. Dans le reste de la conduite, l'écoulement est hétérogène.

- **Écoulement avec un lit stationnaire (ou régime de saltation)** : si le débit est trop faible pour permettre le mouvement de toutes les particules, un lit stationnaire se forme à la paroi de la conduite. Une partie des particules formant le lit est immobilisée à la paroi, et au-dessus de ce lit, des particules se déplacent en bloc comme dans un lit mouvant.

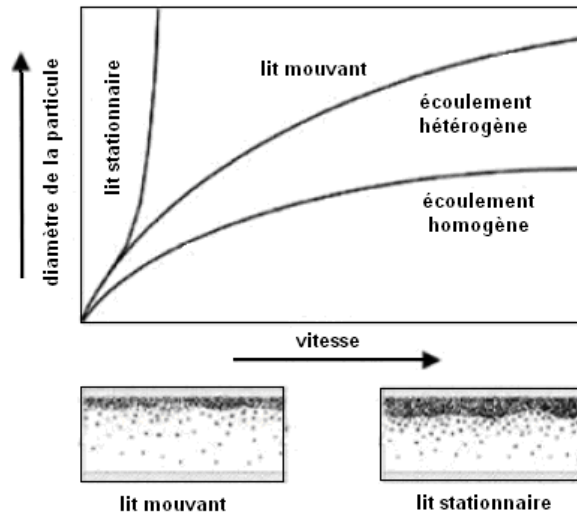


Figure I.19. Types d'écoulement dans une conduite horizontale  
(Egolf & Kauffeld, 2005)

### I-3.2.2. Caractéristiques thermo-physiques nécessaires à l'étude des fluides diphasiques solide-liquide

Au regard de la caractérisation des suspensions en écoulement détaillées ci-dessus, la nature du fluide et les caractéristiques géométriques et physiques des particules doivent être définies.

#### ▪ Fractions solides

Dans le cas des fluides diphasiques solide-liquide, il est nécessaire de s'intéresser à différentes grandeurs telles que :

- *La fraction solide massique* ou concentration massique de la phase solide dans la phase dense,  $x_s$ , définie comme le rapport de la masse des particules solides  $m_s$  et de la masse totale ( $m_s + m_{liq}$ ) :

$$x_s = \frac{m_s}{m_s + m_{liq}} = 1 - x_{liq} \quad (I-19)$$

Avec :  $m_{liq}$  la masse de la phase liquide.

Dans le cas d'un coulis de glace, cette grandeur est appelée taux de glace. Par analogie, on parlera de taux d'hydrate, dans le cas d'un coulis d'hydrates.

- *La fraction solide volumique* ou concentration volumique de la phase solide dans la phase dense,  $\phi_s$ , définie comme le rapport du volume occupé par les particules solides  $V_s$  et le volume total des phases denses ( $V_s + V_{liq}$ ) :

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_s + V_{liq}} = 1 - \phi_{liq} \quad (I-20)$$

Avec :  $V_{liq}$  le volume occupé par la phase liquide.

La fraction solide volumique peut être exprimée en fonction de la fraction solide massique par l'expression :

$$\phi_s = \frac{\frac{x_s}{\rho_s}}{\frac{x_s}{\rho_s} + \frac{(1-x_s)}{\rho_{liq}}} \quad (I-21)$$

Avec :  $\rho_s$  la masse volumique de la phase solide.

$\rho_{liq}$  la masse volumique de la phase liquide.

- Dans le cas de la présence d'une troisième phase gazeuse, *la fraction solide volumique globale* ou concentration volumique de la phase solide globale,  $\phi_{tot}$ , définie comme le rapport du volume occupé par les particules solides  $V_s$  et le volume total  $V_{tot} = V_s + V_{liq} + V_{vap}$  :

$$\phi_{tot} = \frac{V_s}{V_s + V_{liq} + V_{vap}} \quad (I-22)$$

Avec :  $V_{vap}$  le volume occupé par la phase gazeuse.

#### ▪ Masse volumique équivalente

On définit la masse volumique équivalente,  $\rho_{eq}$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), d'un mélange diphasique par :

$$\rho_{eq} = \frac{1}{\frac{x_s}{\rho_s} + \frac{(1-x_s)}{\rho_{liq}}} \quad (I-23)$$

#### ▪ Conductivité thermique équivalente

La conductivité thermique équivalente,  $\lambda_{eq}$  ( $\text{W.m}^{-1}$ ), d'un mélange solide-liquide s'écrit :

$$\lambda_{eq} = \frac{1}{\frac{x_s}{\lambda_s} + \frac{(1-x_s)}{\lambda_{liq}}} \quad (I-24)$$

#### ▪ Viscosité équivalente

Pour une fraction volumique inférieure à 0,625 et pour des particules solides de diamètre compris entre 0,1 et 45  $\mu\text{m}$ , la viscosité équivalente peut être corrélée par (Thomas, 1965) :

$$\mu_{eq} = \mu_{liq} \left( 1 + 2,5\phi_s + 10,05\phi_s^2 + 0,00273e^{16,6\phi_s} \right) \quad (I-25)$$

Pour une fraction volumique  $\phi_s$  inférieure à  $4/7$ , cette grandeur s'écrit selon (Mills, 1985) :

$$\mu_{eq} = \mu_{liq} \frac{1 - \phi_s}{\left(1 - \frac{\phi_s}{\phi_{smax}}\right)^2} \quad (I-26)$$

Avec  $\phi_{smax} = 4/7 \approx 0,57$  pour un empilement aléatoire de sphères de même diamètre.

On représente Figure I.20 la comparaison entre les viscosités équivalentes calculées à partir des corrélations de Thomas ou de Mills. Jusqu'à  $\phi_s = 33\%$ , les écarts entre ces deux corrélations sont inférieurs à 5%. Au-delà, l'écart augmente pour atteindre 17% à  $\phi_s = 40\%$ .

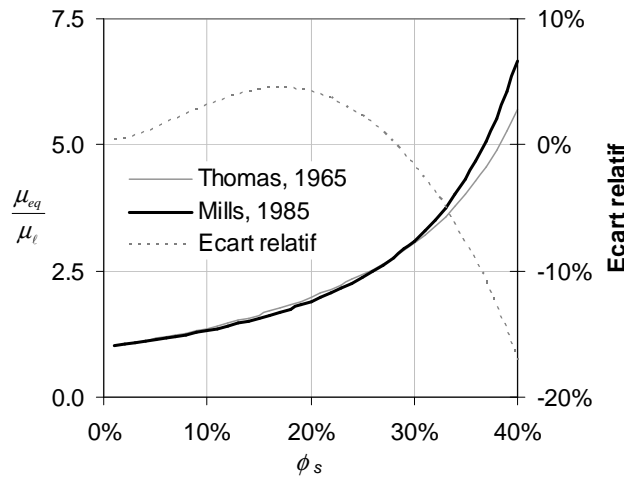


Figure I.20. Comparaison des corrélations de Thomas et de Mills pour la viscosité équivalente (Thomas, 1965; Mills, 1985)

#### ▪ Gradient hydraulique

Afin de caractériser les pertes de charge dans un écoulement en régime turbulent, on peut également introduire la notion de gradient hydraulique,  $i$ , exprimant le frottement par unité de longueur rapporté à la phase liquide de transport seule. Le gradient hydraulique s'exprime par :

$$i = \left| \frac{\Delta P}{L} \right| \frac{1}{\rho_{liq} g} \quad (I-27)$$

Avec :  $\Delta P/L$  la perte de charge linéique ( $\text{Pa.m}^{-1}$ )

$\rho_{liq}$  la masse volumique de la phase liquide seule ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

#### ▪ Variation d'enthalpie volumique disponible

La variation d'enthalpie de changement de phase volumique disponible du fluide frigoporteur diphasique,  $q_{FFD}$  ( $\text{J.m}_w^{-3}$ ), peut s'exprimer par :

$$q_{FFD} = \frac{n_s \Delta H_{MCP}}{V_{liqini}} \quad (I-28)$$

Avec :  $n_s$  la quantité de matériau à changement de phase en phase solide ( $\text{mol}_s$ ) ;

$\Delta H_{MCP}$  la variation d'enthalpie de changement de phase du MCP ( $\text{J.mol}_{MCP}^{-1}$ ) ;

$V_{liqini}$  le volume de liquide initial ( $\text{m}^3$ ).

### I-3.2.3. Comportement rhéologique des coulis de glace

On s'intéresse aux propriétés rhéologiques des coulis de glace, qui présentent les caractéristiques les plus proches de celles des coulis d'hydrates. Le Tableau I-5 récapitule les résultats disponibles dans la littérature pour le comportement rhéologique des coulis de glace (Ayel *et al.*, 2003) . Une référence plus récente a été ajoutée à ce tableau, celle de Stokes *et al.*(2005) qui présentent un modèle d'Ostwald-de Waele pour des coulis de glace de concentrations massiques comprises entre 9 % et 29 %.

Tableau I-5. Comportements rhéologiques relatifs aux coulis de glace (Ayel *et al.*, 2003)

| <i>Auteurs</i>                   | <i>Description</i>   | <i>Type de mesure</i>   | <i>Comportement</i>  |
|----------------------------------|--|---|--|
| (Bel & Lallemand, 1996)          | $x_s < 33 \%$<br>$d < 400 \mu\text{m}$                                 | <i>Bob-and-cup</i>  | <b>Newtonien</b> pour $x_s < 12 \%$<br>(pour $x_s = 12 \%$ , $\mu = 28 \text{ mPa.s}$ )                                      |
| (Christensen & Kauffeld, 1997)   | $x_s < 35 \%$<br>$d < 100 \mu\text{m}$                                 | Viscosimètre d'Ostwald  | <b>Newtonien</b> pour $x_s < 15 \%$<br>Fluide de <b>Bingham</b> ou <b>rhéofluidifiant</b><br>pour $x_s > 15 \%$              |
| (Ben Lakhdar & Lallemand, 1998)  | $x_s < 28 \%$<br>$d < 400 \mu\text{m}$                                 | Viscosimètre d'Ostwald<br>(tube horizontal,<br>$L = 2,15 \text{ m}$ , $D_h = 14,7 \text{ mm}$ ) | <b>Newtonien</b> pour $x_s < 6 \%$<br>Non newtonien pour $x_s \geq 6 \%$<br>Fluide <b>rhéofluidifiant</b> pour $x_s > 13 \%$ |
| (Royon, 1998)                    | Coulis de glace<br>stabilisé<br>$x_s < 45 \%$<br>$d < 300 \mu\text{m}$ | Cône / plateau<br><i>Bob-in-cup (broad air-gap<br/>and vertical grooves)</i>                    | <b>Newtonien</b> avec une viscosité dépendant<br>de la température   |
| (Jensen <i>et al.</i> ,<br>2000) | $x_s < 30 \%$<br>$d < 200 \mu\text{m}$                                 | Tubes horizontaux<br>$L = 2 \times 12 \text{ m}$ ,<br>$12,8 < D_h < 14,7 \text{ mm}$            | <b>Newtonien</b> pour $x_s < 15 \%$<br>Fluide de <b>Bingham</b> pour $x_s > 15 \%$   |
| (Doetsch, 2001)                  | $x_s < 45 \%$  | Viscosimètre d'Ostwald<br>(tube horizontal,<br>$D_h = 10 - 22 \text{ et } 38 \text{ mm}$ )      | <b>Newtonien</b> pour $x_s < 10 \%$<br>Modèle de <b>Casson</b> pour $x_s > 20 \%$  |
| (Stokes <i>et al.</i> ,<br>2005) | $x_s$ compris entre<br>9% - 29 %                                       | "Vane geometry" (mesure<br>du couple)   | <b>Modèle d'Ostwald-de Waele</b><br>( $9\% < x_s < 29\%$ )   |

Ce tableau permet de constater les divergences existant entre les différents auteurs à propos du comportement des coulis de glace. Néanmoins, les auteurs s'accordent à dire qu'il existe une fraction massique en glace critique en dessous de laquelle le coulis a un comportement newtonien. Selon les auteurs et les fluides étudiés, cette fraction critique varie entre 6 et 15 %. Pour des fractions massiques supérieures en glace, le coulis a un comportement proche du type Bingham.



### I-3.2.4. Comportement rhéologique des coulis d'hydrates

En raison du peu d'études sur les hydrates en écoulement, il est difficile de prédire les différences entre le comportement rhéologique du coulis d'hydrates et celui de sa phase porteuse (Nuland & Vilagines, 2001). De plus, les quelques études d'hydrates en écoulement concernent principalement l'industrie pétrolière, en particulier les phénomènes d'agglomération des hydrates de gaz naturel dans les pipelines. Dans ce cas, la phase liquide est formée d'hydrocarbures ou de mélange eau-hydrocarbure. Le comportement des coulis d'hydrates de gaz naturel en phase organique est donc différent de celui des coulis d'hydrates de gaz en phase aqueuse en raison de la nature différente des phases en présence et des différences d'interactions existant entre ces phases. Par conséquent les données rhéologiques concernant ces écoulements d'hydrates dans du pétrole ou en mélange eau-hydrocarbures, (Peysson *et al.*, 2004; Peysson *et al.*, 2003; Siquin *et al.*, 2004), bien que très utiles pour la compréhension des phénomènes, sont nécessairement différentes et donc difficiles à rapprocher des résultats d'écoulements d'hydrates dans de l'eau (Andersson & Gudmundsson, 1999b; Nygaard, 1989). Quelques exemples d'études rhéologiques sur les hydrates en milieu organique sont fournis dans le Tableau I-6.

Tableau I-6. Etudes rhéologiques concernant les coulis d'hydrates en phase organique

| <i>Auteurs</i>                   | <i>Description</i>   | <i>Type de mesure</i>  | <i>Comportement</i>  |
|----------------------------------|--|--|--|
| (Austvik & Bjorn, 1992)          | eau – hydrocarbure – hydrate de gaz + tensioactif sur certaines exp. | Dans une conduite torique, et mesure du couple exercé sur l'axe de la roue ( $D_{roue} = 1,65$ m, $D_h = 47$ mm, $0,2 \leq u_{deq} \leq 0,5$ m.s <sup>-1</sup> ) | Pas de mesures de $\tau_p$ et $\dot{\gamma}_p$   |
| (Andersson & Gudmundsson, 1999a) | hydrocarbure – hydrate de gaz + antiagglomérant $x_s = 0-5-10$ %     | Viscosimètre d'Ostwald (2 tubes horizontaux, $L = 3,71$ m, $D_h = 20$ mm et $L = 4,17$ m, $D_h = 8$ mm)  | Fluide de Bingham (pour $x_s = 5$ %, $k \approx 3,7$ mPa.s, proche de la phase continue de transport ; pour $x_s = 10$ %, $k$ bien plus élevée : $k \approx 5,5$ mPa.s)  |
| (Peysson <i>et al.</i> , 2003)   | naphta – hydrate de gaz  | $D_h = 2$ in   | Viscosité augmente avec la concentration en particules solides.<br>Fluide rhéoépaississant ( $n \approx 2$ )<br>$k \approx 2 \cdot 10^{-3}$ mPa.s<br>Pas de différence due à la durée de refroidissement du mélange. |

Le peu d'études menées sur les coulis d'hydrates en phase aqueuse concernent pour la plupart le domaine de la réfrigération, excepté celle de Andersson et Gudmundsson (2000) qui étudient les hydrates de gaz naturel en écoulement dans l'eau pour des applications de transport de gaz naturel (cf. Figure I.21). Ils obtiennent une relation linéaire entre la contrainte de déformation et le taux de cisaillement avec un taux de cisaillement critique, comportement typique des fluides de Bingham.

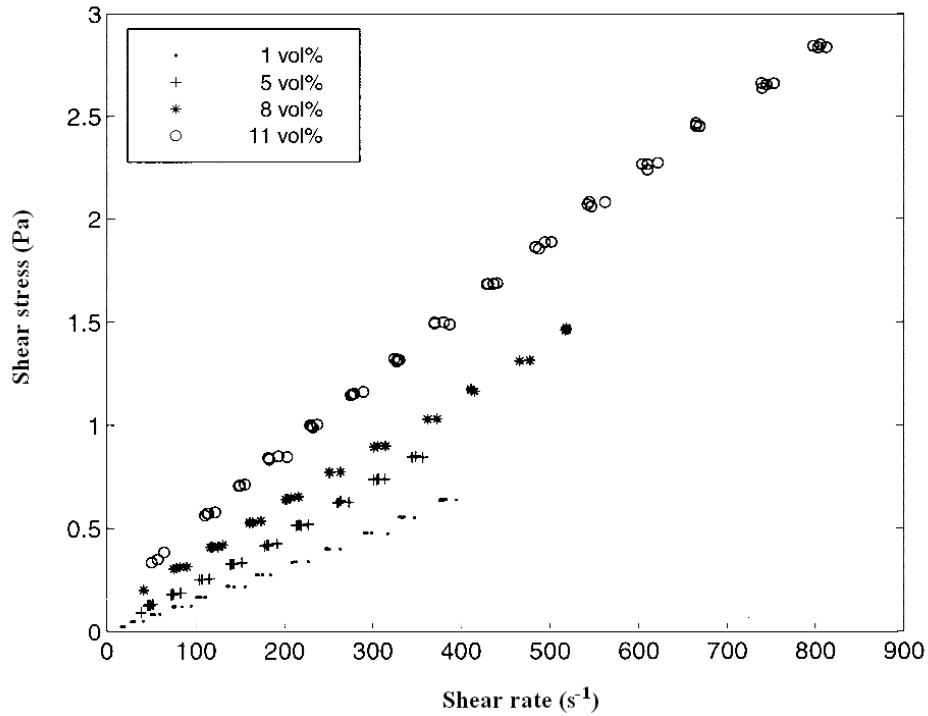


Figure I.21. Rhéogrammes pour différentes fraction volumiques solides en hydrate de gaz naturel en écoulement dans de l'eau (Andersson & Gudmundsson, 2000)

Dans le cadre de la réfrigération, une équipe japonaise (Fukushima *et al.*, 1999; Hayashi *et al.*, 2000; Tanasawa & Takao, 2002) a été la première à étudier un coulis d'hydrates de TBAB à pression atmosphérique pour des applications de distribution de froid à température positive, l'hydrate de TBAB pouvant changer de phase entre 5 et 12 °C selon la composition du mélange. Avec un viscosimètre de type Ostwald, ils ont effectué des mesures de débit et de pertes de charge sur deux conduites de diamètres différents (27,6 et 52,9 cm). Ils ont décrit le comportement rhéologique des coulis selon une expression de type loi de puissance (Figure I.22).

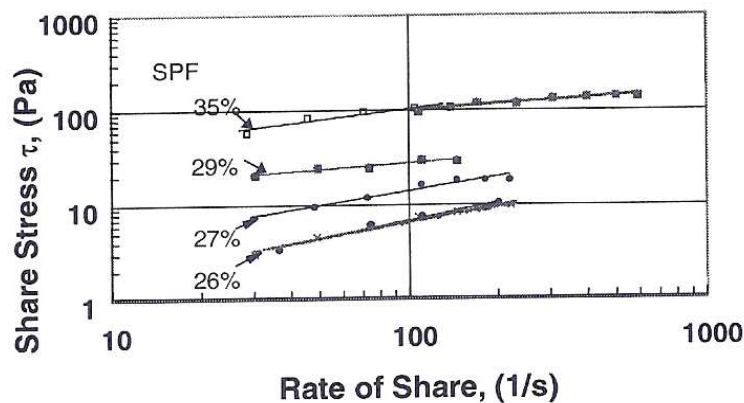


Figure I.22. Rhéogramme des coulis d'hydrates de TBAB (Fukushima *et al.*, 1999)

D'après Martinez *et al.* (2009), la perte de charge peut se représenter à partir de la Figure I.22 selon :

$$\frac{D\Delta P}{4L} = K \left( \frac{8u_d}{D} \right)^n = k \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n \left( \frac{8u_d}{D} \right)^n = k \left[ \frac{8u_d}{D} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \right]^n \quad (I-29)$$

En appliquant la méthode de Chilton et Stainsby (1998), une fois la contrainte de cisaillement et le taux de déformation identifiés, l'expression (I-29) est équivalente au modèle de Ostwald – de Waele. L'indice de consistance du fluide  $k$ , semble augmenter linéairement avec la fraction de particules solides d'environ 1 à 20 Pa·s, tandis que l'indice de comportement,  $n$ , apparaît comme décroissant, de 0,6 à 0,3, caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant ( $n < 1$ ).

Suite aux résultats obtenus par l'équipe japonaise (Fukushima *et al.*, 1999; Hayashi *et al.*, 2000; Tanasawa & Takao, 2002), d'autres travaux ont été réalisés sur les coulis d'hydrates de TBAB parmi lesquels ceux de Darbouret *et al.* (2005). Cette étude montre que les coulis d'hydrates de TBAB présentent un comportement de fluide de Bingham où la viscosité apparente varie de 8 à 170 mPa·s pour des fractions volumiques d'hydrate comprises entre 0,04 et 0,55 (cf. Figure I.23).

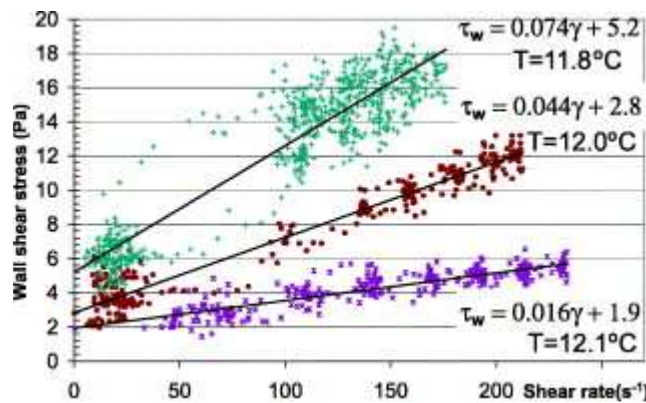


Figure I.23. Courbes d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB pour des fractions volumiques d'hydrate entre 0,36 et 0,52 (Darbouret *et al.*, 2005)

D'autres études dans le domaine de la réfrigération concernent l'utilisation de fluides frigorigènes pour former des hydrates, comme celle de Wang *et al.* (2008) qui propose pour des coulis d'hydrates de HCFC 141-b et des fractions volumiques d'hydrates comprises entre 0 et 70 % une représentation de la perte de charge en fonction de la vitesse de l'écoulement (Figure I.24). Ces auteurs proposent un modèle pour le calcul de la perte de charge expression (I-30) où les valeurs des paramètres données dans le Tableau I-7 dépendent de la fraction volumique en hydrates :

$$\frac{\Delta P}{L} = (k_1 + k_2 \phi_s) u_d^{(n_1 + n_2 \phi_s)} \quad (I-30)$$

Tableau I-7. Valeurs des coefficients de l'expression de la perte de charge, en fonction de la fraction volumique en hydrates (Wang *et al.*, 2008)

|                  | $n_1$ | $n_2$  | $k_1$ | $k_2$  |
|------------------|-------|--------|-------|--------|
| $\phi_s < 30 \%$ | 2,154 | -0,005 | 2,535 | 0,004  |
| $\phi_s > 30 \%$ | 1,244 | 0,015  | 3,065 | -0,008 |

La méthode de Chilton et Stainsby présentée précédemment dans la description de la référence de Fukushima (1999) permet de conclure qu'il s'agit d'un fluide d'Ostwald – de Waele rhéoépaississant.

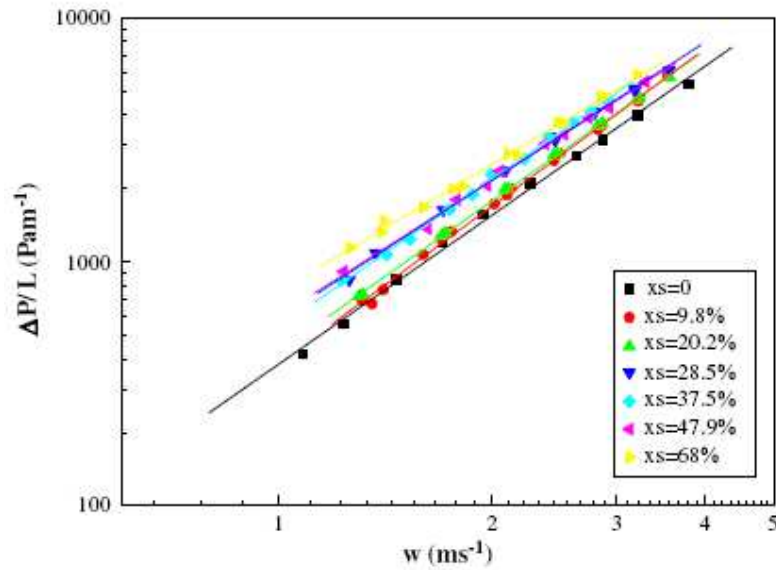


Figure I.24. Perte de charge en fonction de la vitesse de l'écoulement pour des coulis d'hydrates de HCFC 141-b (Wang *et al.*, 2008)

Dans le cadre de la thèse de Marinhas (2006), une étude a été menée sur la rhéologie des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> générés par injection directe de gaz dans de l'eau pré-refroidie pour une application en réfrigération secondaire. A partir de mesures de la pression différentielle et de la vitesse d'écoulement, malgré une dispersion croissante des données en fonction du taux d'hydrate, ce travail propose un modèle rhéologique empirique de type Herschel – Bulkley, dépendant de la fraction volumique en hydrate :

$$\tau_p = 1900 \left[ 2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln \phi_s)} \right] \quad (I-31)$$

Où les expressions des paramètres rhéologiques en fonction de la fraction volumique d'hydrate sont :

$$n = -0,77(1 + \ln \phi_s), \quad k = 1900\phi_s^{5,4}, \quad \tau_o = 3800\phi_s^{3,6} \quad (I-32),(I-33),(I-34)$$

La comparaison modèle – résultats expérimentaux est représentée sur la Figure I.25.

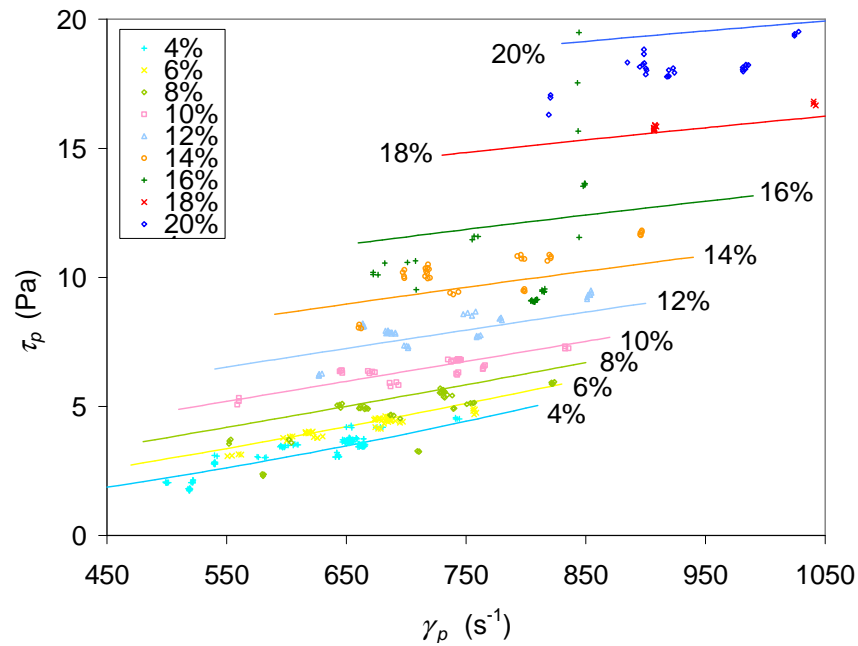


Figure I.25. Rhéogrammes expérimentaux pour la série de mesures de formation d'hydrates par injection (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation de type Herschel-Bulkley) (Marinhas, 2006)

Plus récemment, Martinez (2009) s'est intéressée dans le cadre de sa thèse à l'étude rhéologique d'un coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence d'un additif antiagglomérant, le Caflon CP/PE 62. L'étude rhéologique du coulis a permis de constater que la présence de Caflon CP/PE 62 améliore l'écoulement dès le début de l'application d'une contrainte (démarrage du pompage du coulis). En effet, si le comportement du coulis sans additif est bien reproduit par un modèle empirique de Herschel – Bulkley, l'étude de l'écoulement du coulis en présence de Caflon CP/PE 62 pour des taux d'hydrate de 4 % à 12 % a montré que le comportement rhéologique peut être représenté par un modèle simple de puissance ou de Ostwald - de Waele, puisque la contrainte de cisaillement minimale,  $\tau_{c,Caflon}$ , vaut 0.

$$\tau_{Caflon} = 1.692 \cdot \exp(-15.273\phi_s) \cdot \dot{\gamma}^{3.509\phi_s^{0.871}} \quad (I-35)$$

D'autre part, le comportement du coulis en présence de Caflon suit un comportement rhéofluidifiant ( $0 < n < 1$ ). La Figure I.26 représente le rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> formé par injection de gaz en présence de Caflon (résultats expérimentaux et modèle d'Ostwald de Waele).

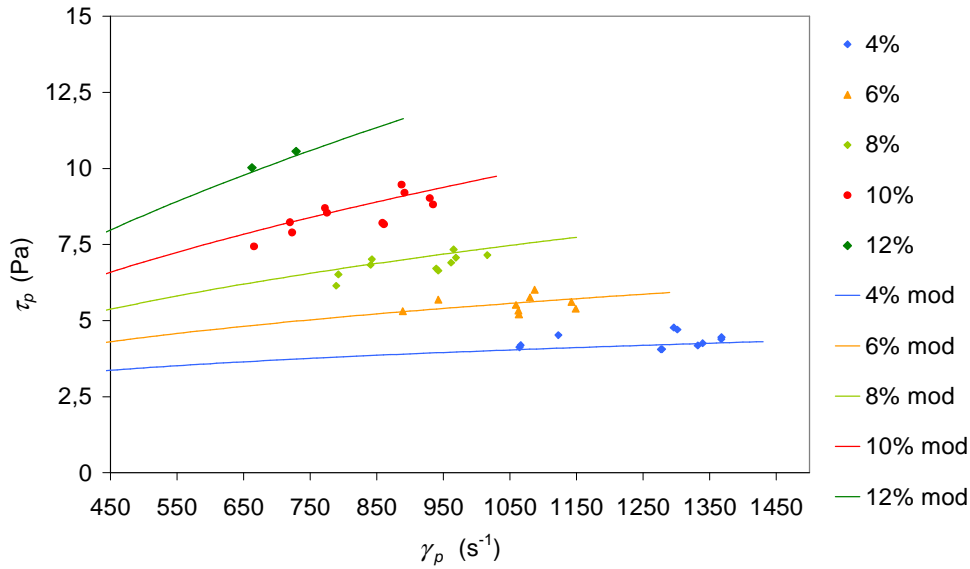


Figure I.26. Rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> formé par injection de gaz en présence de Caflon (points : résultats expérimentaux, lignes : résultats du modèle empirique type Ostwald de Waele) (Martinez, 2009)

On récapitule dans le Tableau I-8 les résultats issus des études expérimentales de la littérature concernant la rhéologie des coulis d'hydrates en phase aqueuse.

Tableau I-8. Etudes rhéologiques concernant les coulis d'hydrates en phase aqueuse

| <i>Auteurs</i>                   | <i>Description</i>  | <i>Type de mesure</i>   | <i>Comportement</i>  |
|----------------------------------|---|---|--|
| (Fukushima <i>et al.</i> , 1999) | eau-hydrate de sel<br>$\phi_s = 26-27-29-35 \%$   | Viscosimètre d'Ostwald<br>(2 tubes horizontaux,<br>$D_h = 27,6$ et $52,9$ mm)                                       | Fluide rhéofluidifiant ( $n \approx 0,6-0,3$ )<br>$k$ augmente linéairement avec $\phi_s$<br>de 1 à 20 mPa.s   |
| (Andersson & Gudmundsson, 2000)  | eau-hydrate de gaz<br>$x_s = 1-5-8-11 \%$<br>Particules : $5 \leq d \leq 50 \mu\text{m}$<br>probablement<br>$10 \leq d \leq 20 \mu\text{m}$ | Viscosimètre d'Ostwald<br>(2 tubes horizontaux,<br>$L = 3,71$ m, $D_h = 20$ mm<br>et<br>$L = 4,17$ m, $D_h = 8$ mm) | Fluide de Bingham pour $x_s \leq 11 \%$<br>en régime linéaire (pour $1 \leq x_s \leq 11 \%$ , $3 \leq k \leq 3,5$ mPa.s,<br>linéaire de la concentration en hydrate  |
| (Darbouret <i>et al.</i> , 2005) | eau-hydrates de TBAB<br>$\phi_s = 4 - 53 \%$  | Viscosimètre d'Ostwald  | Fluide de Bingham  |
| (Wang <i>et al.</i> , 2008)      | eau-hydrates de HCFC 141-b<br>$\phi_s = 10 - 70 \%$   | Viscosimètre d'Ostwald  | Fluide rhéoépaississant  |
| (Marinhas, 2006)                 | eau-hydrates de CO <sub>2</sub><br>$\phi_s = 4 - 20 \%$   | Viscosimètre d'Ostwald  | Fluide décrit par le modèle de Herschel – Bulkley (H-B) :<br>-Si $\phi_s < 5 \%$ Rhéoépaississant<br>-Si $5 \% < \phi_s < 10 \%$ - H-B rhéoépaississant<br>-Si $\phi_s = 10 \%$ -Plastique de Bingham<br>- Si $\phi_s > 10 \%$ - H-B rheofluidifiant |
| (Martinez, 2009)                 | eau-hydrates de CO <sub>2</sub> + additif Caflon CP/PE 62 (à concentration <2%)<br>$\phi_s = 4-20 \%$                                       | Viscosimètre d'Ostwald  | Fluide rhéofluidifiant   |

Les résultats des études présentées dans le Tableau I-8 semblent montrer que les coulis d'hydrates, contrairement aux coulis de glace, présentent dès les faibles concentrations en solide un comportement qui n'est pas caractéristique des fluides newtoniens. Néanmoins, les auteurs ne s'accordent pas sur le type de comportement rhéologique adopté par le fluide diphasique (fluide de Bingham, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant). Des mesures seront donc nécessaires pour la caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates de gaz étudiés.

## I-4. Quelques procédés innovants à base d'hydrates

De nombreux chercheurs ont proposé de tirer profit des propriétés des hydrates de gaz en les utilisant comme matériaux dans des procédés innovants pour le stockage et le transport des gaz (gaz naturel, hydrogène) ou de nouvelles techniques de séparation (dessalement de l'eau de mer, purification d'eaux usées, capture du CO<sub>2</sub> dans les effluents de combustion...). On décrit dans la section suivante trois applications qui ont atteint un niveau de développement assez avancé : le stockage de gaz naturel pour le transport développé au Japon, le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrates et un projet consistant à extraire le CH<sub>4</sub> des hydrates sédimentaires en y stockant de manière simultanée du gaz carbonique.

### I-4.1. Transport du gaz naturel sous forme d'hydrates

Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon. Il est transporté du point de production aux points de consommation éloignés par pipeline sous forme gazeuse ou par méthanier sous forme liquide : le gaz naturel liquéfié (LNG). Pour faire face à la demande croissante en gaz naturel et rendre plus compétitive l'exploitation des gisements gaziers de petites dimensions, un développement de systèmes plus économiques et plus pratiques pour transporter le gaz naturel est nécessaire.

La société japonaise Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd. (MES) mène un programme de recherche et développement sur le transport et le stockage de gaz naturel sous forme hydrate (NGH) depuis 1998. En 2001, MES a fondé une filiale qui se spécialise dans la technologie et le développement commercial lié au NGH. (NGH Japon CO.). Ltd travaille en vue d'un passage de la phase de développement technologique à la phase de commercialisation en 2012-13 et vise à livrer 10 millions de tonnes/an équivalent LNG de gaz naturel au moyen de NGH dans le monde entier d'ici 2020-2030.

Les hydrates de gaz naturel sont des clathrates de structure II dans laquelle les petites molécules comme le méthane et l'éthane occupent les petites cavités tandis que les molécules plus importantes comme le propane occupent les grandes cavités. A -20 °C et à pression atmosphérique, bien que thermodynamiquement instable, le NGH est stabilisé par un mécanisme cinétique encore mal connu. Il peut alors être conservé plusieurs jours en ne perdant qu'une faible proportion du gaz qu'il contient.

Le Tableau I-9 permet de comparer les technologies de transport du gaz naturel NGH et LNG. Le principal avantage du NGH est d'être produit à une température beaucoup moins basse que le LNG. Ainsi, les dépenses d'investissement de la chaîne d'approvisionnement (production, navire, stockage et regazéification) sont estimées inférieures de 20 à 25 % par rapport au LNG. Les études de faisabilité montrent que la chaîne de NGH a des avantages économiques, particulièrement pour l'exploitation de petits gisements et le transport sur des distances courtes ou moyennes (Takahashi *et al.*, 2005).



Tableau I-9. Comparaison des technologies NGH et LNG (Iwasaki *et al.*, 2005; NGH Japon CO.)

|                             | <i>NGH</i>   | <i>LNG</i>                      |
|-----------------------------|--|---------------------------------|
| <i>État</i>                 | Solide   | Liquide                         |
| <i>Température</i>          | -20°C  | -162°C                          |
| <i>Dans 1 m<sup>3</sup></i> | 165 Nm <sup>3</sup> Gaz Naturel<br>+0,8 m <sup>3</sup> eau | 600 Nm <sup>3</sup> Gaz Naturel |
| <i>Gravité</i>              | 0,85-0,95  | 0,42-0,47                       |

Nm<sup>3</sup> indique le volume aux conditions standard de 0°C et 1atm.

La Figure I.27 est un diagramme conceptuel du système de transport de gaz naturel présenté par MES (Takaoki *et al.*, 2005). Le gaz naturel exploité dans un gisement de gaz est transporté par des pipelines à l'usine et traité avec l'eau. Le NGH est granulé, stocké dans des réservoirs temporairement et chargé sur des transporteurs NGH, pour être acheminé au point de consommation. Les boulettes déchargées sont stockées dans des réservoirs et re-gazéifiées par une unité de gazéification. Le gaz naturel gazéifié est livré aux endroits de consommation. Après la regazéification, l'eau résiduelle peut être recyclée pour une nouvelle production de NGH.

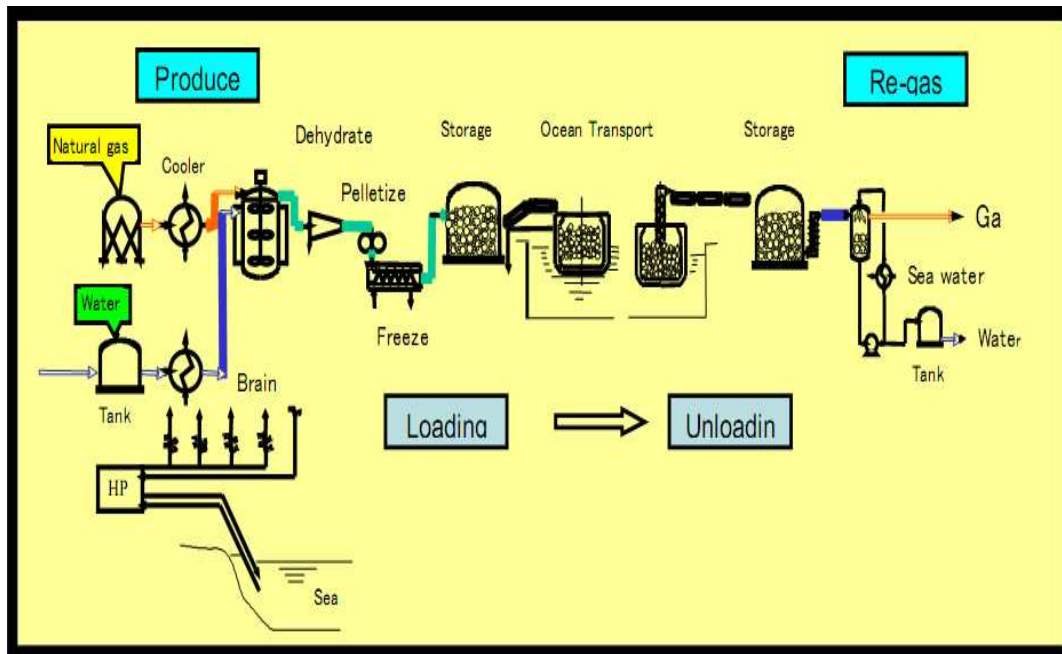


Figure I.27. Diagramme conceptuel de transport NGH (Takaoki *et al.*, 2005)

## I-4.2. Stockage d'hydrogène

Depuis sa découverte, l'hydrate d'hydrogène a suscité un grand intérêt en tant que matériau potentiel de stockage. En effet, le substrat de stockage est fait d'eau pure, qui est abondante et bon marché. De plus l'hydrogène est stocké sous forme moléculaire. Cela signifie qu'aucune réaction chimique n'est exigée pour sa restitution et que l'énergie à fournir est basse, donc que la génération de chaleur ne sera pas problématique. Cependant, l'inconvénient majeur de l'hydrate d'hydrogène pur est la haute pression exigée pour sa formation (200 MPa à 273 K) (Skiba *et al.*, 2008).

En 2004 Florusse *et al* (2004) ont démontré qu'un hydrate binaire se forme en présence d'hydrogène, de tétrahydrofurane (THF) et d'eau et que sa pression de formation est fortement réduite par rapport à celle de l'hydrate d'hydrogène seul (~5 MPa à 280 K). L'introduction d'une seconde molécule invitée, telle que le THF ou un sel de tétra-n-butylammonium TBA+X<sup>-</sup> (X= Br, F,...) permet de stabiliser et de conserver le clathrate d'hydrogène dans des conditions de pression et de température plus accessibles en raison de la structure des hydrates formés. L'hydrate mixte THF + H<sub>2</sub> présente une structure cubique de type (sII) dans laquelle la molécule de THF occupe toutes les grandes cavités (Pilette *et al.*, 2007). La Figure I.28 illustre la structure de l'hydrate mixte de THF et d'hydrogène. Les hydrates mixtes TBAX + H<sub>2</sub> sont des semi-clathrates tels que décrits au paragraphe I-2.2.2. Dans les deux cas, la structure qui accueille l'hydrogène est stable en elle-même en absence de gaz. L'insertion d'hydrogène dans les petites cavités disponibles ne fait qu'en renforcer la stabilité.

Les conditions de stabilité de ces hydrates, sous pression modérée et à température proche de l'ambiante, sont favorables pour une utilisation comme matériau de stockage d'hydrogène. C'est la raison pour laquelle ces composés suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique dans la perspective du développement futur d'une économie de l'hydrogène.

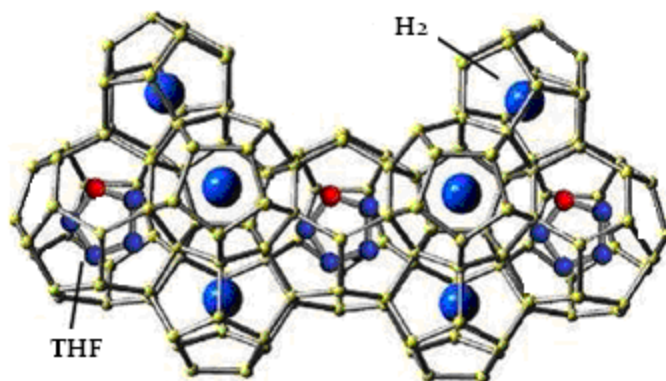
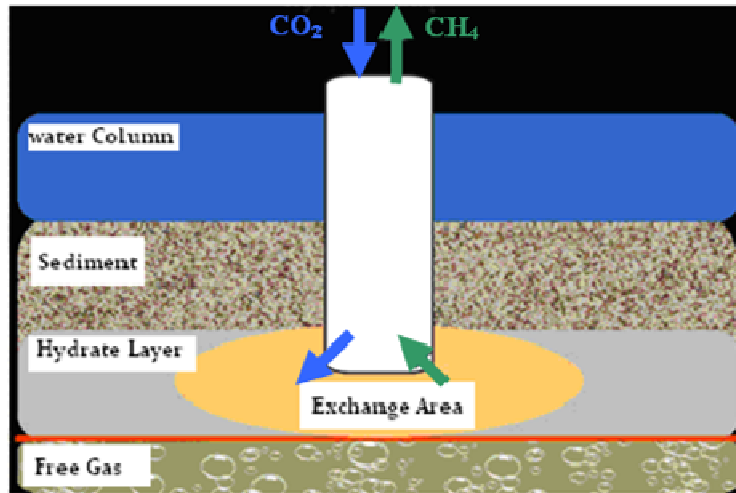


Figure I.28. Représentation structurale du clathrate H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-THF (Pilette *et al.*, 2007)

### I-4.3. Procédé simultané d'extraction de méthane et de stockage de CO<sub>2</sub>

Plusieurs explorations d'hydrates de gaz naturel ont confirmé par forage la présence de couches d'hydrates mélangées à du sable, vers 1000 mètres au dessous des fonds marins. Ces ressources sont largement réparties dans le monde, aussi bien dans les océans que dans les mers intérieures. Les laboratoires de recherche, privés ou publics, en relation avec les professionnels du secteur pétrolier, se posent donc la question du mode possible d'exploitation de ces gisements. Plusieurs possibilités sont envisagées telles que l'apport de chaleur venant de la surface qui déstabiliserait l'hydrate et libèrerait le gaz (thermal stimulation). La mise en dépression est également une hypothèse de travail ou bien l'apport d'inhibiteurs de formation d'hydrates, puissants antigels qui déstabilisent la structure du clathrate. L'utilisation d'un mélange combustible, permettant d'entretenir une combustion maîtrisée est également envisagée. Mais le procédé le plus élégant, imaginé par le japonais Ohgaki (Ohgaki *et al.*, 1996), consisterait à injecter du CO<sub>2</sub> qui viendrait se substituer au méthane dans les hydrates de gaz. La réaction d'échange permettrait de séquestrer du CO<sub>2</sub> et de récupérer le méthane.



FigureI.29. Projet SUGAR (SUGAR)

Cette réaction de substitution est thermodynamiquement possible, les clathrates de CO<sub>2</sub> étant plus stables que ceux du méthane, mais des études réalisées par spectroscopie Raman montrent que la cinétique de la réaction est très lente (Uchida *et al.*, 2001). Cependant il est maintenant connu que l'addition d'azote par exemple permet d'accélérer la réaction. Le Leibnitz Institut de l'Université de Kiel a lancé en 2008 un vaste programme d'étude des problèmes posés pour arriver à une future exploitation des hydrates : c'est le programme " (SUGAR) (Submarine Gas hydrate)", dont le but est d'extraire du méthane à partir d'hydrates de méthane dans les fonds marins et de stocker de façon sûre, dans ces mêmes fonds marins, du CO<sub>2</sub> provenant de centrales thermiques et d'autres sites industriels. A travers l'échange de méthane contre du CO<sub>2</sub>, c'est ainsi un approvisionnement énergétique durable qui devrait être favorisé. Ce projet doit, entre autres, aborder durant trois ans (2008-2010) l'étude des conditions d'accélération de la réaction d'échange en jouant sur l'apport d'autres gaz que le CO<sub>2</sub>, l'apport de chaleur par combustion contrôlée ou de polymères susceptibles d'aider à la réaction d'échange.

## I-5. Conclusions - Choix des additifs retenus pour l'étude

On a vu dans ce chapitre les avantages de la réfrigération secondaire dans une perspective de réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'avenir de cette technologie repose en grande partie sur l'émergence de fluides frigoporteurs efficaces et non polluants. L'efficacité énergétique du procédé dépend au premier ordre de la densité de charge frigorifique transportable par le frigoporteur, ce qui rend préférable le recours à un fluide diphasique. Les technologies existantes ou en développement utilisent des FFD liquide – solide, sous la forme de coulis de glace ou de coulis d'hydrates salins. Dans les deux cas, on cherche à bénéficier des énergies de fusion élevées que présentent les solides aqueux, en raison de la force des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de ces structures. Utilisés comme MCP, la glace ou les hydrates permettent ainsi de maximiser la densité de froid transporté par unité de volume (ou de masse) de coulis. De plus, constitués en totalité ou en majorité d'eau, ces matériaux sont bon marché et peu nocifs vis-à-vis de l'environnement.

Ces coulis ont néanmoins un inconvénient majeur lié à leur mode de production. Les dispositifs mécaniques servant à disperser les cristaux produits sur une surface froide dans la phase liquide de transport sont coûteux, consommateurs d'énergie et ont un débit de production limité. La fabrication du coulis est pour ces raisons une étape pénalisante pour l'économie du procédé de réfrigération secondaire. Afin de palier ces inconvénients, des recherches ont été menées au cours des dernières années avec comme objectif de promouvoir l'emploi d'hydrates de gaz comme MCP. La formation des hydrates de gaz peut en effet se passer de tout système mécanique et nécessite simplement d'injecter le gaz dans une solution refroidie. Si les premiers résultats obtenus avec l'hydrate de CO<sub>2</sub> se sont avérés très intéressants en terme d'énergie de changement de phase, la pression élevée requise pour sa formation rend peu réaliste l'utilisation de ce matériau dans une installation industrielle.

Des études menées dans le cadre d'autres applications des hydrates, comme le captage ou le stockage de gaz, ont permis d'identifier des additifs promoteurs. Ces additifs, comme le tétrahydrofurane ou le trichlorofluorométhane, abaissent la pression de formation des hydrates dans des proportions considérables en favorisant la formation de structures mixtes, plus stables que celle de l'hydrate de gaz seul. Bien entendu, ni l'un ni l'autre ne sont envisageables pour une utilisation à grande échelle, le premier présentant des risques sérieux pour la sécurité et la santé et le second appartenant à la famille des CFC dont l'usage industriel est aujourd'hui interdit. On se tourne alors vers les semi-clathrates, une famille d'hydrates connue depuis longtemps mais encore peu utilisée en association avec des gaz. Des travaux récents ont montré la possibilité de former des hydrates mixtes de gaz en présence de certains halogénures de tétraalkylammonium. Ces promoteurs de semi-clathrates ont une faculté d'abaisser la pression de formation des hydrates de gaz comparable à celle des autres additifs stabilisants. Non inflammables et plus stables vis-à-vis de l'oxydation que le THF, ce sont en outre des solides non volatils et qui de ce fait ne présentent pas de risque de dissémination atmosphérique. Enfin, la grande variété des représentants de cette famille laisse entrevoir un champ d'étude très vaste.

Certains représentant ont été éliminés d'emblée du cadre de cette étude pour des raisons évidentes. Il en va ainsi des fluorures de tétraalkylammonium, qui sont des poisons mortels, ou des hydroxydes, très corrosifs. On n'a par ailleurs retenu que des sels facilement disponibles commercialement, la synthèse d'additifs nouveaux n'entrant pas dans les objectifs de notre travail. Il était également intéressant d'explorer des MCP adaptés à des domaines

d'application divers. On a pour cela sélectionné des additifs qui forment des semi-clathrates dont la fusion a lieu dans différents domaines de températures.

Pour ces différentes raisons, on a retenu le chlorure de tétra-n-butylammonium (TBACl), le nitrate de tétra-n-butylammonium (TBANO<sub>3</sub>) et le bromure de tétra-n-butylphosphonium (TBPB), trois sels connus pour former à pression atmosphérique les hydrates simples suivants : TBACl.30H<sub>2</sub>O, TBPB.36H<sub>2</sub>O et TBANO<sub>3</sub>.26H<sub>2</sub>O auxquels correspondent respectivement les températures de fusion 15,1 °C, 8,9 °C et 5,4 °C.

Un quatrième sel, le chlorure de tri-n-butylméthylammonium (TBMAC), a été inclus à cette sélection bien que ce composé n'ait, à notre connaissance, jamais été identifié comme formateur d'hydrate. Compte tenu de la grande variété des semi-clathrates connus, il nous est apparu probable que nombre de promoteurs de cette structure demeurent encore ignorés. Ce choix répond à une volonté de confirmer une telle hypothèse.



## Chapitre II : Matériels et méthodes

On décrit dans ce chapitre les équipements utilisés et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour ce travail.

Afin d'être utilisé comme fluide frigoroporteur diphasique pour la réfrigération secondaire, les coulis d'hydrates doivent respecter plusieurs spécifications. Tout d'abord, le MCP hydrate doit remplir les critères thermodynamiques requis par les applications visées. Cela suppose une enthalpie de dissociation élevée, des températures de changement de phase adaptées à différents domaines d'application allant de la conservation de produits alimentaires ou pharmaceutiques à la climatisation résidentielle (entre 0 et 15 °C) et une pression de fonctionnement faible. Ces aspects sont étudiés par la technique de calorimétrie différentielle programmée à pression contrôlée de gaz (HP-DSC).

D'autre part, les coulis doivent pouvoir transporter et transférer efficacement la charge frigorifique. Une boucle pilote équipée d'un système d'analyse rhéologique reposant sur le principe du viscosimètre d'Ostwald est utilisée pour étudier la formation et le comportement du coulis d'hydrates en écoulement.



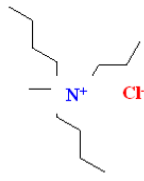
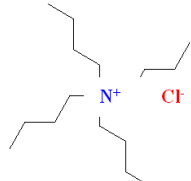
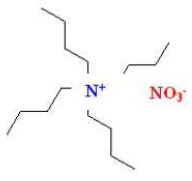
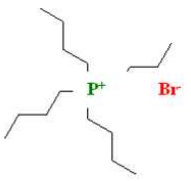







## II-1. Matériaux

Les matériaux employés sont :

- L'eau : elle est fraîchement distillée au laboratoire et dégazée par dépressurisation avant utilisation.
- Le dioxyde de carbone : il s'agit du CO<sub>2</sub> N45 fourni par Air Liquide d'une pureté de 99,995 %.
- Le chlorure de tributylméthylammonium (TBMAC), le chlorure de tétrabutylammonium (TBACl), le nitrate tétrabutylammonium (TBANO<sub>3</sub>) et le bromure le tétrabutylphosphonium (TBPB) : ces sels d'ammonium et de phosphonium quaternaires sont fournis par la société Sigma Aldrich. Ils sont conditionnés sous la forme de flacons de 100g de cristaux blanc. La pureté de chacun de ces produits est de 98 %, leurs propriétés sont décrites dans le tableau II-1 (données tirées de la fiche de sécurité MSDS).

Tableau II-1. Propriétés des sels quaternaires étudiés

|                                | <i>TBMAC</i>   | <i>TBACl</i>   | <i>TBANO<sub>3</sub></i>  | <i>TBPB</i>   |
|--------------------------------|--|--|---|---|
| <i>Formule brute</i>           | C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> NCl  | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NCl · H <sub>2</sub> O                                       | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NNO <sub>3</sub>  | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> PBr   |
| <i>Formule semi développée</i> |           |           |   |        |
| <i>Masse molaire (g/mol)</i>   | 235,84   | 295,93   | 304,8   | 339,33  |
| <i>Sécurité</i>                |  Irritant |  Irritant |  Irritant<br> Oxydant |  Nocif |
| <i>Solubilité dans l'eau</i>   | Très solubles  |  |   |   |

## II-2. L'analyse calorimétrique différentielle

### II-2.1. Principe

L'analyse calorimétrique différentielle, ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), consiste à mesurer en continu le flux de chaleur échangé entre une cellule contenant l'échantillon et un thermostat au cours d'un programme de température imposé. Afin d'éliminer les instabilités dues à d'autres causes que la transformation du système étudié, on soustrait à ce signal un signal de référence obtenu simultanément sur une cellule, vide ou contenant un matériau thermiquement inerte, placée dans le même environnement. Un schéma de principe d'un appareil de DSC est représenté sur la Figure II.1.

Cette technique permet de déterminer les variations d'enthalpie dite sensible, liée à l'échauffement de l'échantillon, et d'en déduire la capacité calorifique du corps étudié. Elle permet également de mesurer les variations de chaleur latente, ou enthalpies de transition de phases, plus particulièrement dans les systèmes solide - solide et solide - liquide. Elle est en outre utilisée pour déterminer indirectement les températures de changement de phase grâce à un étalonnage en température. Ces mesures se font au réchauffement car les transitions au refroidissement ont en général lieu hors équilibre. Les mesures DSC au refroidissement ont été abondamment employées pour l'étude des phénomènes de surfusion et des mécanismes de cristallisation, que ce soit en phase continue ou en émulsions (Clausse, 1975; Clausse, 1998a; Clausse, 1998b; Dalmazzone *et al.*, 2009; Hamed, 2006; Lafargue *et al.*, 1973).

Bien d'autres applications de la DSC, qui ne sont pas en rapport avec notre travail, peuvent être évoquées. La mesure des énergies de réaction, la détermination de la pureté d'un composé ou les études de stabilité thermique en sont quelques exemples.

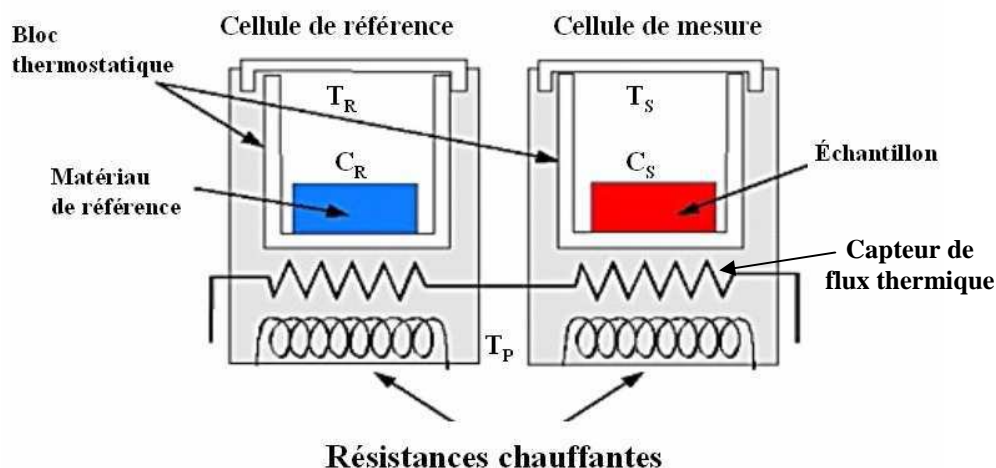


Figure II.1. Principe d'un appareil DSC

Afin d'établir la relation entre le flux thermique enregistré et les variations d'enthalpie de l'échantillon, on nomme  $R$  la résistance thermique, supposée identique, entre chaque cellule et le bloc calorimétrique. On peut exprimer le flux thermique échangé entre le bloc

calorimétrique (de température  $T_B$ ) et la cellule de mesure ( $T_E$ ) ou la cellule de référence ( $T_R$ ), respectivement, par les relations ci-dessous :

$$\frac{dq_E}{dt} = \frac{T_B - T_E}{R} \quad (\text{II-1})$$

$$\frac{dq_R}{dt} = \frac{T_B - T_R}{R} \quad (\text{II-2})$$

En nommant respectivement  $C_E$  et  $C_R$  les capacités calorifiques des cellules de mesure et de référence et  $h$  l'enthalpie de l'échantillon, on peut établir un bilan thermique appliqué à chaque cellule :

$$\frac{dq_E}{dt} = -\frac{dh}{dt} + C_E \frac{dT_E}{dt} \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{dq_R}{dt} = C_R \frac{dT_R}{dt} \quad (\text{II-4})$$

En développant les bilans thermiques appliqués au système et à la cellule de référence, on obtient l'équation fondamentale de l'analyse calorimétrique différentielle :

$$\frac{dq}{dt} = (C_E - C_R) \frac{dT_B}{dt} - \frac{dh}{dt} - RC_E \frac{dq^2}{dt^2} \quad (\text{II-5})$$

Dans cette relation,  $\frac{dq}{dt}$  représente la puissance enregistrée par le calorimètre,  $(C_E - C_R) \frac{dT_B}{dt}$  le décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du signal qui est dû à la différence de chaleurs spécifiques entre l'échantillon et la référence,  $\frac{dh}{dt}$  la variation d'enthalpie de l'échantillon au cours d'une transformation et  $-RC_E \frac{dq^2}{dt^2}$  les phénomènes transitoires liés aux échanges de chaleur entre l'échantillon et le bloc thermostatique.

$C_S$  est fonction de la composition de l'échantillon, et de la chaleur spécifique des phases présentes dans le système. En l'absence de toute transformation au sein de l'échantillon,  $\frac{dh}{dt} = 0$  et la solution de l'équation fondamentale est :

$$\frac{dq}{dt} = (C_E - C_R) \frac{dT_B}{dt} - A \exp \frac{-t}{RC_E} \quad (\text{II-6})$$

Où  $A$  est une constante. Quand  $t$  est suffisamment grand devant  $RC_E$  :

$$\frac{dq}{dt} = (C_E - C_R) \frac{dT_B}{dt} \quad (\text{II-7})$$

et  $dq/dt$  s'identifie à la ligne de base du signal thermique. En absence de changement d'état dans l'échantillon, il s'agit d'une ligne quasiment parallèle à la ligne zéro du calorimètre car  $C_E$  et  $C_R$  varient peu. En revanche, la capacité calorifique  $C_E$  peut être modifiée suite à un changement de phase dans l'échantillon, et la ligne de base se trouve alors décalée.

## II-2.2. Mesure des températures de changement de phase par DSC

La mesure des températures de changement de phase est nécessairement indirecte puisque aucun dispositif thermométrique n'est présent dans la cellule porte échantillon. En réalité, seule la température du four  $T_B$  est mesurée. Pour cette raison, la validité thermodynamique des mesures de température par DSC requiert que soient respectées plusieurs conditions essentielles :

- L'étalonnage en température de l'appareil DSC doit être réalisé avec soin, en plusieurs points de la gamme expérimentale étudiée et à plusieurs vitesses de réchauffement afin de pouvoir corriger les écarts entre la température mesurée et la température de l'échantillon quelles que soient les conditions opératoires.
- L'échantillon doit rester thermiquement homogène, ce qui implique une faible vitesse de chauffe et un petit volume d'échantillon. D'une manière générale, le produit masse d'échantillon  $\times$  vitesse de programmation doit être aussi petit que le permettent la sensibilité de l'appareil et les impératifs pratiques, comme le temps d'expérimentation.
- Les conditions opératoires doivent être extrêmement répétables d'un essai à l'autre. En particulier, les cellules doivent être si possible toujours les mêmes, remplies et positionnées dans leur logement toujours de la même façon.

La température de l'échantillon est déterminée à partir de  $T_B$  en utilisant l'équation suivante déduite des bilans thermiques du système en assimilant  $dT_R/dt$  à  $dT_B/dt$  ( $t \gg RC_r$ ) :

$$T_E = T_B - R \frac{dQ}{dt} - RC_E \frac{dT_B}{dt} \quad (\text{II-8})$$

Où

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dq}{dt} - (C_E - C_R) \frac{dT_B}{dt} \quad (\text{II-9})$$

$dQ/dt$  représente le signal thermique à partir de la ligne de base au cours des transitions, et le terme  $R C_E dT_B/dt$  est le terme du retard thermique dû à l'inertie thermique de la cellule.

Au cours d'une transition du premier ordre, comme dans le cas de la fusion d'un corps pur, la température de l'échantillon est constante :  $T_E = T_F$ , tandis que la température mesurée suit le programme imposé :  $dT_B / dt = \text{cte}$ . On obtient alors en dérivant l'expression (II-8) :

$$\frac{1}{R} = \frac{d\left(\frac{dQ}{dt}\right)}{dT_B} \quad (\text{II-10})$$

La résistance thermique est donc l'inverse de la dérivée du flux thermique  $dQ/dt$  par rapport à la température mesurée pendant une transition du premier ordre. L'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic avec la ligne de base est dénommée point d'onset. Lors d'une transformation à température constante (telle que la fusion d'un corps pur ou d'un eutectique), le point d'onset donne la température d'équilibre. La relation est valide pour toute transformation réversible et peut donc s'appliquer à une transition non isotherme (transitions à température variable, représentatives de systèmes de variance supérieure). En tout point du thermogramme, même pour les transitions à caractère non isotherme, la température de l'échantillon s'obtient alors par une projection sur la ligne de base selon une direction parallèle au front de montée linéaire d'un pic de transition isotherme.

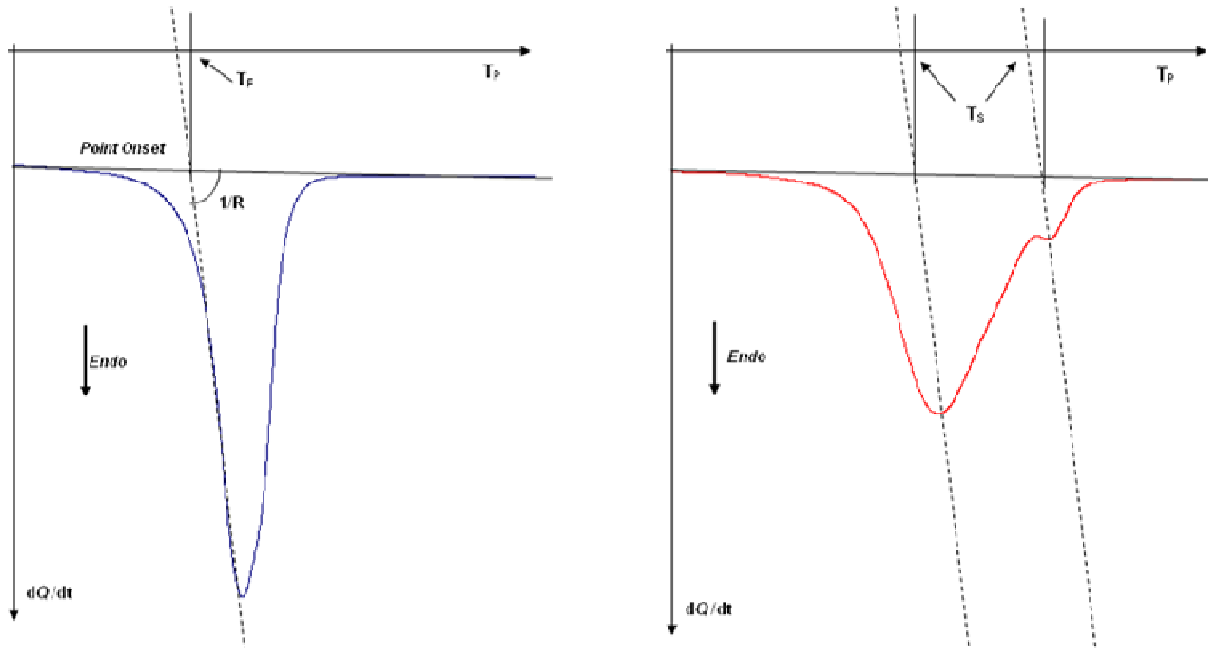


Figure II.2. Exemple type de mesure de la température de dissociation à partir d'un thermogramme dans le cas d'une transformation à température constante (gauche) et d'une transformation progressive (droite)

L'étalonnage en température des appareils DSC est réalisé à partir de thermogrammes de fusion de corps purs. Différents composés, correspondant à différentes températures de fusion, ont été définis comme standards pour cet étalonnage (Sabbah *et al.*, 1999). L'écart entre la température de fusion du standard et le point onset du pic de fusion est mesuré à différentes vitesses de réchauffement. Cette opération est répétée avec différents standards, ce qui permet de représenter l'écart  $T_E - T_B$  comme une fonction simple de  $T_B$  et  $dT_B/dt$ , de la forme :

$$T_E - T_B = A + B \cdot T_B + C \frac{dT_B}{dt} + D \left( \frac{dT_B}{dt} \right)^2 \quad (\text{II-11})$$

Cette fonction corrective est ensuite appliquée pour obtenir des thermogrammes en « température d'échantillon ». Il faut toutefois garder à l'esprit que la température de l'échantillon n'est égale à la température de l'échelle du thermogramme qu'en absence de

phénomène thermique. Dans le cas contraire, la correction représentée sur la Figure II.2 doit être appliquée.

### II-2.3. Mesure des enthalpies de changement de phase

La variation d'enthalpie de l'échantillon lors d'une transformation quelconque est mesurée en intégrant l'aire délimitée par le signal thermique et la ligne de base du thermogramme, comme le montre la Figure II.3. Dans le cas d'une fusion de corps pur, cette variation d'enthalpie s'identifie sans ambiguïté à l'enthalpie de fusion du corps à la température de fusion correspondante.

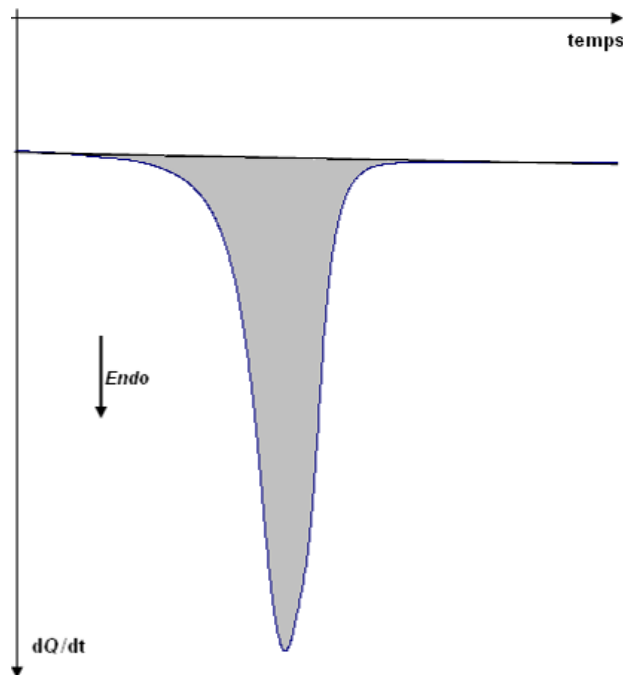


Figure II.3. Détermination de la chaleur de transformation d'un échantillon à partir d'un thermogramme

Des cas plus complexes se présentent fréquemment, rendant moins évidente l'interprétation des variations d'enthalpie.

#### II-2.3.1. Cas d'un mélange

La Figure II.4 montre le thermogramme obtenu au réchauffement avec un mélange eau – tétrahydrofurane (THF) à 14,5 % en masse de THF (résultat tiré du travail de Martinez, (2009)). On obtient après cristallisation un mélange solide diphasique composé de l'hydrate THF.17H<sub>2</sub>O et de glace. Dans ce cas, la fusion se fait en deux temps : la fusion à température constante du mélange eutectique, suivi de la fusion progressive de l'hydrate excédentaire. L'intégration du signal donne alors une enthalpie globale mais qui ne peut être reliée à la fusion d'un corps précis.

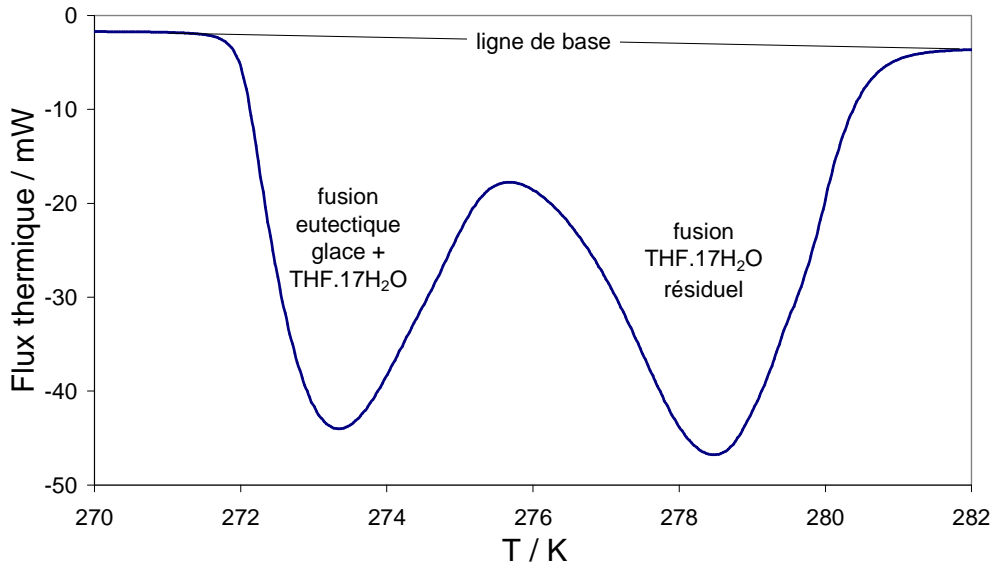


Figure II.4. Thermogramme de réchauffement d'un binaire THF-H<sub>2</sub>O.

### II-2.3.2. Présence de phases métastables

En présence de phases métastables, il peut y avoir recouvrement de pics ou cristallisation au réchauffement. De plus, l'enthalpie mesurée ne peut pas être ramenée à une quantité précise de matière (cf. Figure II.5).

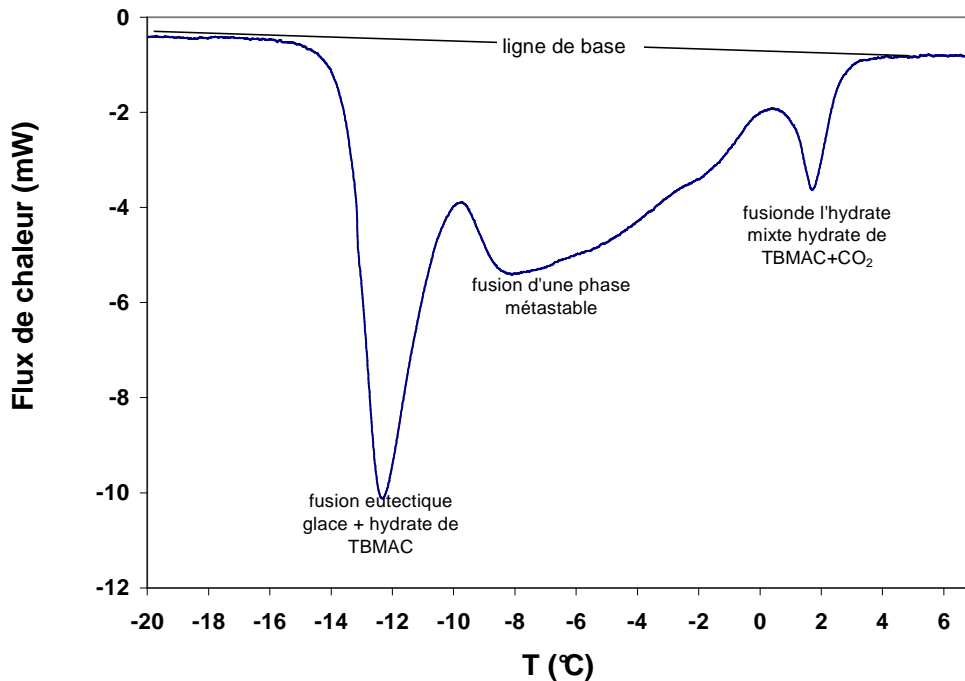


Figure II.5. Thermogramme de réchauffement d'un ternaire TBMAC-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

### II-2.3.3. Cas d'un composé à fusion non congruente

Dans le cas d'un composé à fusion non congruente, la fusion ne donne pas une phase liquide mais un mélange diphasique. L'enthalpie mesurée n'est donc pas assimilable à une enthalpie de fusion.

La mesure des enthalpies requiert également un étalonnage. Pour cela plusieurs méthodes sont envisageables. Si l'étalonnage électrique est le plus rigoureux, on préfère souvent dans la pratique une méthode d'étalonnage qui se rapproche du type de mesures qui seront réalisées. S'agissant de mesurer des enthalpies de fusion, il est commode d'utiliser les mêmes thermogrammes de fusion de corps purs que ceux employés pour l'étalonnage en température. Les enthalpies de fusion des standards calorimétriques sont en effet connues avec une très bonne précision et il est alors possible de déterminer la sensibilité du capteur de flux thermique à différentes températures dans la gamme intéressante pour l'étude réalisée.

## II-2.4. Dispositifs expérimentaux

Deux appareils d'analyse calorimétrique différentielle de marque SETARAM ont été utilisés pour l'étude de la formation des hydrates, le DSC 111 et le HP  $\mu$ DSC VII.

### II-2.4.1. Le DSC 111

Le premier montage utilisé est bâti autour d'un DSC 111 équipé de cellules à pression de gaz contrôlée (cf. Figure II.6).

La cellule est constituée d'un creuset cylindrique (12 mm de hauteur, 7 mm de diamètre extérieur et 200  $\mu$ l de volume intérieur) en acier inoxydable dont la base est fermée à l'aide d'un bouchon conique serti par un joint en aluminium. Un tube fin, en acier inoxydable soudé à la partie supérieure du creuset et muni à son extrémité d'un raccord fileté, permet l'alimentation en gaz de la cellule. La pression de service de ces cellules est de 10 MPa. Un capteur de pression monté sur la ligne d'alimentation indique la pression du gaz avec une résolution de 10 kPa. Un raccord supplémentaire fixé sur le support de la cellule permet le balayage de l'environnement extérieur des creusets en azote gazeux pour éviter la condensation d'eau atmosphérique dans les zones froides.

Le refroidissement du four DSC est assuré à l'aide d'une circulation en boucle fermée d'azote gazeux refroidi dans l'azote liquide. Ce dispositif permet d'atteindre des températures très basses (voisines de 150 K). Un ordinateur muni d'une interface logicielle adaptée à l'appareil gère les programmes thermiques et enregistre en temps réel le flux thermique et la température. Cet appareil nous a essentiellement servi pour la mesure des températures d'équilibre.



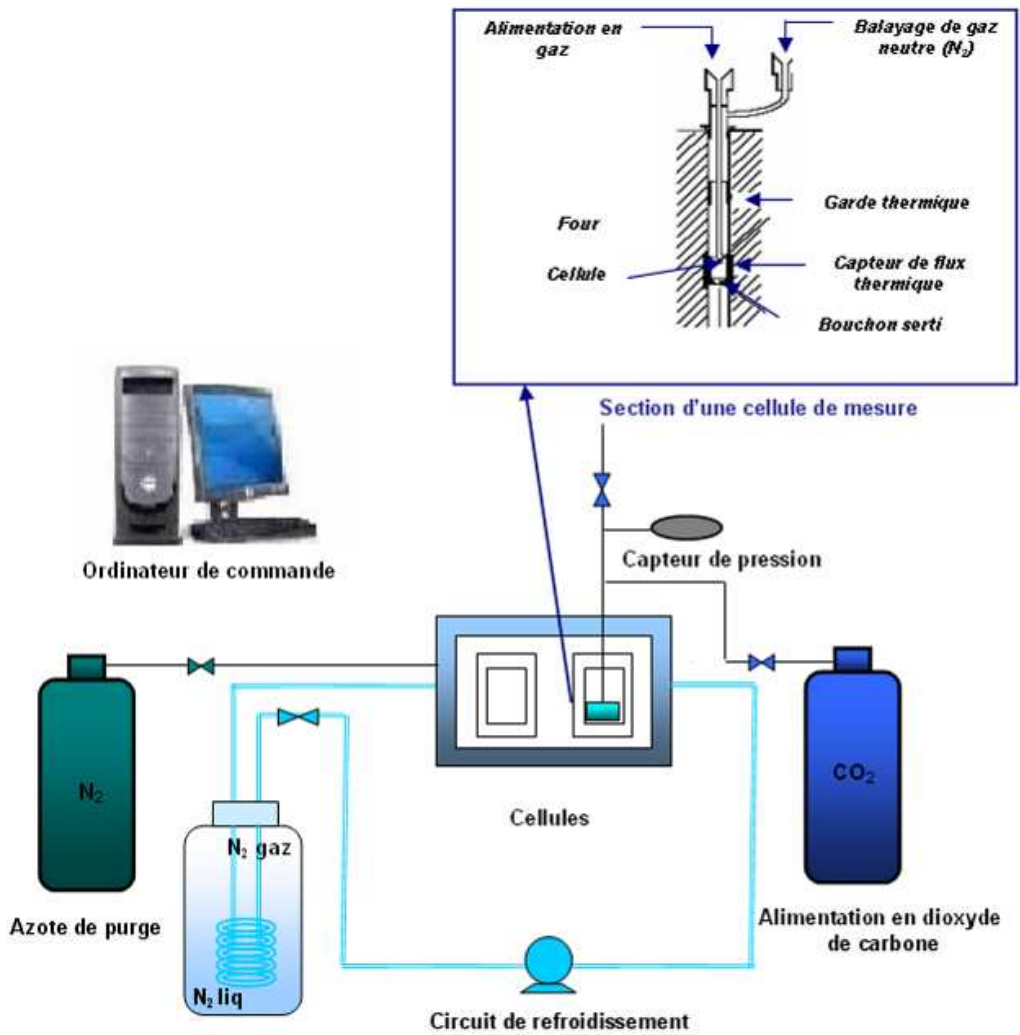
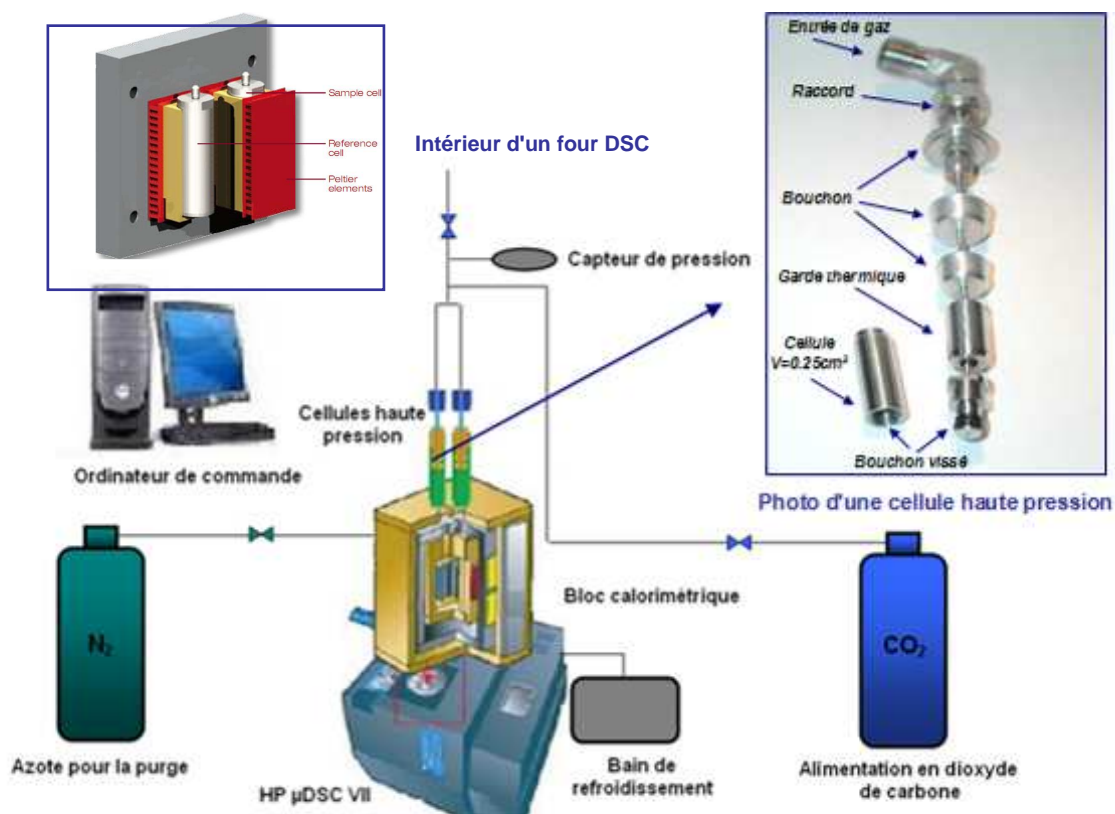


Figure II.6. Montage expérimental basé sur l'appareil DSC 111

### II-2.4.2. Le HP micro-DSC VII

Le deuxième montage utilisait un HP  $\mu$  DSC VII (cf. Figure II.5). Cet appareil a été développé par SETARAM, en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, à la suite des travaux réalisés sur le DSC 111 (Hamed, 2006). Il est équipé de cellules haute pression en Hastelloy de 0,25 ml de volume interne et qui permettent de travailler à des pressions atteignant 40 MPa. Les cellules sont fermées par un bouchon vissé, l'étanchéité de l'ensemble étant assurée par un joint élastomère retenu par une bague anti-extrusion. Le domaine de température est compris entre  $-45^{\circ}\text{C}$  et  $+120^{\circ}\text{C}$ .

Figure II.7. Montage expérimental basé sur l'appareil  $\mu$ DSC VII

Par rapport au DSC 111, le HP  $\mu$ DSC VII offre les avantages suivants :

- Le capteur de flux est beaucoup plus sensible et le four offre une bien meilleure stabilité thermique.
- Le refroidissement du four est assuré par des éléments Peltier refroidis par une circulation d'eau réfrigérée et on s'affranchit ainsi de l'utilisation de l'azote liquide.
- Le système de refroidissement est entièrement automatisé, ce qui permet de programmer des expérimentations de longue durée sans nécessiter une présence permanente.
- Les cellules à assemblage vissé sont plus simples à manipuler.

Pour ces raisons, le  $\mu$ DSC VII a été utilisé pour les mesures d'enthalpies qui demandent des temps d'expérimentation très longs.

### II-2.4.3. Etalonnages

Les instruments de DSC sont livrés étalonnés. Cependant, si la sensibilité du capteur thermique est à peu près indépendante des conditions opératoires, la correction de température fait intervenir la résistance thermique du système et peut donc varier fortement selon le type de cellule utilisée. C'est pourquoi nous avons effectué l'étalonnage en température des appareils de DSC équipés des cellules à pression de gaz contrôlée, dans une plage de températures couvrant le domaine expérimental étudié. Le DSC 111 a été étalonné en utilisant la fusion du mercure (99,9999 %,  $T_f = 234,4$  K) et du gallium (99,9999 %,  $T_f = 302,9$  K). Le HP- $\mu$ DSC VII a été étalonné en température à l'aide de gallium et de naphthalène (99,9 %,  $T_f = 353,4$  K). Les étalonnages en température et en enthalpie ont été vérifiés en utilisant la

fusion d'eau pure fraîchement distillée. Les incertitudes obtenues sont conformes à ce qui est communément admis en DSC, soit  $\pm 0,2$  K en température et  $\pm 1$  % en enthalpie. Dans le cas d'une fusion progressive la précision est moins bonne et l'incertitude peut atteindre  $\pm 0,5$  voire  $\pm 1$  °C selon la forme du thermogramme.

## II-2.5. Protocoles expérimentaux

Le laboratoire de Génie des Procédés de l'ENSTA a développé et validé au cours de nombreuses études la mesure des températures et des enthalpies de dissociation d'hydrates de gaz par analyse calorimétrique différentielle sous pression de gaz contrôlée (Dalmazzone *et al.*, 2004; Dalmazzone *et al.*, 2002a; Dalmazzone *et al.*, 2002b; Kharrat & Dalmazzone, 2003; Marinhas, 2006; Martinez, 2009; Martinez *et al.*, 2008). Deux protocoles différents sont employés pour mesurer les températures de dissociation d'hydrates en fonction de la pression de gaz et les enthalpies de dissociation.

### II-2.5.1. Protocole de mesure des températures de dissociation

Compte tenu des conditions de validité thermodynamique évoquées plus haut, il est préférable d'effectuer la mesure des températures de dissociation sur des quantités très faibles d'hydrate. La formation des hydrates peut alors être brève, la sensibilité des appareils de DSC leur permettant de détecter la fusion de quantités infimes.

Toutes les mesures de température de transition de phase ont été réalisées selon le même protocole. Un échantillon de 50  $\mu$ l de volume est introduit dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue. La cellule est ensuite placée dans le four puis reliée à l'alimentation en gaz et purgée plusieurs fois pour chasser l'air qu'elle contient. La pression d'étude est appliquée et gardée constante pendant toute la durée de l'expérimentation. Le four DSC est ensuite refroidi jusqu'à cristallisation complète de l'échantillon, ce qui nécessite des températures bien plus basses que les températures de fusion des diverses phases solides (hydrate, glace) en raison du phénomène de surfusion. Enfin, un réchauffement à faible vitesse est programmé pour obtenir la fusion des phases solides. Le profil de température utilisé était typiquement constitué d'un refroidissement de l'ambiante à  $-20$  °C à la vitesse de  $3$  °C.min<sup>-1</sup> suivi d'un réchauffement jusqu'à  $25$  °C à  $0,5$  °C.min<sup>-1</sup>. Cette faible vitesse de réchauffement, combinée à la faible masse d'échantillon, assure une bonne homogénéité thermique et des conditions de fusion proches de l'équilibre thermodynamique.

### II-2.5.2. Protocole de mesure des enthalpies de changement de phase

Pour la mesure quantitative des enthalpies de changement de phase, il est indispensable que la conversion de l'échantillon aqueux en hydrates soit totale car il serait impossible de déterminer précisément la quantité d'eau libre résiduelle. Le protocole mis en œuvre est alors beaucoup plus long et complexe que précédemment.

La formation de l'hydrate de gaz nécessite l'insertion d'un gaz peu soluble dans une phase condensée. Ce processus est très lent et il s'établit une compétition entre la cristallisation de phases métastables (glace, hydrate simple de sel) et celle de la phase thermodynamiquement stable (hydrate mixte). Même si elle doit finalement avoir lieu, la conversion totale de

l'échantillon en hydrate mixte est un processus extrêmement lent dans les conditions opératoires de la DSC, en absence de dispositif d'agitation. De plus, il est impossible de suivre l'avancement de la réaction.

Afin de permettre un tel suivi et de s'assurer de la disparition des phases indésirables, un protocole expérimental basé sur une succession de cycles de cristallisation / fusion a été mis au point (Marinhas, 2006). Au cours de chaque cycle on procède à un refroidissement jusqu'à la cristallisation de tout l'échantillon ( $T_{inf} = -20$  °C) suivi d'un réchauffement de l'échantillon à une température supérieure  $T_{sup}$  qui ne doit jamais atteindre la température de dissociation de l'hydrate mixte recherché. Au cours de ce réchauffement, seules les phases métastables sont donc détruites. Comme le montre la Figure II.8 dans le cas de la formation d'un hydrate mixte de TBPB- $\text{CO}_2$ , une diminution progressive des pics de cristallisation et de fusion atteste de la disparition de l'eau libre et, par conséquent, de l'accumulation de l'hydrate mixte.

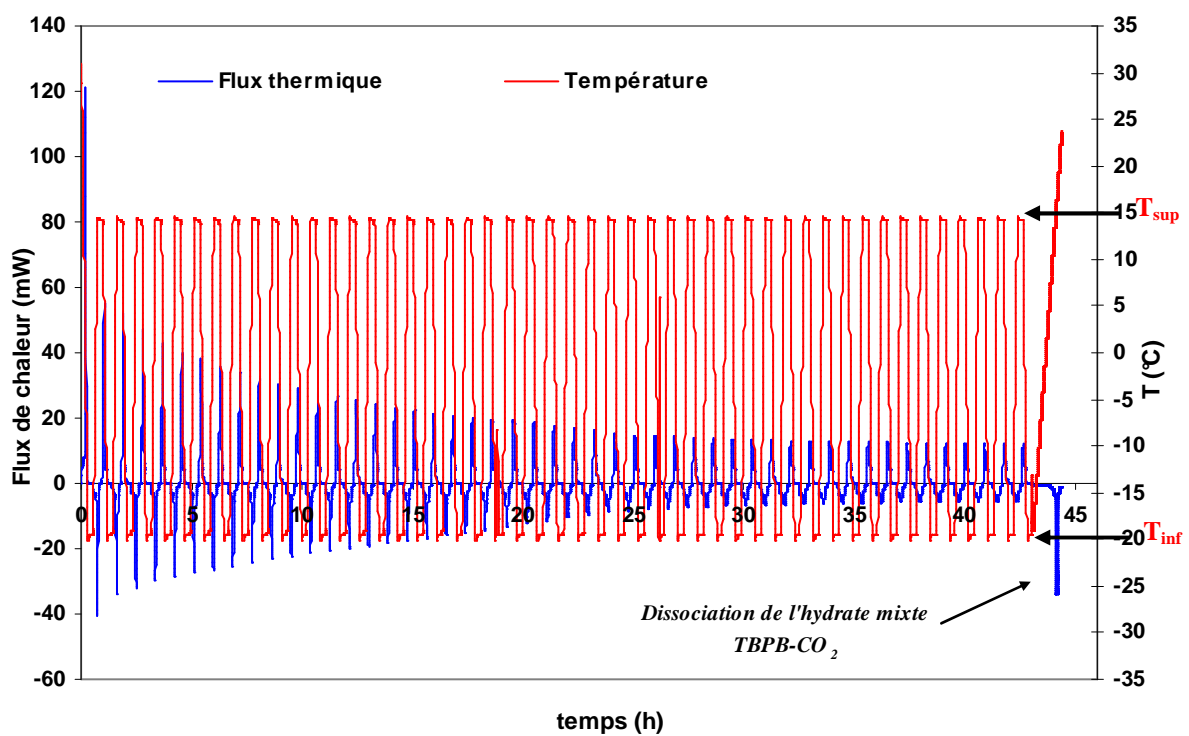


Figure II.8. Succession de cycles thermiques utilisée pour suivre la formation de l'hydrate mixte TBPB -  $\text{CO}_2$  (solution de TBPB 37,07 % mas., pression de  $\text{CO}_2$  : 15 bar)

Une fois atteinte la conversion complète, un dernier réchauffement est conduit dans les conditions habituelles ( $-20 \rightarrow +25$  °C à  $0,5$  °C.min<sup>-1</sup>). L'hydrate mixte est alors dissocié et son enthalpie de dissociation est obtenue par l'intégration du pic de fusion. La Figure II.9 représente un agrandissement du pic de dissociation de l'hydrate à l'issue des cycles d'accumulation.

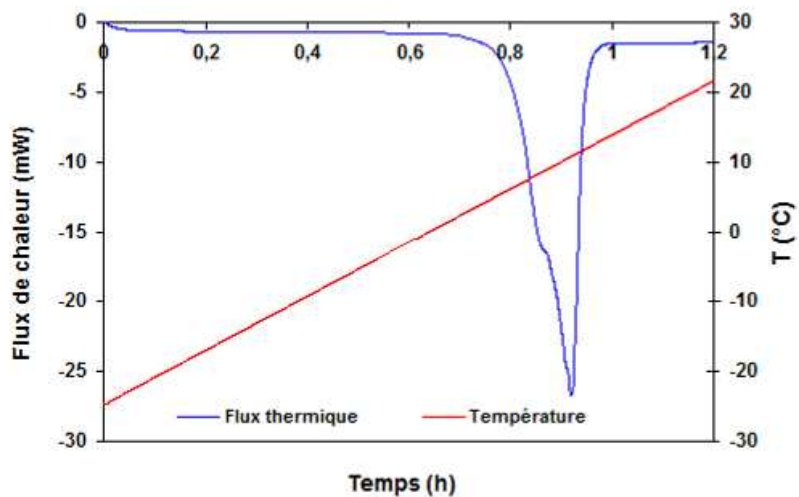


Figure II.9. Agrandissement du pic de dissociation de l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> présenté sur la Figure II.8

## II-3. Boucle dynamique de circulation de coulis d'hydrates

L'étude rhéologique des coulis d'hydrates repose sur l'utilisation d'une boucle dynamique qui a été conçue, montée et instrumentée durant la thèse de Sandrine Marinhas (2006). On décrit dans les deux premières sections de ce chapitre le montage expérimental ainsi que le protocole expérimental mis en place pour la caractérisation rhéologique des coulis. On présente par la suite les modèles théoriques développés pour la détermination de la fraction d'hydrates du coulis, élément essentiel à la caractérisation de l'écoulement, en présence ou non de gaz. Dans cette partie on présente aussi la méthode de mesure de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les solutions de TBPB, donnée utile pour la détermination de la fraction de solide du coulis en présence de gaz. Enfin, nous exposons la méthode d'élaboration d'un rhéogramme en se basant sur le principe du viscosimètre capillaire.

### II-3.1. Dispositif expérimental

#### II-3.1.1. Principaux éléments de la boucle

La boucle expérimentale (cf. Figure II.10) est constituée d'éléments tubulaires en acier inoxydable (316L) de diamètre intérieur  $D_h = 8$  mm et de diamètre extérieur  $D_{ext} = 10$  mm, connectés entre eux par des raccords unions doubles. La rugosité interne des tubes est estimée à  $2.10^{-5}$  m.

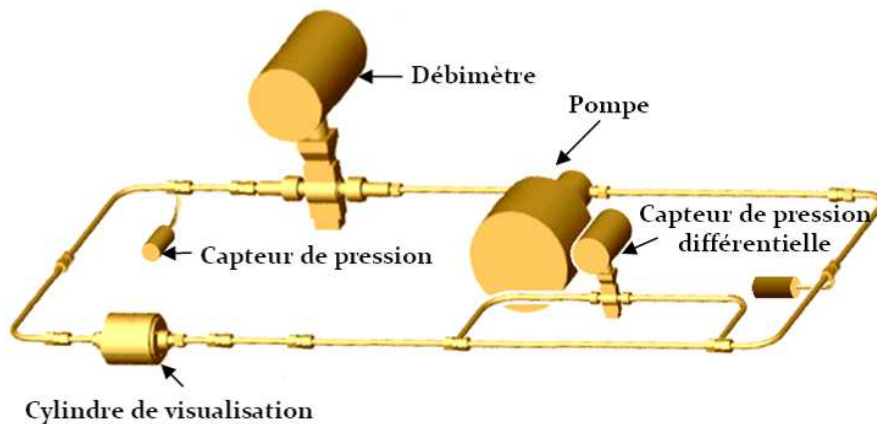


Figure II.10. Dispositif dynamique et instrumentation

Le fluide circule grâce à une pompe de circulation MICRO PUMP type 220 (pression différentielle : 0,4 MPa, pression statique : 10 MPa) à vitesse réglable, équipée d'un variateur Leroy Somer. Le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre électromagnétique (ABB type DS21 lié à un convertisseur ABB SM4000). Le circuit est également équipé d'un capteur de pression différentielle (ABB 265DS, 0-400 mbar, classe de précision 0,1 %,  $L = 0,575$  m), susceptible de mesurer un écart de pression (sur une longueur droite, sur un coude...). Le débitmètre ainsi que le capteur de pression différentielle ont été étalonnés par le constructeur ABB. Un cylindre de visualisation en verre permet de contrôler l'aspect visuel de l'écoulement. Le circuit est muni de plusieurs thermocouples de type T. Deux capteurs de

pressions Sensit (0-50 bar, classe de précision 0,05 %) permettent de mesurer la pression de part et d'autre du circuit.

Le circuit est placé dans un caisson thermorégulé de 3 m<sup>3</sup> (dimensions 1,68 m \* 0,85 m \* 2,10 m) équipé d'un hublot de contrôle (cf. Figure II.11). Un système de régulation PID en température permet de contrôler le groupe froid et la résistance chauffante installés dans le caisson. La précision des niveaux de température est satisfaisante, avec un écart entre température réelle et consigne très faible (< 0,2 K).



Figure II.11. Caisson thermorégulé

### II-3.1.2. Injection du gaz

L'injection de gaz dans la boucle est assurée par un tube capillaire qui est relié au circuit au niveau du cylindre de visualisation (cf. Figure II.12 (a)). Il connecte le circuit à une pompe seringue (PS) (ISCO 1000D) pour permettre une injection contrôlée du gaz. La pompe est alimentée par une bouteille de CO<sub>2</sub> équipée d'un manodétendeur et est régulée en température par un bain thermostaté (circuit d'eau + éthanol à 20° C, FISHER BIOBLOCK) (cf. Figure II.12 (b)). Cette pompe est constituée d'un cylindre d'un volume total de 1015 ml. Le moteur de la pompe fait varier la position du piston permettant ainsi de travailler :

- soit à débit de gaz constant, de  $1,67 \cdot 10^{-3}$  à  $6,80 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$  avec une précision de 0,5 % de la pleine échelle (erreur maximum  $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- soit à pression constante dans le circuit, de 0,07 à 13,79 MPa avec une précision de 0,5 % de la pleine échelle.

Un robinet micrométrique et une électrovanne pneumatique commandée (EV – Figure II.12) ont été placés entre la pompe seringue et la zone d'injection dans le circuit. Le rôle de l'EV est double, elle sert de régulateur de débit d'injection de gaz, qui est sa fonction principale afin de contrôler précisément l'injection de gaz, et de clapet anti-retour, puisqu'elle permet de fermer la liaison boucle – pompe seringue si la pression dans la boucle est trop proche de la pression dans la pompe seringue (le critère  $P_{pompe} - P_{boucle}$  est fixé  $\geq 0,07 \text{ MPa}$ ).

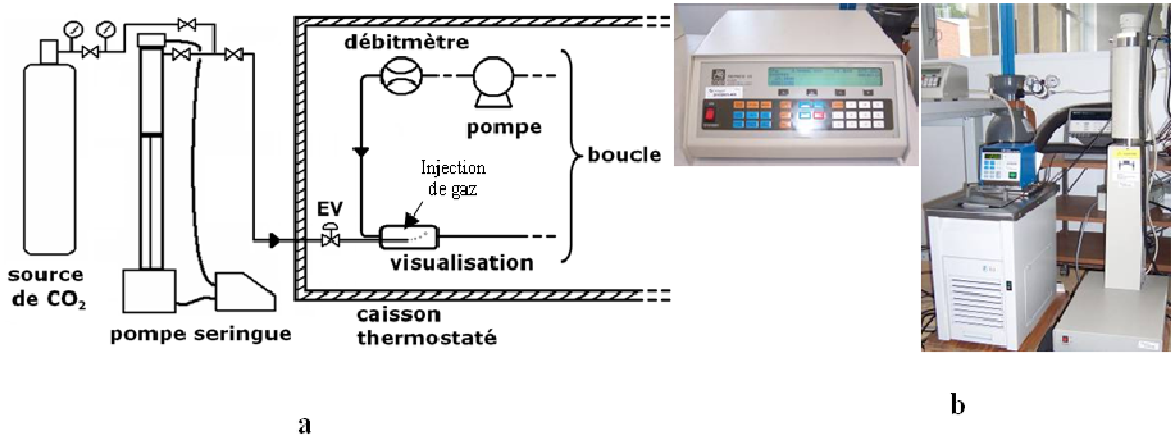


Figure II.12. Schéma du système d'injection de gaz (a) ; Pompe seringue, bain thermostaté et bouteille de CO<sub>2</sub> pour l'injection de gaz contrôlée (b)

### II-3.1.3. Acquisition et traitement des données

L'ensemble de l'instrumentation est relié à une carte d'acquisition connectée à une centrale de mesure, elle-même connectée à un ordinateur. Un programme en Visual-Basic a été développé à partir d'une subroutine de communication PC-centrale pour l'acquisition des données expérimentales issues des différents instruments de mesure (cfFigure II.13).

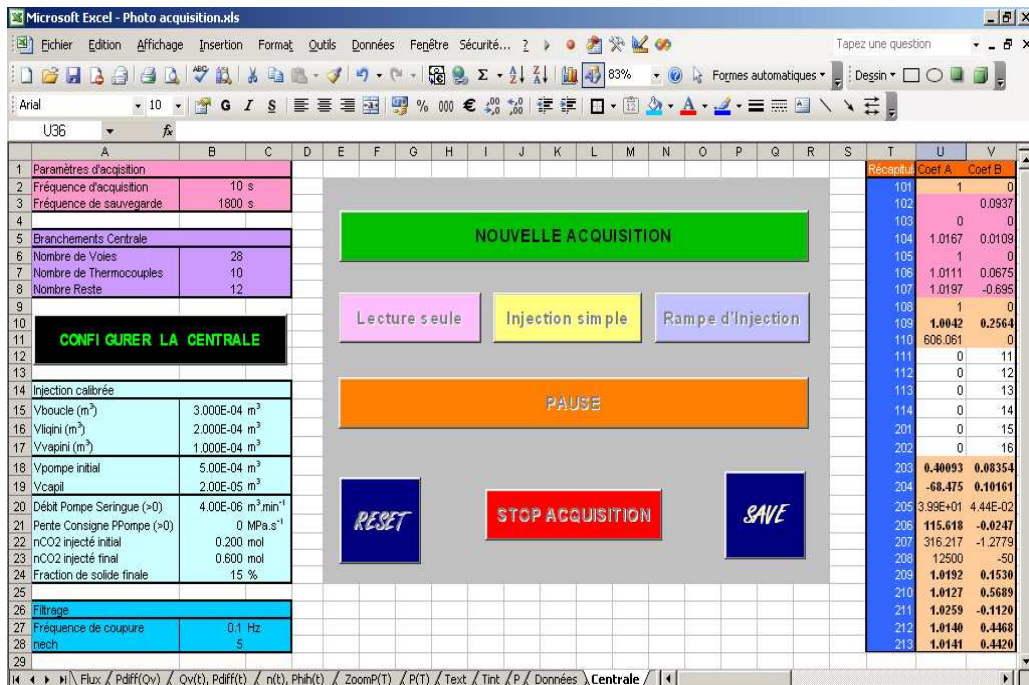


Figure II.13. Interface d'acquisition



### II-3.2. Protocole expérimental de caractérisation des coulis d'hydrates

Le coulis d'hydrates de TBPB à pression atmosphérique est le fluide sur lequel la majorité des caractérisations rhéologiques a été menée. C'est pourquoi l'exemple illustrant le protocole expérimental présenté Figure II.14 concerne ce coulis d'hydrates. Le même protocole a été utilisé dans l'étude des coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub>.

Le comportement des fluides frigoporteurs diphasiques est fortement dépendant de leur taux de solide. C'est le paramètre essentiel à la maîtrise des écoulements. L'objectif de cette étude expérimentale consiste à déterminer les propriétés d'écoulement pour différentes fractions volumique d'hydrates. Cette fraction est calculée à partir du diagramme de phase de la solution concernée (cf. II-3.3).

Le protocole expérimental pour la formation et la caractérisation des coulis d'hydrates en écoulement consiste tout d'abord à remplir la boucle avec une solution de sel à une concentration donnée. Dans le cas de l'étude des coulis d'hydrates mixtes sel-gaz, une quantité de CO<sub>2</sub>, prédéfinie par le modèle de fraction solide (cf. II-3.3.2), est également introduite dans la boucle via le dispositif d'injection de gaz (cf. II-3.1.2). On applique ensuite un débit initial de circulation au fluide puis on le refroidit grâce au caisson thermorégulé jusqu'à l'apparition des hydrates. La température est réglée à la valeur correspondant à la fraction volumique d'hydrates souhaitée puis maintenue constante tout au long de l'expérience. Pour maintenir cette température, il est nécessaire d'afficher une consigne de température d'air de 2°C inférieure à la température visée dans la boucle afin de compenser les échauffements liés aux fonctionnements des équipements, principalement la pompe de circulation.

Un exemple type de l'évolution de la perte de charge, du débit et de la température dans la boucle au cours d'une expérience est représenté sur la Figure II.14 pour un coulis d'hydrates de TBPB avec un taux volumique de solide de 15,2 %. Une fois que le système atteint l'équilibre après les perturbations causées par l'apparition de l'hydrate, différents débits d'écoulement sont appliqués et les pertes de charge correspondantes enregistrées (cf. Figure II.14). L'ensemble des couples (débit, pression différentielle) permet ainsi de remonter aux propriétés d'écoulement du coulis par application du principe du viscosimètre capillaire (cf. I-3.1.2).

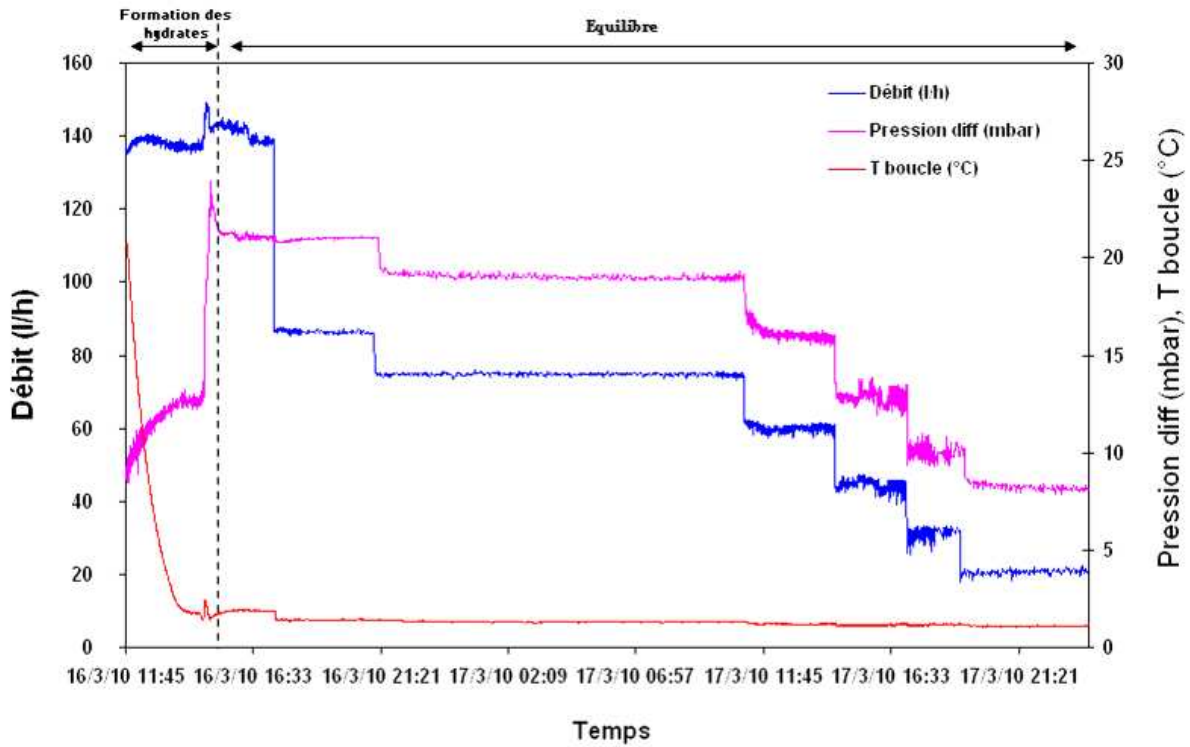


Figure II.14. Exemple d'évolutions de la perte de charge, du débit et de la température dans la boucle lors de la formation et de l'écoulement d'un coulis d'hydrates (taux de solide de 21 % vol)

Il faut noter qu'à haute concentration en particules solides, un coulis peut présenter des problèmes d'agglomération voire d'obturation partielle ou totale, comme c'est le cas pour les écoulements d'hydrates en milieu pétrolier qui peuvent générer des phénomènes de bouchages de pipeline (Thomas, 1965).

Dans l'étude rhéologique des coulis d'hydrates de TBPB, la fraction d'hydrates visée est comprise entre 9,5 et 29,9 % en volume. Pour atteindre le taux de solide souhaité, nous avons utilisé des concentrations massiques initiales en sel de 8, 12 et 15 %. Les conditions expérimentales employées pour l'étude rhéologique, selon le taux d'hydrate visé, sont récapitulées dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2. Conditions opératoires de formation d'hydrates

|   |                    |        |        |        |
|---|--------------------|--------|--------|--------|
| <i>Fraction volumique de solide</i>         | 9,5 %              | 15,2 % | 18,5 % | 29,9 % |
| <i>Pourcentage massique initiale en sel</i> | 8 %                | 12 %   | 12 %   | 15 %   |
| <i>Température de refroidissement / °C</i>  | 2,8                | 2,65   | 3,25   | 1,85   |
| <i>Débit de circulation</i>                 | Entre 20 et 86 l/h |        |        |        |

L'étude rhéologique du coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> a été réalisée à deux fractions volumiques de solide : 8,6 et 0,2 %. Le Tableau II-3 récapitule les conditions opératoires employées.

Tableau II-3. Conditions opératoires de formation d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub>

|   |                    |       |
|---|--------------------|-------|
| <i>Fraction volumique de solide</i>         | 8,6 %              | 0,2 % |
| <i>Pourcentage massique initiale en sel</i> | 12 %               | 12 %  |
| <i>Température de refroidissement / °C</i>  | 8                  | 10    |
| <i>Débit de circulation</i>                 | Entre 33 et 84 l/h |       |

### II-3.3. Modélisation de la fraction solide en hydrate

La fraction en particule solide (hydrate, glace, paraffine...) est un élément de quantification de l'énergie frigorifique contenue dans un coulis. En outre, c'est une donnée essentielle pour la caractérisation des propriétés d'écoulement. La variation de la fraction solide peut en effet avoir un impact sur la rhéologie d'un fluide, en modifiant par exemple sa loi de comportement, comme le montre le Tableau I-5 (pour les coulis de glace) et le Tableau I-8 (pour les coulis d'hydrates). Comme décrit précédemment I-3.2.2, l'augmentation de la fraction en particules solides d'un fluide entraîne une augmentation de sa viscosité apparente (Thomas, 1965; Mills, 1985). Dans le cadre de nos expérimentations en boucle dynamique, il paraît donc indispensable de contrôler la fraction en particules solides du coulis afin d'assurer de bonnes conditions d'écoulement.

Les mesures directes de taux de solides sont encore peu développées et insuffisamment précises pour le contrôle. Les systèmes expérimentaux actuellement disponibles sont basés sur des propriétés thermophysiques du fluide (densité, conductivité électrique...) ou encore sur des méthodes optiques (FBRM (détermination de granulométrie de la suspension), infrarouge...). Ces systèmes développés en laboratoire sont encore peu répandus et trouvent une application pour les coulis de glace. Leur adaptation sur les coulis d'hydrates de gaz est rendue encore plus difficile de par la pression de formation de l'hydrate et la présence de gaz dans le fluide qui modifie autant les propriétés optiques que physiques. Face à ce constat, des modèles théoriques permettant de déterminer la fraction d'hydrates du coulis, en présence ou non de gaz, à partir des grandeurs mesurées (pression, température, volume, quantité de gaz injectée) peuvent s'avérer très utile. Nous présentons dans cette partie les hypothèses et les équations retenues pour élaborer les modèles de fraction solide utilisés pour cette étude.

### II-3.3.1. Modélisation de la fraction en hydrate simple de sel

La modélisation des hydrates simples de sel (à pression atmosphérique), comme l'hydrate de TBPB, se fait selon la loi des segments en se basant sur le diagramme d'équilibre de l'hydrate. La Figure II.15 illustre cette méthode.

L'échantillon de composition massique initiale  $x_i$  est refroidi entre la température  $T_A$  située dans le domaine monophasique liquide et la température  $T_C$ . En dessous de  $T_B$ , le système entre dans le domaine diphasique liquide-solide et les premières particules d'hydrates se forment. L'état de la phase liquide évolue alors sur la courbe de liquidus jusqu'à une composition finale  $x_f$ , tandis que l'hydrate de composition fixe  $x_{st}$  se forme. Un simple bilan permet de déterminer la fraction massique du solide à l'état d'équilibre final :

$$x_s = \frac{x_f - x_i}{x_f - x_{st}} \quad (\text{II-12})$$

Avec  $x_i$ , la concentration massique initiale en sel dans la phase liquide  
 $x_f$ , la concentration massique finale en sel dans la phase liquide  
 $x_{st}$ , la concentration massique stœchiométrique de l'hydrate  
 $x_s$ , la fraction massique de l'hydrate formée

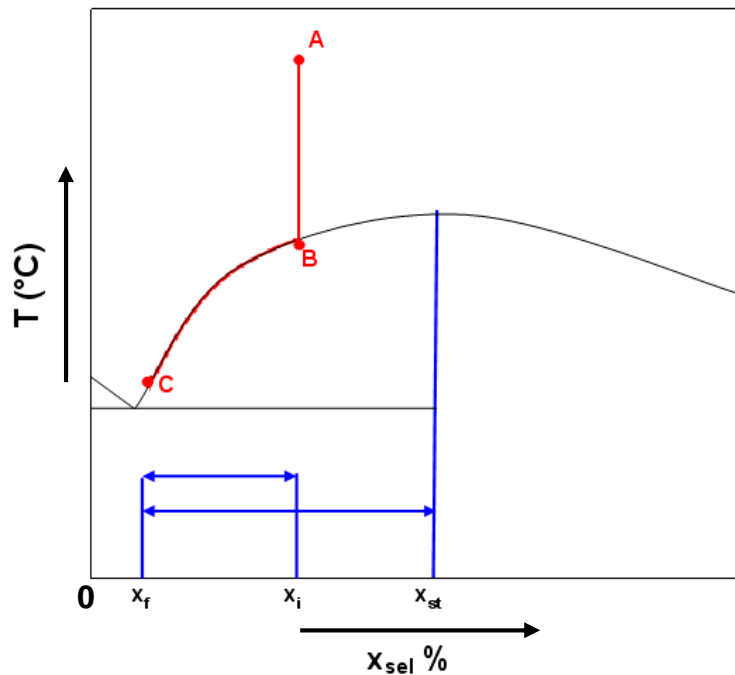


Figure II.15. Illustration de la loi des segments pour un hydrate simple à pression atmosphérique

Dans la plupart des travaux rhéologiques sur les coulis d'hydrates, la proportion d'hydrates en écoulement s'exprime sous forme de fraction volumique. Comme le montre l'équation (I-20) de la partie I-3.2, il est possible d'exprimer la fraction solide volumique à partir de la fraction solide massique sous réserve de connaître les masses volumiques des phases liquide et solide. Dans le cas des coulis d'hydrates de TBPB, cela se traduit par la connaissance de la masse

volumique de la solution liquide eau-TBPB et de l'hydrate de TBPB. Ces grandeurs ne sont pas connues dans la littérature. Il a donc fallu mettre en place des méthodologies afin de les quantifier.

Concernant la masse volumique de la solution liquide, des expérimentations par pycnométrie (pesée d'un volume de solution de température et concentration connue) ont été menées afin d'évaluer cette grandeur.

Concernant la masse volumique de l'hydrate de TBPB, une analogie avec d'autres hydrates de sels a été réalisée en s'appuyant sur les données de la littérature. En effet, comme le montre le Tableau II-4, on a pu constater que le rapport entre le nombre d'hydratation (nombre de molécules d'eau par molécule invitée) et le volume molaire des hydrates de TBAB, de TBAF et de TBACl était très proche de 4. Les volumes molaires des hydrates ont été calculés à partir des données de masse volumique fournies par la littérature (Darbouret, 2005; Dyadin & Udachin, 1984) et de masse molaire répertoriées dans le Tableau II-1. En faisant l'hypothèse que cette même règle de proportionnalité s'applique aux hydrates de TBPB et de TBMAC, il est possible de déduire une approximation de leur volume molaire. Pour l'hydrate de TBPB, dont le nombre d'hydratation est 32 comme les hydrates de TBAB et de TBAF, on applique un rapport de 4. Pour l'hydrate de TBMAC, dont le nombre d'hydratation est 30 comme l'hydrate de TBACl, on applique un rapport de 3,8. Il suffit de faire intervenir la masse molaire de chacun de ces hydrates pour obtenir leur masse volumique (cf. Tableau II-2). Ainsi, les valeurs trouvées pour les hydrates de TBPB et de TBMAC sont respectivement 1145 et 983 kg.m<sup>-3</sup>.

Tableau II-4. Propriétés des hydrates de sels quaternaires

| Hydrate                                | Masse molaire (kg.mol <sup>-1</sup> ) | Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> ) | Volume molaire (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | (Nombre d'hydratation/Volume molaire)*10 <sup>4</sup> | Référence                |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------|
| TBAB 36.H <sub>2</sub> O               | 0,971                                 | 1067                                  | 9,10E-04  | 4   | (Darbouret, 2005)        |
| TBAB 32.H <sub>2</sub> O               | 0,899                                 | 1080                                  | 8,32E-04  | 3,85  | (Dyadin & Udachin, 1984) |
| TBAF 32,3.H <sub>2</sub> O             | 0,843                                 | 1035                                  | 8,15E-04  | 4   |                          |
| TBACl 32,1.H <sub>2</sub> O            | 0,856                                 | 1029                                  | 8,32E-04  | 3,9   |                          |
| TBACl 30.H <sub>2</sub> O              | 0,818                                 | 1034                                  | 7,91E-04  | 3,8   |                          |
| TBANO <sub>3</sub> 26.H <sub>2</sub> O | 0,773                                 | 1051                                  | 7,35E-04  | 3,5   |                          |
| TBMAC 30.H <sub>2</sub> O              | 0,776                                 | 983                                   | 7,50E-04  | 3,8   | Notre étude              |
| TBPB 32.H <sub>2</sub> O               | 0,916                                 | 1145                                  | 8,00E-04  | 4   |                          |

### II-3.3.2. Modélisation de la fraction solide en hydrate mixte de sel+gaz

La détermination de la fraction en hydrate mixte de sel + gaz sous pression s'appuie sur l'utilisation d'un modèle de fraction solide développé dans le cadre de la thèse de Marinhas (2006). Ce modèle se base sur un bilan sur le CO<sub>2</sub> dans les différentes phases du système : la phase vapeur, la phase liquide et la phase hydrate. La Figure II.16 illustre le principe du modèle.

On effectue le bilan de CO<sub>2</sub> au point C correspondant au point final sur la courbe d'équilibre L<sub>w</sub>-H-V où l'on veut calculer la quantité d'hydrates formés. Les hypothèses sont les suivantes :

- L'équilibre de dissolution du CO<sub>2</sub> est supposé atteint aux points A, B et C.
- La quantité de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur s'exprime à partir de l'équation d'état :

$$n_{CO_2}^v = \frac{1}{R} \left( \frac{P_{CO_2}}{Z'(P_{CO_2}, T)T} \right) V_g \quad (II-13)$$

Où :  $V_g$  est le volume de gaz en m<sup>3</sup>  
 $Z'$ , le facteur de compressibilité  
 $R$ , la constante des gaz parfaits  
 $P_{CO_2}$ , la pression en Pa  
 $T$ , la température en K

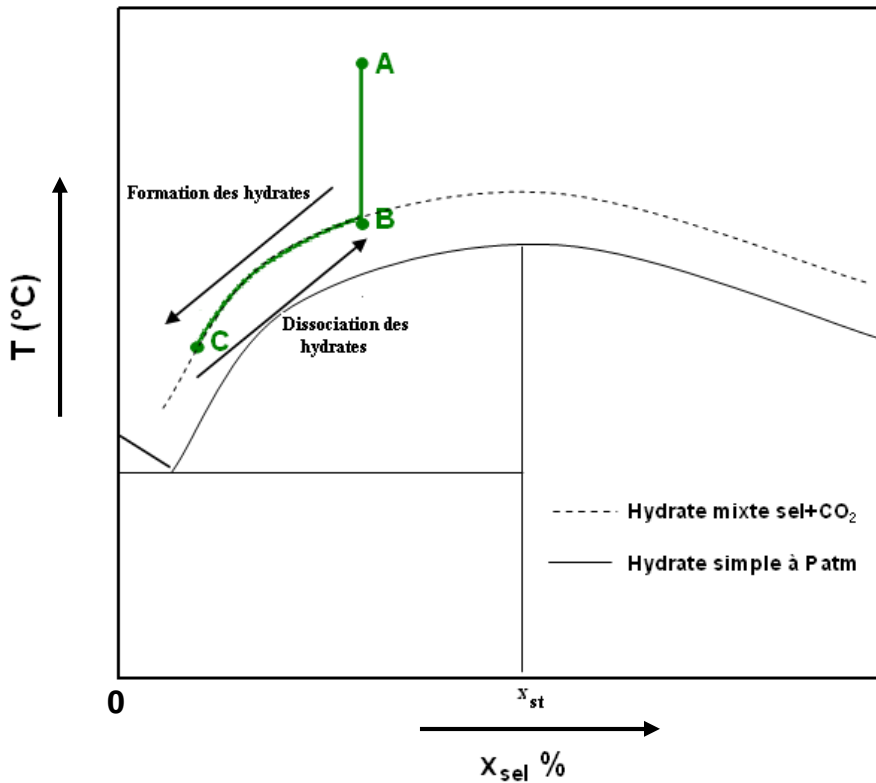


Figure II.16. Illustration du calcul de fraction solide pour un hydrates mixtes de sel+gaz sous pression

Le modèle décrit précédemment a été élargi à des mélanges eau – additif liquide – CO<sub>2</sub>. L'exemple du mélange eau-TBPB-CO<sub>2</sub> est présenté dans cette partie. L'équation de formation de l'hydrate mixte peut s'écrire :



Ou encore, pour un hydrate unitaire en CO<sub>2</sub> :



- La pression partielle en eau dans la phase vapeur est négligée :

$$P = P_{CO_2} \quad (II-16)$$

Sachant que le système est fermé, la quantité totale de CO<sub>2</sub> ne varie pas. Ainsi, quelles que soient les conditions on aura :

$$n_{CO_2,tot} = n_{CO_2}^l + n_{CO_2}^v + n_h = \text{constante} \quad (II-17)$$

Avec :  $n_h$ , le nombre de moles d'hydrate formé (unitaire en CO<sub>2</sub>)  
 $n_{CO_2}^v$ , le nombre de moles de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur  
 $n_{CO_2}^l$ , le nombre de moles de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide

L'équation (II-17) devient :

$$n_{CO_2,tot} = \sigma_{CO_2,liq} n_{H_2O}^l + \sigma_{CO_2,liq} n_{TBPB}^l + \left( \frac{P_{CO_2}}{ZRT} \right) V_g + n_h \quad (II-18)$$

Avec :  $\sigma_{CO_2,liq}$ , la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la solution en mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>.mol<sup>-1</sup><sub>liq</sub>.  
 Le bilan se développe selon :

$$n_{CO_2,tot} = \sigma_{CO_2,liq} (n_{H_2O,tot} - n_{H_2O,h}) + \sigma_{CO_2,liq} (n_{TBPB,tot} - n_{TBPB,h}) + \left( \frac{P_{CO_2}}{ZRT} \right) (V_{tot} - V_{liq} - V_h) + (n_{CO_2,h}) \quad (II-19)$$

Avec :

$$V_{liq} = \frac{(n_{H_2O,tot} - n_{H_2O,h})M_{H_2O} + (n_{TBPB,tot} - n_{TBPB,h})M_{TBPB}}{\rho_{liq}} \quad (II-20)$$

Et :

$$V_h = n_h \frac{M_h}{\rho_h} \quad (II-21)$$

En s'appuyant sur l'équation (II-15), on peut déduire à l'équilibre triphasique  $L_w-H-V$  :

$$n_h = n_{CO_2,h} = \frac{a}{b} n_{TBPB,h} = \frac{a}{c} n_{H_2O,h} \quad (II-22)$$

En introduisant ces équations dans le bilan et en isolant  $n_h$  on obtient le modèle suivant :

$$n_h = \frac{n_{CO_2,tot} - \sigma_{CO_2,H_2O} n_{liq} - \frac{P_{CO_2}}{ZRT} \left( V_{tot} - \frac{n_{H_2O,liq} M_{H_2O} + n_{TBPB,liq} M_{TBPB}}{\rho_{liq}} \right)}{1 - \frac{c}{a} \sigma_{CO_2,liq} - \frac{b}{a} \sigma_{CO_2,liq} + \frac{P_{CO_2}}{ZRT} \left( \frac{\frac{c}{a} M_{H_2O} + \frac{b}{a} M_{TBPB}}{\rho_{liq}} - \frac{M_h}{\rho_h} \right)} \quad (II-23)$$

Avec  $\rho_{liq}$ , la masse volumique de la solution en kg.m<sup>-3</sup>  
 $\rho_h$ , la masse volumique de l'hydrate en kg.m<sup>-3</sup>  
 $M_{TBPB}$ , la masse molaire du TBPB en g.mol<sup>-1</sup>  
 $M_{H_2O}$ , la masse molaire de l'eau en g.mol<sup>-1</sup>  
 $\sigma_{CO_2,H_2O}$ , la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>.mol<sup>-1</sup><sub>H<sub>2O</sub></sub>.

Ce modèle permet donc à partir des valeurs mesurées de pression, température, volume et quantité de gaz injecté, de déterminer la quantité d'hydrates formée. A partir des équations de la partie I-3.2.2, il est possible d'exprimer simplement les fractions massiques en hydrate. Toutefois, de même que précédemment, la connaissance des masses volumiques des phases liquide et solide est nécessaire afin de déterminer les fractions volumiques en hydrate.

De plus, pour que le modèle exprimé par l'équation (II-23) soit applicable, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide doit être connue. Les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure sont très bien connues et modélisées. Par contre celles du CO<sub>2</sub> dans les solutions de TBPB, à différentes concentrations, sont inexistantes. Il faut donc mettre en place un protocole expérimental nous permettant d'avoir accès à cette grandeur.

### II-3.3.3. Détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> en solution

Le protocole expérimental utilisé pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> en solution est une méthode de détermination volumétrique. Elle s'appuie sur l'utilisation d'un dispositif constitué de deux cellules de mesure, d'un volume connu d'environ 40 ml, reliée entre elles et thermostatées. La méthode consiste, dans un premier temps, à introduire dans une cellule un volume de liquide (eau + sel) connu et dans l'autre une quantité de gaz (la mesure de la pression et de la température dans cette cellule permet de déduire la quantité de gaz). Dans un second temps, la vanne qui sépare les deux cellules est ouverte et une partie du gaz se déplace vers la cellule contenant le liquide (cf. Figure II.17).

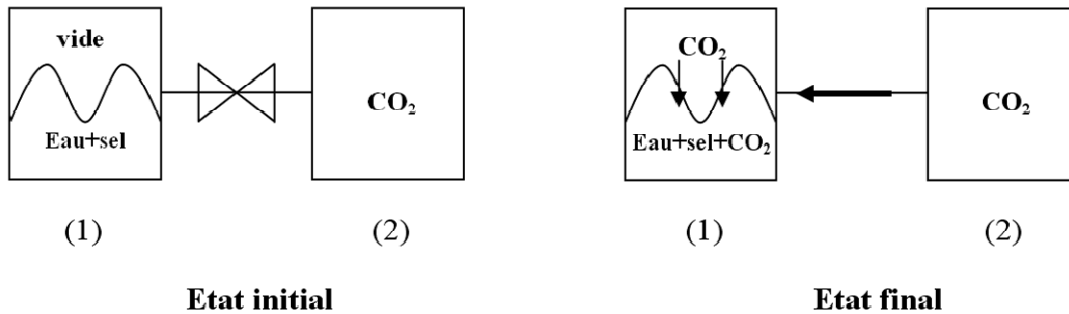


Figure II.17. Protocole de mesure de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de TBPB

Le modèle repose sur un bilan de matière sur le gaz :

$$\begin{aligned} n_{CO_2,tot} &= n_{(1)CO_2} + n_{(2)CO_2} \\ &= n_{(2)CO_2} = c_{(2)CO_2}^i * V_{(2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{CO_2,tot} &= n_{(1)CO_2} + n_{(2)CO_2} \\ &= n_{(1)CO_2}^l + n_{(1)CO_2}^v + c_{(2)CO_2}^f * V_{(2)} \\ &= n_{(1)CO_2}^l + c_{(1)CO_2}^f * V_g + c_{(2)CO_2}^f * V_{(2)} \end{aligned}$$

Le système étant fermé, le bilan de matière permet d'écrire :

$$n_{(1)CO_2}^l = V_{(2)}(c_{(2)}^i - c_{(2)}^f) - c_{(1)}^f V_g \quad (II-24)$$



Où :  $V_g$  est, par différence,  $V_g = V_{(1)} - V_{liq}$  en  $m^3$   
 $c_{CO_2}$  est la concentration molaire du  $CO_2$  en phase vapeur en  $mol.m^{-3}$

La dissolution du  $CO_2$  dans le liquide a pour conséquence directe d'augmenter le volume de liquide. Pour prendre en compte ce gonflement, il faut tenir compte de la densité de la solution eau + TBPB contenant du gaz dissous, notée  $d_{liq/CO_2}$ . Le volume de la phase vapeur s'exprime alors :

$$V_g = V_{(1)} - \frac{m_{eau} + m_{CO_2}^l}{d_{liq/CO_2} * \rho_{liq}} \quad (II-25)$$

Après combinaison entre les équations (II-24) et (II-25) et réarrangement, la quantité de gaz dissoute dans le liquide devient donc :

$$n_{CO_2}^l = \left( 1 - \frac{M_{CO_2} * c_{(1)CO_2}^f}{d_{liq/CO_2} * \rho_{liq}} \right)^{-1} * \left[ V_{(2)} (c_{(2)CO_2}^i - c_{(2)CO_2}^f) - c_{(1)CO_2}^f \left( V_{(1)} - \frac{m_{eau}}{d_{liq/CO_2} * \rho_{liq}} \right) \right] \quad (II-26)$$

La solubilité du  $CO_2$  s'écrit alors :

$$\sigma_{CO_2,liq} = \frac{n_{(1)CO_2}^l}{n_{liq}} \quad (II-27)$$

Après équilibre, soit à saturation de la solution, plusieurs plateaux de températures (20, 15 et 10°C) sont appliqués au système. Le relevé de la pression, dans la cellule de mesure, qui varie naturellement sous l'effet de compression/détente du gaz et de sa dissolution dans le liquide permet de déterminer la quantité de gaz dissoute dans la solution.

### II-3.4. Méthode d'élaboration d'un rhéogramme

L'élaboration d'un rhéogramme représentatif du coulis d'hydrates en boucle dynamique s'appuie dans notre cas sur le principe du viscosimètre capillaire présenté dans la section I-3.1.2. Le but est de déterminer les différents paramètres rhéologiques ( $n$ ,  $k$ ,  $\tau_0$ ) permettant d'établir la loi de comportement du fluide en écoulement basée sur l'expression générale du type Herschel-Bulkley illustrée par l'équation (I-7) du chapitre I.

On rappelle la définition des paramètres rhéologiques :

- $n$  l'indice de comportement ou indice de structure du fluide ;
- $k$  l'indice de consistance du fluide, ou viscosité plastique lorsque  $n$  est nul ;
- $\tau_0$  la contrainte de cisaillement minimale pour la mise en mouvement du fluide (appelée aussi contrainte critique ou seuil de plasticité).

L'obtention des paramètres rhéologiques s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à déterminer le paramètre  $n$ . Pour cela, on s'appuie sur l'équation (I-18) qui établit

que  $n$  est la pente de la courbe  $\ln\left(\frac{D\Delta P}{4L}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{8u_d}{D}\right)$ . A partir des données de perte de charge et de vitesse débitante du coulis d'hydrates étudié dans la boucle dynamique, il est possible de tracer cette courbe et d'en déduire une valeur du paramètre  $n$ .

La seconde étape consiste à déterminer simultanément les paramètres  $k$  et  $\tau_0$ . Pour cela, connaissant le paramètre  $n$ , on s'appuie sur les équations (I-10) et (I-17) afin de tracer la courbe  $\tau_p$  en fonction de  $\dot{\gamma}_p^n$ . Les paramètres  $k$  et  $\tau_0$  correspondent respectivement à la pente et à l'ordonnée à l'origine de cette courbe, comme l'indique l'équation de Herschel-Bulkley (I-7). Pour que la détermination de  $k$  et  $\tau_0$  soit valide, la courbe  $\tau_p$  en fonction de  $\dot{\gamma}_p^n$  doit donc être ajustable à une courbe linéaire.

Une fois les trois paramètres rhéologiques ( $n$ ,  $k$ ,  $\tau_0$ ) déterminés, on obtient l'expression de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement  $\tau_p = f(\dot{\gamma}_p)$  dont la courbe représentative est couramment appelée rhéogramme. Cette méthode d'élaboration du rhéogramme peut être effectuée pour différentes fractions solides, comme c'est le cas dans cette étude.

# **Chapitre III : Etude thermodynamique. Comportements de phase et variations d'enthalpie dans les systèmes eau + CO<sub>2</sub> + additifs**

On présente dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus par analyse calorimétrique différentielle sur les conditions thermodynamiques de formation et les enthalpies de dissociations des hydrates formés en présence de CO<sub>2</sub> et des additifs listés au Chapitre I.

Le premier objectif de ces mesures est de déterminer les limites d'existence en pression et en température des hydrates formés et d'identifier les domaines de température de changement de phase correspondant à une pression de fonctionnement réaliste d'un point de vue industriel, soit quelques bars. Les données recueillies serviront également dans le modèle de bilan matière utilisé pour calculer la fraction d'hydrate dans le coulis en fonction des conditions ( $P$ ,  $T$ ,  $x$ ). Le second objectif est de mesurer les enthalpies de changement de phase qui permettront de quantifier l'efficacité de chacun des hydrates sélectionnés en tant que MCP potentiel.

Pour chacun des systèmes étudiés, les déterminations des températures de fin de dissociation ont été menées d'abord à blanc, c'est-à-dire sous pression atmosphérique en absence de CO<sub>2</sub>, puis sous des pressions de CO<sub>2</sub> croissantes entre 5 et 20 bar. De même, les enthalpies de changement de phase solide-liquide pour chaque système étudié ont été mesurées sous différentes pressions. L'étude des diagrammes de phases a été particulièrement approfondie dans deux cas : d'une part pour un additif, qui n'a à ce jour jamais été identifié comme promoteur d'hydrate ; d'autre part pour le système donnant les meilleurs résultats du point de vue de l'application visée.



### III-1. Etude des systèmes H<sub>2</sub>O – TBMAC – CO<sub>2</sub>

#### III-1.1. Etude du binaire H<sub>2</sub>O – TBMAC

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus sur le binaire chlorure de tri-n-butylméthylammonium (TBMAC)-H<sub>2</sub>O en absence de CO<sub>2</sub>. La formation d'un hydrate de TBMAC n'a jamais été rapportée à notre connaissance. Nous avons donc entrepris une étude du diagramme de phases de ce système dans la région des faibles concentrations molaires en sel, où les semi-clathrates se forment généralement. Nous avons pour cela travaillé avec des solutions aqueuses de TBMAC de concentration massique allant jusqu'à 60 %, ce qui correspond à une concentration molaire allant de 0 à 10 % ou un ratio molaire H<sub>2</sub>O/TBMAC supérieur à 8 (Tableau III-1).

Tableau III-1. Compositions des solutions de TBMAC

| <i>% massique en TBMAC</i> | <i>% molaire en TBMAC</i> | <i>Ratio molaire: <math>n_{H_2O} / n_{TBMAC}</math></i> |
|----------------------------|---------------------------|---|
| 2,5                        | 0,19                      | 511   |
| 5                          | 0,39                      | 248,94  |
| 7,5                        | 0,6                       | 161,6   |
| 10                         | 0,82                      | 117,92  |
| 12,5                       | 1,06                      | 91,71   |
| 15                         | 1,3                       | 74,24   |
| 17,5                       | 1,56                      | 61,76   |
| 20                         | 1,84                      | 52,4  |
| 25                         | 2,43                      | 39,3  |
| 32                         | 3,4                       | 27,84   |
| 35                         | 3,87                      | 24,33   |
| 38                         | 4,39                      | 21,37   |
| 40                         | 4,75                      | 19,65   |
| 45                         | 5,77                      | 16,01   |
| 50                         | 6,96                      | 13,1  |
| 55                         | 8,38                      | 10,72   |
| 60                         | 10,10                     | 8,73  |

##### III-1.1.1. Courbes de fusion

Les thermogrammes enregistrés lors du réchauffement à 0,5 °C/min après refroidissement des échantillons à -30°C sont reportés sur la Figure III.1 pour les fractions massiques entre 2,5 et 32 % et sur la Figure III.2 pour celles entre 35 et 60 %.

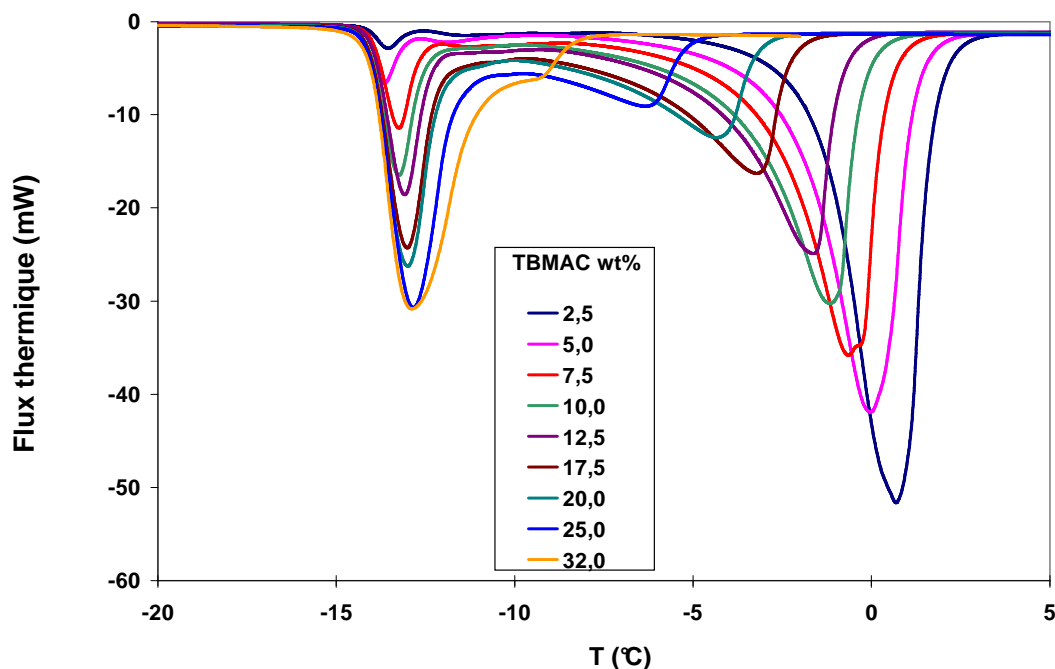


Figure III.1. Thermogrammes au réchauffement à 0,5°C/min enregistrés avec des solutions de TBMAC pour des concentrations massiques allant de 2,5 à 32 %.

Pour les concentrations inférieures à 35 %, les thermogrammes font apparaître deux pics. Le premier pic correspond à une fusion à température constante. Le second signal est caractéristique d'une fusion progressive dont la température diminue quand la concentration en sel croît.

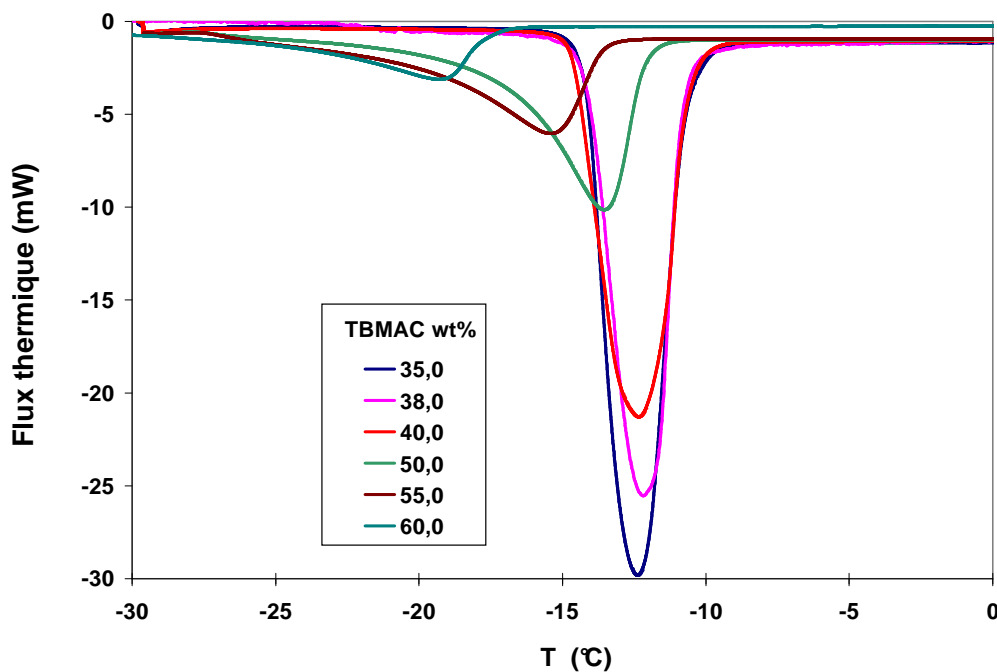


Figure III.2. Thermogrammes au réchauffement à 0,5 °C/min enregistrés avec des solutions de TBMAC pour des concentrations massiques allant de 35 à 60 %

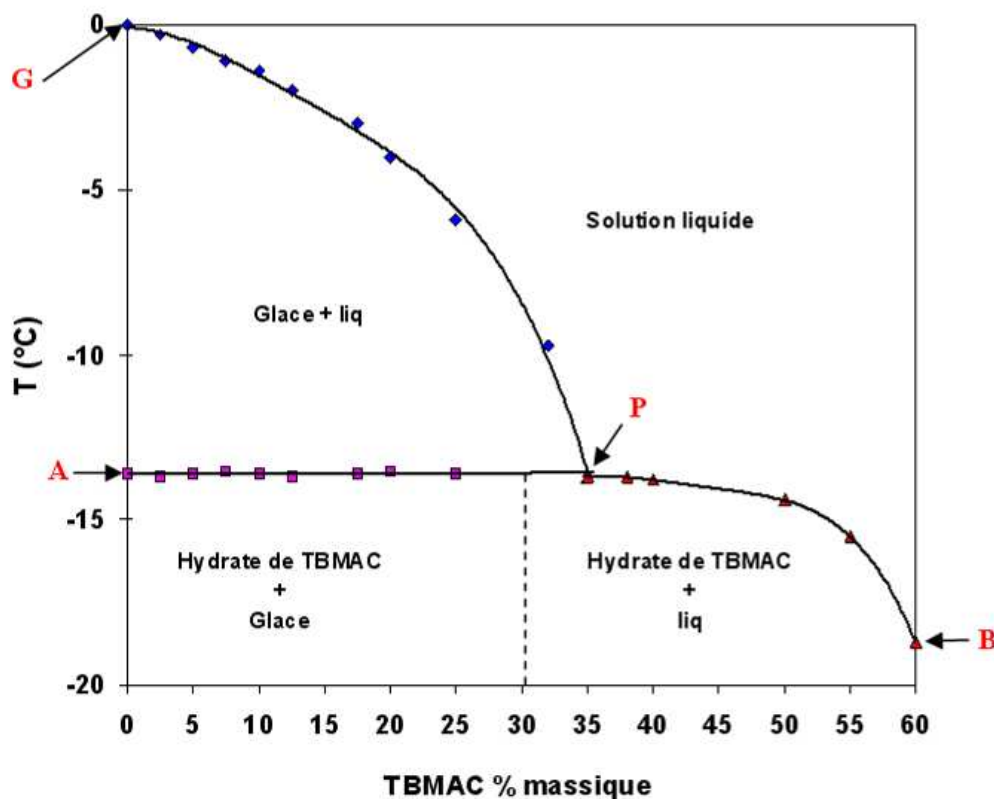
Avec les concentrations supérieures à 35 %, on ne voit plus qu'un pic de fusion progressive avec une température de fin de fusion qui décroît rapidement quand la concentration devient élevée. Les températures de transition mesurées sur les thermogrammes et reportées dans le Tableau III-2 permettent de tracer le diagramme ( $x-T$ ) représenté sur la Figure III.3.

Tableau III-2. Températures d'équilibre du binaire H<sub>2</sub>O-TBMAC

| <i>Concentration massique en TBMAC</i> | <i>T<sub>diss</sub> (°C)</i>        |  |
|--|-------------------------------------|--|
|  | <i>Fusion isotherme<br/>solidus</i> | <i>Fusion progressive<br/>liquidus</i> |
| 2,5                                    | -13,6                               | -0,3                                   |
| 5                                      | -13,7                               | -0,7                                   |
| 7,5                                    | -13,6                               | -1,1                                   |
| 10                                     | -13,5                               | -1,4                                   |
| 12,5                                   | -13,6                               | -2                                     |
| 17,5                                   | -13,7                               | -3                                     |
| 20                                     | -13,6                               | -4                                     |
| 25                                     | -13,5                               | -5,9                                   |
| 32                                     | -13,6                               | -9,7                                   |
| <b>Point péritectique 35</b>           | <b>-13,6</b>                        |  |
| 38                                     |                                     | -13,7                                  |
| 40                                     |                                     | -13,8                                  |
| 50                                     |                                     | -14,4                                  |
| 55                                     |                                     | -15,5                                  |
| 60                                     |                                     | -18,7                                  |

Les points expérimentaux représentés par les carrés rouges correspondent aux transitions observées à la température constante de  $-13,6 \pm 0,1$  °C. Ils définissent une droite horizontale représentant la fusion d'un invariant. Les losanges bleus correspondent à la fin de fusion progressive observée sur chacun des thermogrammes de la Figure III.1 et de la Figure III.2. Les courbes résultent d'un lissage des points expérimentaux et se rejoignent en un point P de coordonnées (35 % mas.,  $-13,6$  °C), qui constitue un point péritectique.

Rappelons que, tout comme un eutectique, un péritectique est un invariant, constitué par un système à quatre phases (Sol.1 + Sol.2 + Liq. + Vap.) ayant des compositions fixes, sous une pression et une température fixes. Cependant, alors que la fusion eutectique se caractérise par la transformation d'un mélange de deux solides en un liquide, la fusion péritectique correspond à la transition d'un solide, à fusion nécessairement non congruente, à un mélange diphasique constitué d'un autre solide et d'un liquide. Pour le cas de notre système, un hydrate TBMAC.nH<sub>2</sub>O se dissocie à la température de  $-13,6$  °C en donnant une solution de TBMAC dont la composition est celle du point P et de l'eau résiduelle sous forme de glace.



**G** : point de fusion de la glace dans l'eau pure ; **G-P** : branche de la courbe de liquidus correspondant à la fusion de la glace dans les solutions de TBMAC ; **P** : point péritectique correspondant à l'équilibre (hydrate + glace + liquide + vapeur) ; **A-P** : ligne de solidus, correspondant à la fusion péritectique de l'hydrate à la température invariante de -13,6 °C ; **P-B** : branche de liquidus correspondant à la limite de stabilité de l'hydrate.

Figure III.3. Diagramme de phase du binaire TBMAC-H<sub>2</sub>O

Le diagramme binaire H<sub>2</sub>O – TBMAC montre donc l'existence d'un hydrate de TBMAC à fusion non congruente, dont la composition (symbolisée par un trait discontinu) est a priori comprise entre 0 et 35 % en masse de TBMAC. Afin de déterminer plus précisément cette composition, nous avons entrepris les essais en réacteur qui sont présentés dans ce qui suit.

### III-1.1.2. Composition de l'hydrate de TBMAC

Un réacteur en verre a été utilisé pour préparer des cristaux d'hydrates de TBMAC (cf. Figure III.4). Il est composé d'une cellule de 100 ml de volume entourée d'une double enveloppe dans laquelle circule une huile silicone refroidie par un bain thermostatique, permettant d'atteindre une température minimale de -50 °C. Une sonde de température Pt100 connectée à un afficheur permet de suivre la température du mélange. Un robinet au fond de la cellule sert à extraire la phase liquide qui peut être poussée par un gaz inerte (N<sub>2</sub>) introduit par le haut de la cellule. On peut de cette façon séparer les phases liquide et solide résultant de l'équilibre formé à une température fixée.



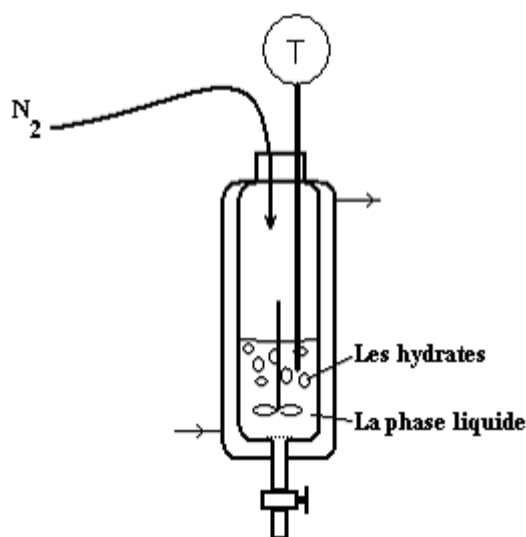


Figure III.4. Réacteur pour l'étude de l'hydrate de TBMAC à pression atmosphérique

Une solution aqueuse de TBMAC est introduite dans la cellule et refroidie à une température nettement inférieure à la température de fusion péritectique pour cristalliser le mélange. Si la solution initiale a une concentration égale à la composition de l'hydrate, seul celui-ci se forme. Si sa concentration est inférieure (domaine diphasique solide-solide du diagramme de phase), on précipite un mélange d'hydrate et de glace. Si elle est supérieure (domaine solide-liquide), cela conduit à la formation d'hydrate solide accompagné d'une solution résiduelle. Afin d'identifier la composition de l'hydrate de TBMAC, on a testé des solutions de différents pourcentages molaires. On a observé que les solutions de concentration supérieure à 3,3 % molaire en TBMAC donnent un système diphasique solide-liquide, alors que seul un solide est formé en dessous de cette valeur.

Cette première approximation de la composition de l'hydrate a pu être confirmée grâce à l'analyse de la composition des cristaux d'hydrate. On a pour cela mis en œuvre l'analyse par spectroscopie infrarouge, qui permet de relier la concentration d'une solution à son absorbance dans une bande de fréquence caractéristique du soluté. Pour un composé unique dans un milieu homogène, l'absorbance peut s'exprimer par la loi de Beer-Lambert :

$$A = abC \quad (\text{III-1})$$

Où  $A$  est la mesure de l'absorbance à une fréquence donnée,  $a$  l'absorbance moléculaire,  $b$  la longueur du chemin de la source du faisceau dans l'échantillon, et  $C$  la concentration de la solution. Les spectres IR reportés sur la Figure III.5 ont été réalisés sur des solutions de TBMAC de concentrations : 7, 15, 32, 36, 40 et 60 % massique. Ils font apparaître plusieurs bandes dans l'intervalle 700-2500 cm<sup>-1</sup>, dans le domaine de vibration des liaisons C-C, C-N et O-H, caractérisé par des bandes relativement larges (Nakamoto & Funck, 1963). Il est donc difficile d'isoler celles qui correspondent à un groupement donné. La région au-delà de 3000 cm<sup>-1</sup>, caractéristique des modes d'élongation et de vibration O-H des molécules d'eau, présente aussi une bande très intense et n'est donc pas plus exploitable pour des mesures de composition. La zone entre 2800 et 3000 cm<sup>-1</sup>, située dans la région spectrale correspondant aux modes d'élongation et de vibration des liaisons C-H de la molécule organique, présente

des bandes suffisamment fines. Comme on le voit sur le grossissement de la Figure III.5, la zone 2850-2900 cm<sup>-1</sup> présente un pic caractéristique dont l'intensité croît régulièrement avec la concentration en TBMAC. Ces pics ont été intégrés et les valeurs obtenues ont permis de tracer la courbe d'étalonnage de la Figure III.6.

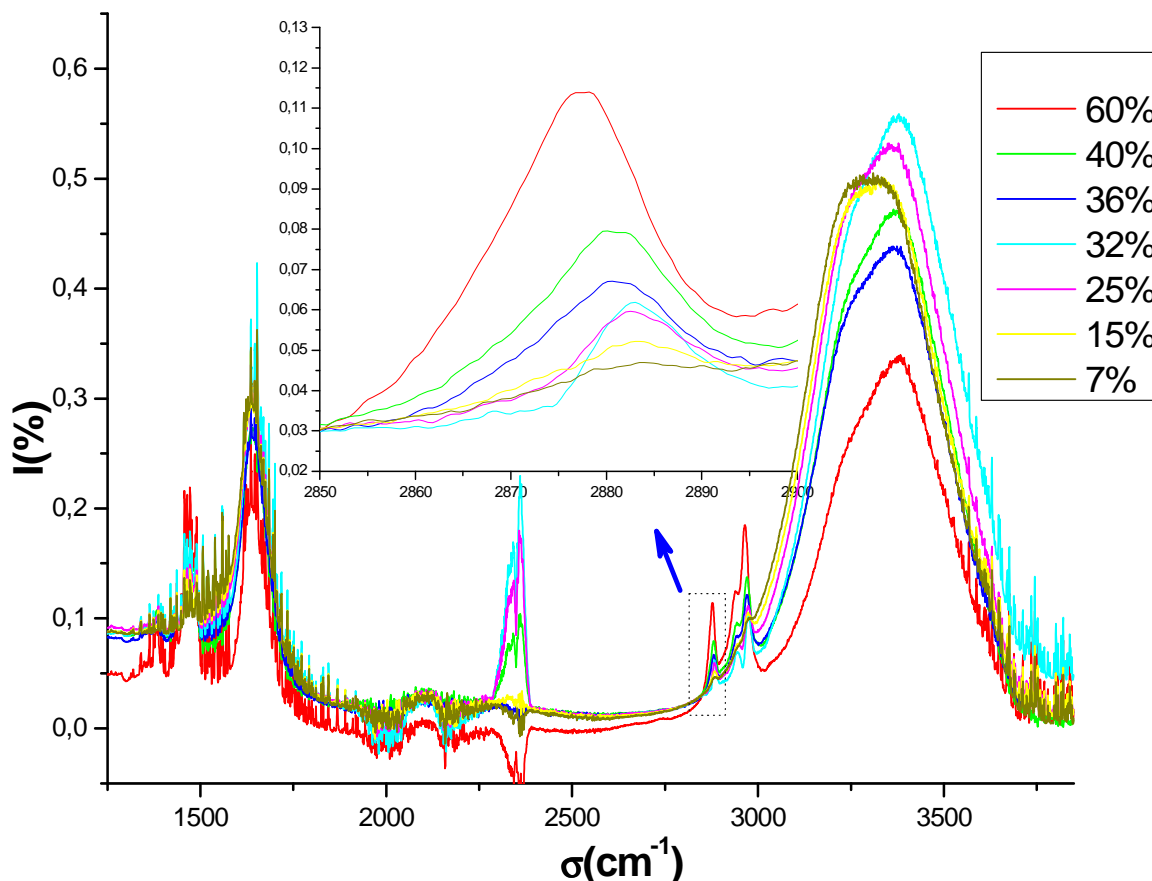


Figure III.5. Spectres infrarouges des solutions d'étalonnage

Afin de déterminer la composition de l'hydrate, on a préparé dans le réacteur à -20°C un hydrate à partir d'une solution de concentration massique initiale supérieure à 35 %. Dans ces conditions, qui correspondent au domaine (hydrate + liquide) du diagramme de phase (cf. Figure III.3), il se forme un mélange diphasique de cristaux d'hydrate et de solution résiduelle. Cette phase liquide a été évacuée sous l'action d'un débit très lent de gaz inerte introduit par le haut du réacteur et les cristaux d'hydrate ont ainsi été isolés. Après fusion de ces cristaux, la solution résultante a été analysée par IR et les intensités du pic à 2850-2900 cm<sup>-1</sup> comparées à la courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus après plusieurs essais permettent d'estimer à 30 la valeur du nombre d'hydratation de l'hydrate de TBMAC et de proposer par conséquent la formule brute suivante : TBMAC.30H<sub>2</sub>O (Mayoufi *et al.*, 2010). On notera cependant que cette évaluation présente une incertitude qui peut être estimée à  $\pm 2$  en termes de nombre d'hydratation.

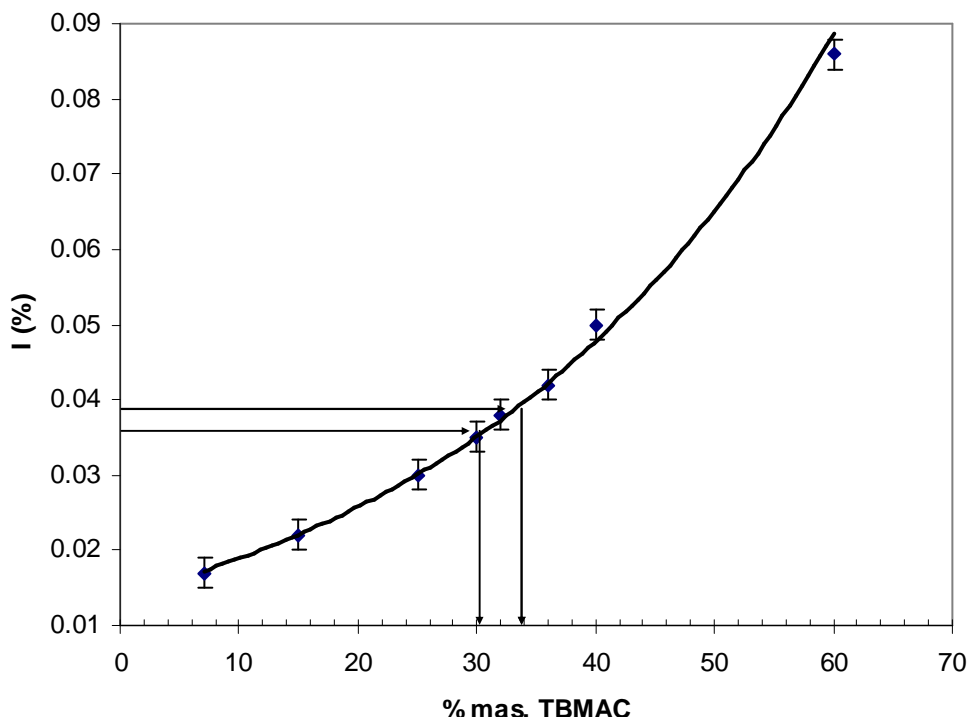


Figure III.6. Courbe d'étalonnage présentant la variation de l'intensité des bandes relatives aux liaisons C-H en fonction de la fraction massique de TBMAC

### III-1.2. Etude du ternaire H<sub>2</sub>O – TBMAC – CO<sub>2</sub>

Les mêmes solutions de TBMAC ont été soumises au même traitement thermique que précédemment, sous trois pressions de CO<sub>2</sub> différentes : 5, 10 et 15 bar. La Figure III.7 rassemble les thermogrammes enregistrés avec une solution très proche de 35 % massique à pression atmosphérique et sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>. Cette composition correspond à celle du point péritectique du binaire TBMAC-H<sub>2</sub>O (cf. Figure III.3). Sous pression atmosphérique, on observe un pic de fusion isotherme correspondant au péritectique, suivi d'un épaulement marquant la fusion progressive d'une très faible quantité de glace résiduelle. En présence de CO<sub>2</sub>, ces pics ont tendance à disparaître à mesure que la pression augmente et à être remplacé par plusieurs signaux qui traduisent la présence de nouvelles phases solides. Ces thermogrammes étant obtenus après un simple refroidissement rapide, on observe la fusion de phases métastables qui n'ont pas totalement disparu. Le dernier pic, qui apparaît de 10 à 15 °C au dessus de la dissociation de l'hydrate simple de TBMAC, est attribué à la dissociation de la phase stable que constitue l'hydrate mixte TBMAC – CO<sub>2</sub>.

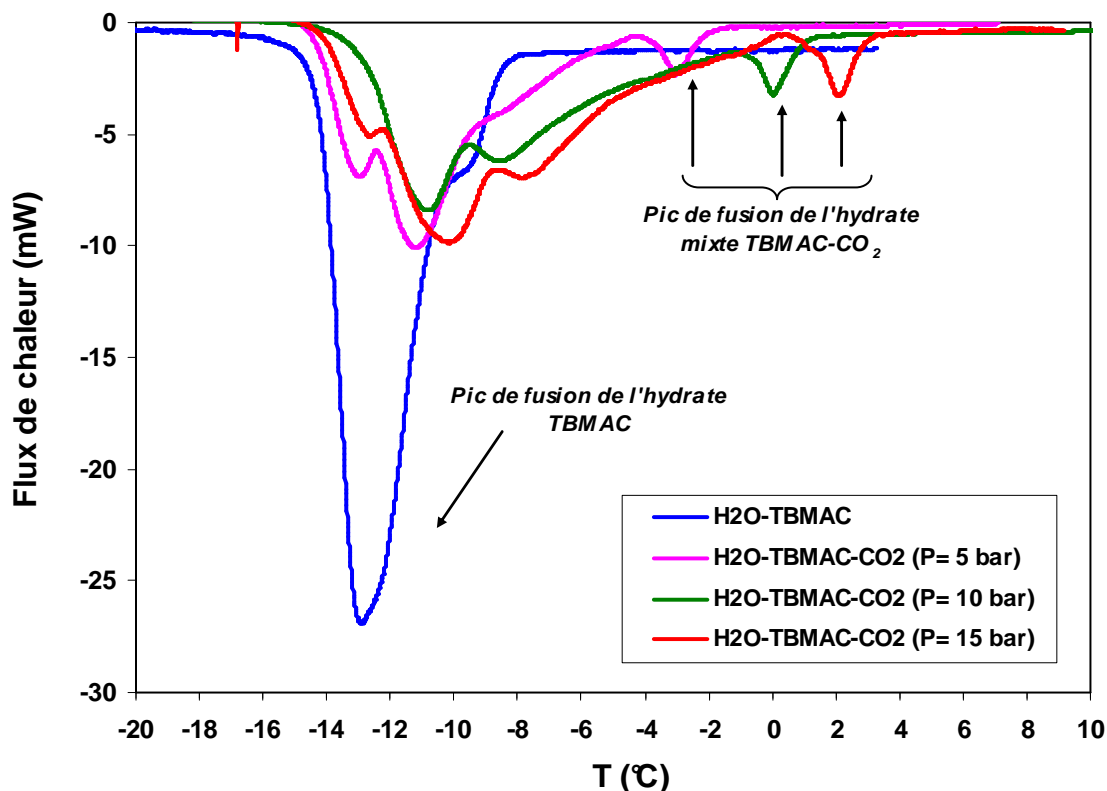


Figure III.7. Thermogrammes d'une solution de TBMAC (35 % mas.) à pression atmosphérique et sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>

Les températures de dissociation de l'hydrate mixte, obtenues avec les différentes solutions sous des pressions de CO<sub>2</sub> de 5, 10 et 15 bar, sont reportées sur la Figure III.8. Les points expérimentaux sont reliés par des courbes en trait continu obtenues par l'ajustement d'un polynôme de degré 3. On voit que la température de dissociation de l'hydrate augmente fortement en présence de CO<sub>2</sub>, même sous faible pression. De plus, la composition à 32 % massique correspond à un maximum des courbes de liquidus, ce qui indique cette fois un composé à fusion congruente.

L'effet du gaz sur les structures semi-clathrates peut être de deux natures différentes. L'une, purement mécanique, est liée à l'effet de la pression sur la stabilité relative des différentes phases en présence. Cet effet mécanique, tel qu'il a été décrit par Dyadin (1984), a été évoqué dans le premier chapitre de ce mémoire. Il s'explique par le fait que l'augmentation de la pression favorise l'évolution du système vers une minimisation de son volume. Les phases les plus denses sont alors favorisées et voient leur domaine d'existence s'accroître vers les hautes températures, tandis que celui des moins denses régresse. Il a ainsi été démontré qu'un hydrate qui ne se forme pas, ou a une fusion non congruente à très basse température sous pression ambiante, peut présenter une fusion congruente à une température supérieure à celle de la glace sous forte pression. Compte tenu des faibles différences de densité entre les phases solides, il faut atteindre des pressions de plusieurs centaines de bar, pour observer cet effet.

Dans notre cas, quelques bars de CO<sub>2</sub> suffisent pour stabiliser l'hydrate au point d'observer un changement de comportement similaire. Ceci ne peut s'expliquer par un simple effet de pression et justifie l'hypothèse d'une « enclathration » du CO<sub>2</sub> dans la matrice aqueuse. Le surcroît de stabilité est alors dû aux interactions entre les molécules de gaz insérées et les

molécules hôtes qui constituent la structure. Cela suppose que la dite structure possède des cavités disponibles pour accueillir du gaz et former ainsi un hydrate mixte, comme c'est le cas avec d'autres hydrates bien connus de la famille des semi-clathrates (i.e. TBAB.32H<sub>2</sub>O).

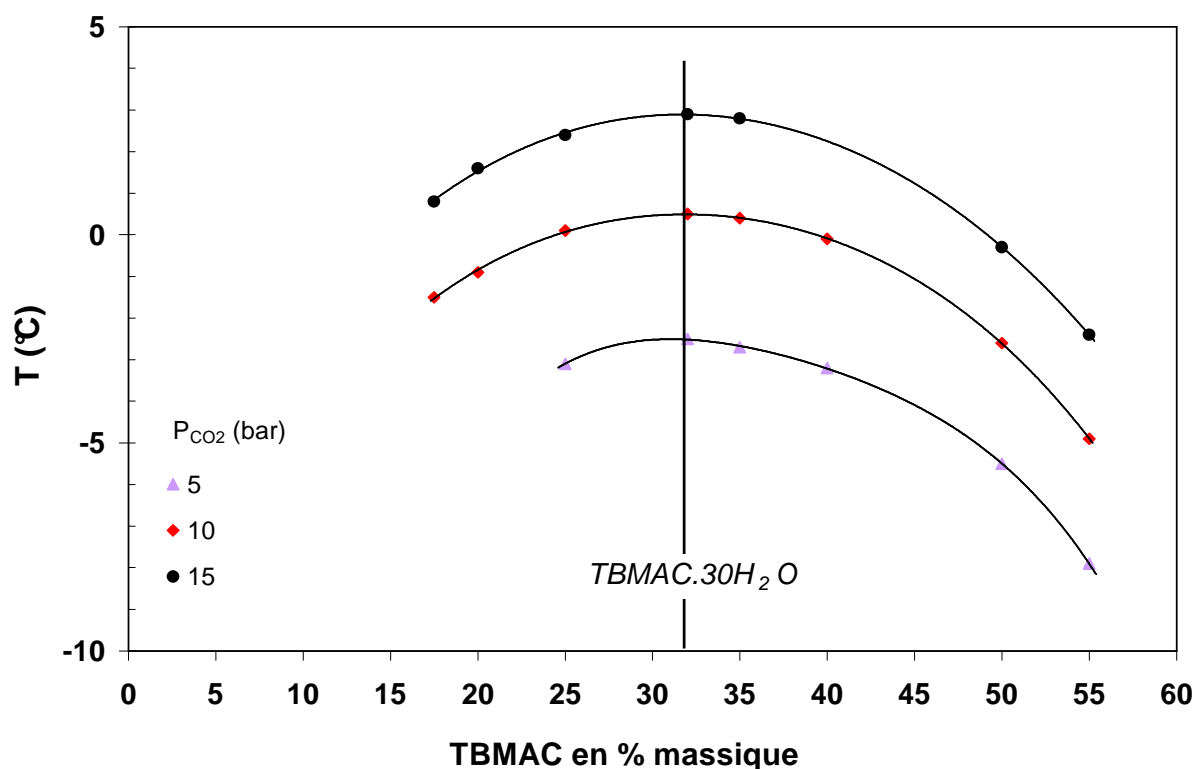


Figure III.8. Superposition du diagramme de phase du binaire TBMAC-H<sub>2</sub>O et des courbes d'équilibre isobares du ternaire TBMAC-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> pour une pression de 10 bar

Ce travail sur le binaire TBMAC – H<sub>2</sub>O montre qu'il existe des composés capables de former des hydrates semi-clathrates et qui n'ont pas encore été découverts. Qui plus est, la capacité de ces structures à piéger des gaz semble pouvoir être généralisée, ce qui démontre la richesse de cette famille de composés supramoléculaires et laisse entrevoir un champ de recherches et d'applications très vaste.

Par ailleurs, les hydrates mixtes de TBMAC ont des températures de fusion qui évoluent dans un domaine voisin de celle de la glace et qui peut être ajusté avec la pression du gaz, ce qui les rend susceptibles d'être utilisés comme MCP pour des applications de transport ou de stockage de froid. C'est pourquoi on s'intéresse dans la suite de cette section à la mesure de leurs enthalpies de changement de phase.

### III-1.3. Mesure des enthalpies de dissociation

En absence de pression de gaz, il ne se forme pas de phase métastable et l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de TBMAC se mesure par intégration du pic de fusion obtenu après une unique séquence de cristallisation. La solution utilisée pour cette mesure correspond à la composition trouvée pour l'hydrate, soit 32 % en masse. Comme évoqué au paragraphe II-2.3.3, il y a une certaine ambiguïté dans la mesure d'enthalpie en cas de fusion non

congruente. Comme cette valeur « brute » est celle qui serait effectivement mise en jeu dans un procédé de transport de froid, elle reste néanmoins pertinente dans notre cas. L'enthalpie mesurée est reportée dans le Tableau III-3, avec les enthalpies de dissociation de quelques hydrates comparables. On les a exprimées, d'une part, par rapport à la masse d'hydrate et d'autre part, par rapport à la masse d'eau qu'ils contiennent. Il en résulte que l'enthalpie de fusion de l'hydrate simple de TBMAC est assez sensiblement inférieure à celle des autres solides formés en absence de gaz.

Tableau III-3. Comparaison de l'enthalpie de dissociation de plusieurs hydrates a pression ambiante

|                          | $\Delta H_{diss}$ |                     |
|--------------------------|-------------------|---------------------|
|                          | $kJ.Kg^{-1}$      | $kJ.kg_{H_2O}^{-1}$ |
| <b>Glace</b>             | 333,4             | 333,4               |
| TBMAC (32 %)             | 170,2             | 250,2               |
| THF (19 %) <sup>a</sup>  | 260,2             | 321,2               |
| TBAB (40 %) <sup>b</sup> | 194,6             | 324,3               |

<sup>a</sup>(Martinez *et al.*, 2008) ; <sup>b</sup>(Deschamps & Dalmazzone, 2009)

Sous pression de CO<sub>2</sub> de nombreuses phases métastables peuvent subsister lors d'un simple cycle de refroidissement – réchauffement (cf. Figure III.7), ce qui n'est pas gênant pour la mesure des températures limites de stabilité. Pour la mesure de l'enthalpie de dissociation en revanche, il est indispensable de conduire le système à un état d'équilibre où ne subsiste que l'hydrate mixte. Le protocole décrit au paragraphe II-2.5.2 et qui met en jeu une série de cycles thermiques a été appliqué dans ce but. L'expérience a été réalisée avec une pression de 15 bar de CO<sub>2</sub>. Des séries de cycles très longues ont dû être programmées car l'insertion du CO<sub>2</sub> dans les structures clathrates est particulièrement difficile en absence d'agitation (Martinez 2009). Comme on le voit sur la Figure III.9, les pics de cristallisation et de fusion des phases métastables diminuent progressivement jusqu'à disparaître complètement.

La dissociation de l'hydrate mixte a lieu lors d'un ultime réchauffement à faible vitesse (0,5 °C.min<sup>-1</sup>) jusqu'à température ambiante, ce qui donne le thermogramme de la Figure III.10. On peut alors mesurer précisément l'enthalpie de changement de phase. L'intégration de ce signal donne une enthalpie de dissociation de 224,4 kJ par kg d'échantillon, ou encore 329,9 kJ/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> si on la rapporte à la masse d'eau qu'il contient. Sous une pression de CO<sub>2</sub> de 15 bar, l'hydrate mixte TBMAC-CO<sub>2</sub> a donc une enthalpie de fusion accrue de plus de 30 % par rapport à celle de l'hydrate simple. Cette enthalpie se rapproche de celle de la glace mais reste faible en comparaison avec la dissociation de l'hydrate mixte TBAB-CO<sub>2</sub> (cf. Tableau I-1).

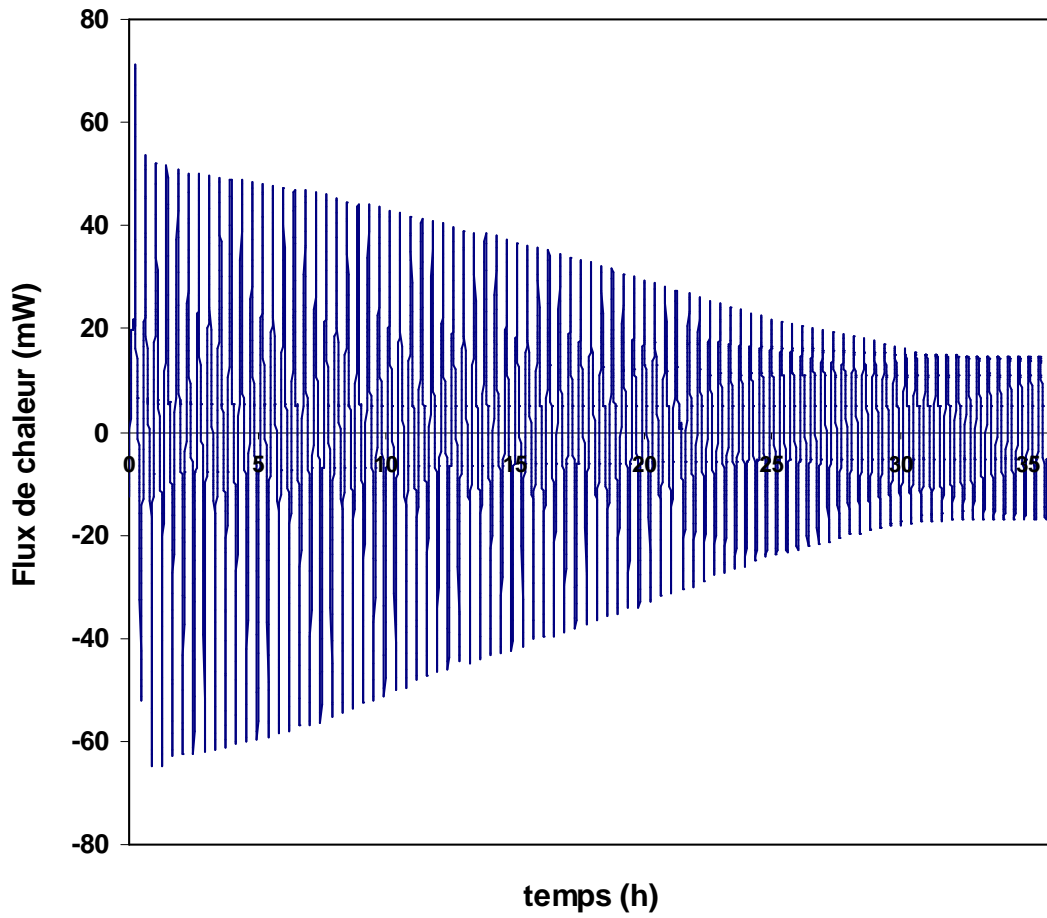


Figure III.9. Cycles thermiques appliqués pour la formation de l'hydrate et la mesure de son enthalpie de dissociation sous une pression de 15 bar (solution de TBMAC 32 %)

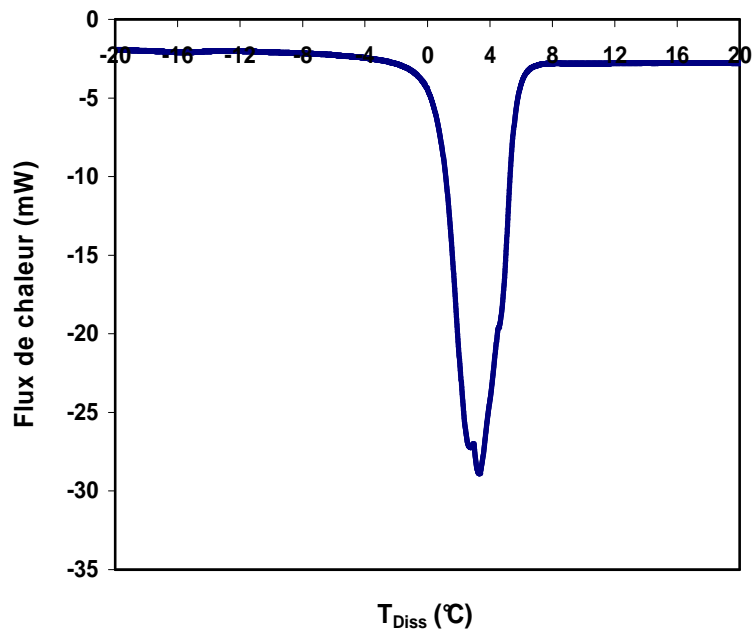


Figure III.10. Thermogramme de dissociation de l'hydrate CO<sub>2</sub>-TBMAC

### III-1.4. Conclusions

Dans cette partie, l'existence de nouveaux hydrates de sel quaternaire a été mise en évidence : l'hydrate simple de chlorure de tributylméthylammonium à pression atmosphérique et l'hydrate mixte de chlorure de tributylméthylammonium - CO<sub>2</sub> sous pression de dioxyde de carbone.

L'utilisation de l'analyse calorimétrique différentielle a permis de déterminer les températures de dissociation de ces hydrates et de suivre l'évolution des systèmes en fonction des paramètres expérimentaux de pression et de composition. La transition d'une fusion non congruente à une fusion congruente sous l'effet de la stabilisation induite par l'insertion de gaz dans la structure semi-clathrate a été mise en évidence.

L'hydrate mixte TBMAC-CO<sub>2</sub>, pour des pressions supérieures à 10 bar, a des températures de dissociation bien adaptées pour des applications de réfrigération secondaire. Cependant, les mesures enthalpiques ont montré que sa chaleur latente de changement de phase reste faible si on la compare à celle des autres MCP à base d'hydrates, comme les hydrates de TBAB.



### III-2. Etude des ternaires H<sub>2</sub>O-TBACl-CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>

Contrairement aux hydrates de TBAB, qui ont été abondamment étudiés en présence de divers gaz, la capacité des semi-clathrates formés par d'autres sels de la même série d'inclure d'autres molécules dans leur structure n'avait pas été démontrée au moment du démarrage de ce travail. L'existence d'un hydrate mixte de TBACl et CO<sub>2</sub> est évoquée pour la première fois dans un article très récent de Makino *et al.* (2010). Cette section présente les résultats obtenus sur les mesures de températures et d'enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de CO<sub>2</sub> et de chlorure (TBACl) et nitrate (TBANO<sub>3</sub>) de tétrabutylammonium. Rappelons que Dyadin (1984) a montré qu'en absence de pression de gaz ces sels forment des hydrates à fusion congruente dont la température de dissociation est positive. L'hydrate TBACl.30H<sub>2</sub>O fond en effet à 15,1°C et l'hydrate TBANO<sub>3</sub>.26H<sub>2</sub>O à 5,4°C.

#### III-2.1. Etude du système H<sub>2</sub>O-TBACl-CO<sub>2</sub>

Les mesures ont été réalisées avec une solution aqueuse de TBACl de fraction massique 36,18 % en sel soit un rapport molaire  $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{TBACl}} = 30$ , correspondant au nombre d'hydratation de l'hydrate simple de TBACl. La Figure III.11 rassemble les thermogrammes obtenus au réchauffement après cristallisation complète de l'échantillon.

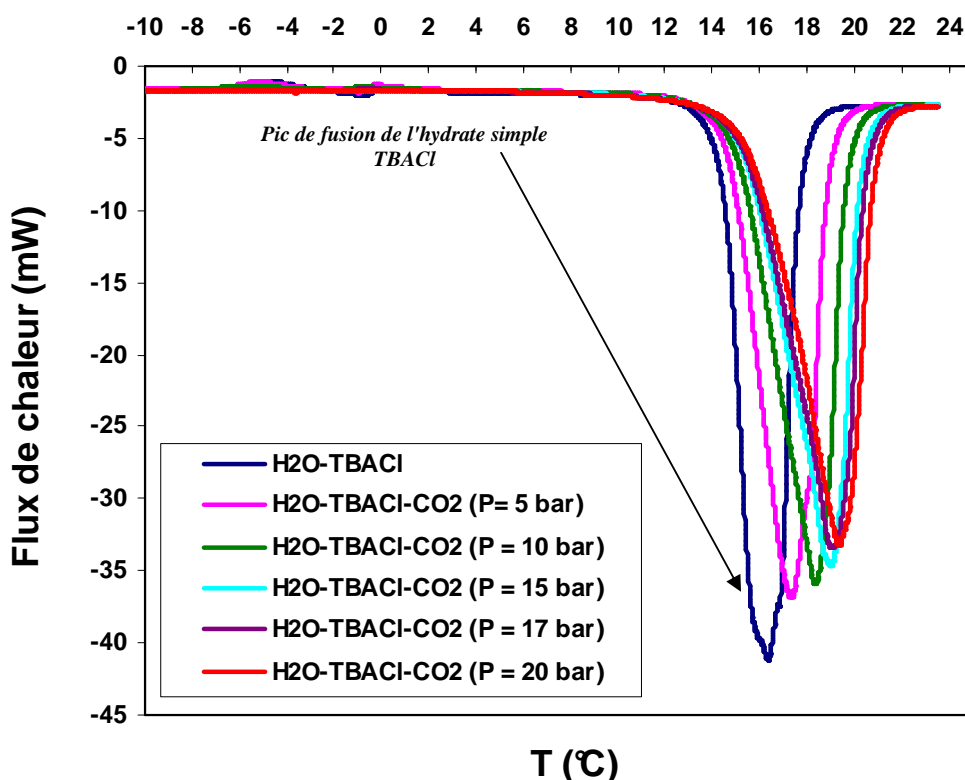


Figure III.11. Thermogrammes de réchauffement après cristallisation d'une solution de TBACl (36,18 % mas.) sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>

Le signal obtenu au cours de l'essai à blanc correspond à l'hydrate simple de TBACl, dont la fusion se fait à température constante. Dans un article récent, Makino *et al.* ((2010)) rapportent que le CO<sub>2</sub> s'insère dans des cages dodécaédriques présentes dans la structure de l'hydrate de TBACl, ce qui se traduit par une stabilité accrue de la structure et, par conséquent, par un accroissement de sa température de dissociation. On constate en effet que l'application d'une pression de CO<sub>2</sub> entraîne une augmentation de la limite de stabilité en température de l'hydrate et que cette augmentation dépend de la pression de CO<sub>2</sub>.

On constate par ailleurs sur la Figure III.11 que l'aspect des pics de dissociation est modifié par la présence du gaz. En effet, la fusion de l'hydrate simple de TBACl présente l'allure typique d'une fusion à température constante, confirmant l'hypothèse d'un composé à fusion congruente de composition exactement égale à celle de la solution échantillon. En revanche, en présence de gaz les pics prennent l'allure caractéristique d'une fusion progressive, ce qui semble indiquer que la composition de la phase solide diffère de celle de l'échantillon. Une hypothèse pour expliquer cette observation serait la stabilisation par insertion de gaz d'un des hydrates à fusion non congruente qui apparaissent dans le diagramme de phase H<sub>2</sub>O – TBACl (cf. Figure I.10). L'hydrate à 30 molécules d'eau, qui est le plus stable en absence de gaz, serait alors remplacé par un hydrate de composition légèrement différente et l'allure du thermogramme de fusion en serait modifiée. On peut supposer en effet que, parmi toutes les structures qu'il est possible de former avec l'eau et le TBACl (hydrates à 32, 30 ou 24 molécules d'eau), une seule possède des cavités disponibles pour accueillir du gaz. On peut par ailleurs admettre la possibilité qu'il se forme en présence de gaz un autre composé qui n'apparaît pas dans le diagramme binaire.

Le Tableau III-4 regroupe les températures d'équilibre de l'hydrate mixte de TBACl et CO<sub>2</sub> obtenues à partir des thermogrammes présentés ci-dessus et celles reportées dans l'article de Makino (1984). Comme le montrent ces valeurs, représentées graphiquement sur la Figure III.12, les températures d'équilibre obtenues dans le cadre de ce travail sont systématiquement inférieures à celles de la littérature, d'un peu moins de 1 °C par rapport à celles de Makino et de 0,5 °C par rapport à celle de Dyadin. Ces différences sont un peu élevées mais restent néanmoins comprises dans l'intervalle d'incertitude expérimentale.

Tableau III-4. Températures et enthalpies de dissociation des hydrates de TBACl et CO<sub>2</sub>

|   | <i>Ce travail</i>                 |                       |                                       |                                       | <i>Littérature</i>                |                       |
|---|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
|   | <i>P</i> CO <sub>2</sub><br>(bar) | <i>T</i> diss<br>(°C) | $\Delta H_{diss}$                     |                                       | <i>P</i> CO <sub>2</sub><br>(bar) | <i>T</i> diss<br>(°C) |
|   |                                   |                       | (kJ.kg <sub>sol</sub> <sup>-1</sup> ) | (kJ.kg <sub>H2O</sub> <sup>-1</sup> ) |                                   |                       |
| <i>Hydrate de TBACl</i>                   | 0                                 | 14,60                 | 209,64                                | 328,50                                | 0                                 | 15,1 <sup>a</sup>     |
| <i>Hydrate mixte TBACl-CO<sub>2</sub></i> | 5                                 | 16,15                 | -                                     |                                       | 3,6                               | 16,12 <sup>b</sup>    |
|   | 10                                | 17,35                 | 212,92                                | 333,64                                | 10,3                              | 18,3 <sup>b</sup>     |
|   | 15                                | 17,95                 | 223,59                                | 350,36                                | 15,1                              | 18,9 <sup>b</sup>     |
|   | 17                                | 18,15                 | -                                     | -                                     | -                                 | -                     |
|   | 20                                | 18,22                 | -                                     | -                                     | 20,9                              | 19,17 <sup>b</sup>    |

<sup>a</sup>(Dyadin & Udachin, 1984) ; <sup>b</sup>(Makino *et al.*, 2010)

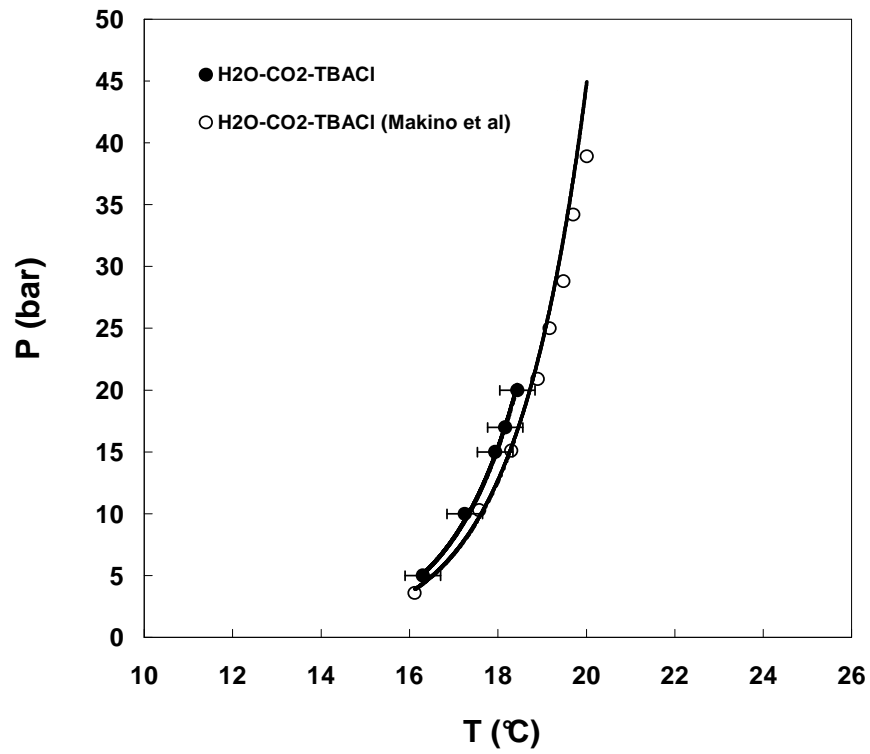


Figure III.12. Courbe d'équilibre de l'hydrate mixte TBACl-CO<sub>2</sub>

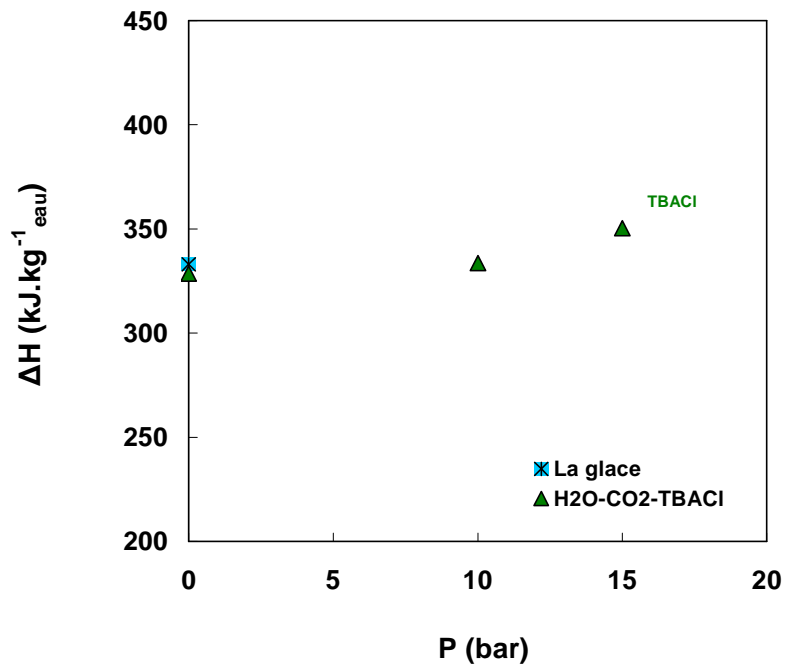


Figure III.13. Comparaison des enthalpies de dissociation pour la glace et le système eau-TBACl-CO<sub>2</sub>

Le Tableau III-4 présente également les enthalpies de dissociations mesurées par intégration des pics de dissociation. Ces enthalpies sont exprimées en joules par gramme de solution initiale, à défaut de pouvoir les exprimer par gramme d'hydrate mixte en absence de données sur la masse molaire de l'hydrate. Elles sont aussi données en joules par gramme équivalent d'eau afin de permettre une comparaison avec la glace. Il en ressort que l'hydrate mixte TBACl-CO<sub>2</sub> présente un assez fort potentiel énergétique en tant que MCP. Les résultats, représentés sur la Figure III.13, révèlent en effet que les enthalpies de dissociations des hydrates mixtes qui se forment sous des pressions de 10 et 15 bar de CO<sub>2</sub>, rapportées à la quantité d'eau qu'ils contiennent, sont supérieures à celle de la glace.

Seule une étude approfondie du diagramme de phase ternaire H<sub>2</sub>O – TBMACl – CO<sub>2</sub> permettrait de préciser la composition exacte de l'hydrate formé. Cependant, compte tenu des températures de changement de phase un peu élevées de ces composés pour une application en réfrigération, nous n'avons pas jugé prioritaire de mener une telle étude, laquelle demande une somme d'expériences et une durée considérables.

### III-2.2. Etude du système H<sub>2</sub>O-TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>

On connaît peu de choses du binaire H<sub>2</sub>O – TBANO<sub>3</sub> si ce n'est qu'il forme un hydrate à 26 molécules d'eau présentant une fusion congruente à la température de 5,4 °C et un hydrate métastable de température de fusion égale à 4,8 °C (Dyadin et Udachin (1984)). On a travaillé avec une solution de TBANO<sub>3</sub> de fraction massique 39,4 % en sel correspondant à la composition exacte de l'hydrate stable. La Figure III.14 présente les thermogrammes de dissociation obtenus à blanc et sous trois pressions différentes de CO<sub>2</sub>.

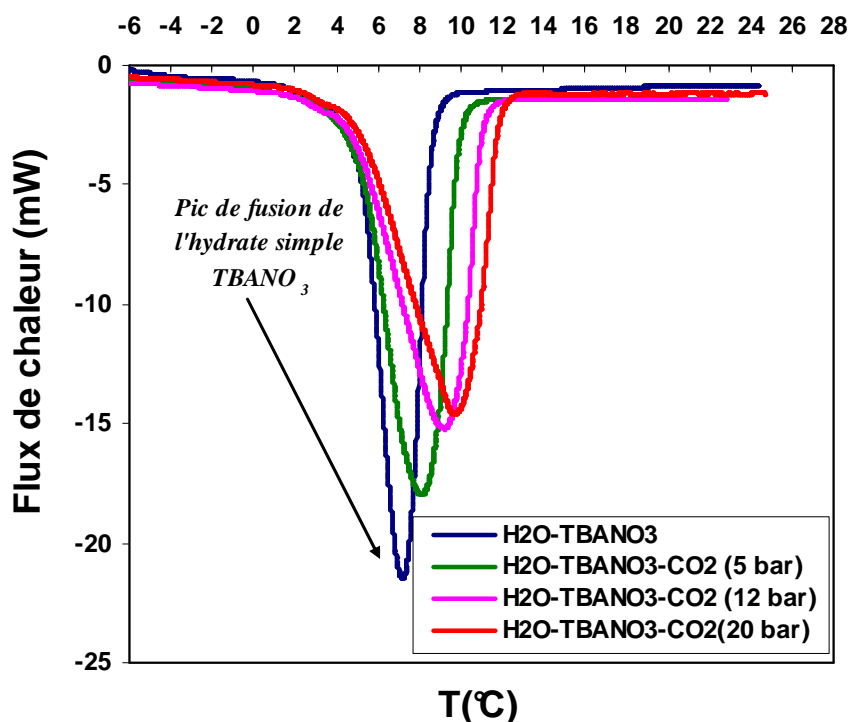


Figure III.14. Thermogrammes de réchauffement après cristallisation d'une solution de TBANO<sub>3</sub> (39,4 % mas.) sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>

On constate un comportement similaire à celui observé avec le TBACl. En absence de pression de gaz, la fusion de l'hydrate simple de TBANO<sub>3</sub> a lieu à température constante, tandis que les thermogrammes obtenus sous pression de CO<sub>2</sub> laissent apparaître un pic de fusion progressive attribué à un hydrate mixte de TBANO<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>. Là encore, il est probable que l'hydrate mixte ne présente pas la même composition que l'hydrate simple en terme de nombre d'hydratation.

La température de fin de fusion de l'hydrate mixte croît avec la pression du gaz, comme le montrent les valeurs rassemblées dans le Tableau III-5. La seule valeur comparable à une donnée connue correspond à l'hydrate simple de TBANO<sub>3</sub>, soit 5,4 °C d'après (Dyadin et Udachin (1984)) contre 5,25 °C pour notre mesure. Ces mesures permettent de tracer le diagramme d'équilibre présenté sur la Figure III.15. On voit que cet hydrate a une température de dissociation de l'ordre de 7 °C sous une pression de 5 bar, ce qui représente des conditions bien adaptées à une application en réfrigération.

Tableau III-5. Températures et enthalpies de dissociation des hydrates de TBANO<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>

|   | $P_{CO_2}$ (bar) | $T_{diss}$ (°C) | $\Delta H_{diss}$                     |                                       |
|---|------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|   |                  |                 | (kJ.kg <sub>sol</sub> <sup>-1</sup> ) | (kJ.kg <sub>H2O</sub> <sup>-1</sup> ) |
| <i>Hydrate de TBANO<sub>3</sub></i>                   | 0                | 5,25            | 174,71                                | 288,35                                |
| <i>Hydrate mixte TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub></i> | 5                | 7,15            | -                                     | -                                     |
|   | 10               | 8,05            | 193,79                                | 319,84                                |
|   | 15               | 8,85            | 195,79                                | 323,15                                |
|   | 17               | 9,05            |                                       |                                       |
|   | 20               | 9,15            |                                       |                                       |

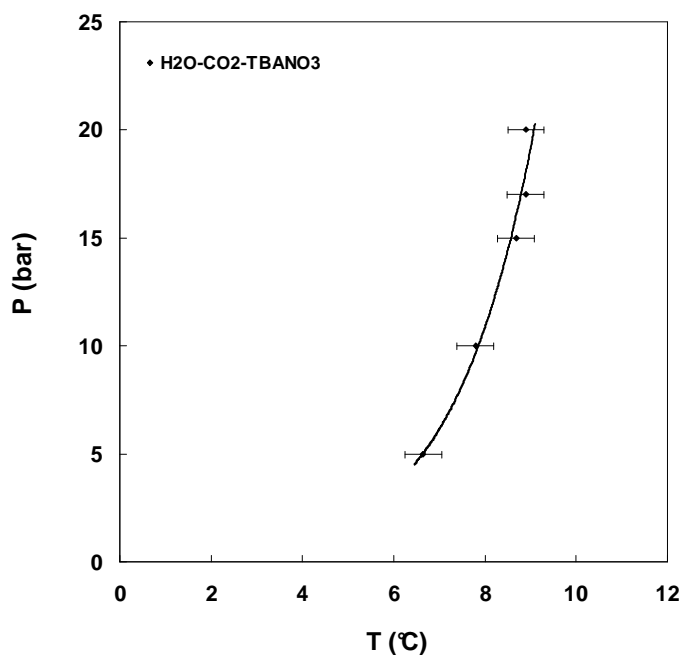


Figure III.15. Courbe d'équilibre de l'hydrate mixte TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>

Les mesures d'enthalpie de dissociation des hydrates de TBANO<sub>3</sub> en absence de gaz et sous 10 et 15 bar de CO<sub>2</sub> sont reportées dans le Tableau III-5 et représentées sur la Figure III.16. On voit que cette enthalpie, rapportée à la masse d'eau contenue dans le matériau, est nettement inférieure à celle de la glace, même si elle augmente avec la pression de gaz. Rapportée à la masse totale de matériau, cette enthalpie apparaît naturellement bien plus faible.

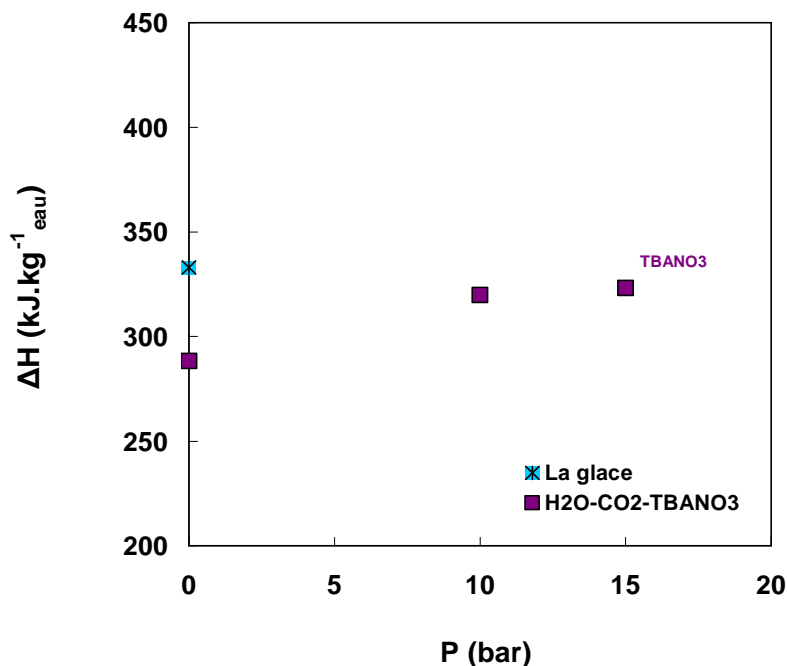


Figure III.16. Comparaison des enthalpies de dissociation pour la glace et le système eau-TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>

### III-2.3. Conclusions

L'étude partielle du comportement de phase des systèmes eau-TBACl et eau-TBANO<sub>3</sub> en présence de CO<sub>2</sub> a confirmé que chacun de ces hydrates incorpore du gaz dans sa structure pour former des hydrates mixtes. Elle laisse apparaître toute la complexité des systèmes ternaires, la présence de gaz stabilisant très probablement des structures métastables ou incongruentes de préférence à la structure congruente qui prévaut en absence de gaz. Cette hypothèse est en accord avec ce qui est observé sur d'autres ternaires comparables, comme par exemple le système H<sub>2</sub>O – TBAB – N<sub>2</sub> (Deschamps & Dalmazzone, 2009).

Une investigation complète de ces ternaires reste à entreprendre afin de préciser les points d'ombre qui demeurent. Cependant, un autre additif testé dans le cadre de notre travail s'étant avéré plus prometteur du point de vue énergétique, nous avons choisi de concentrer nos efforts sur ce nouveau système.

### III-3. Etude du ternaire H<sub>2</sub>O – TBPB – CO<sub>2</sub>

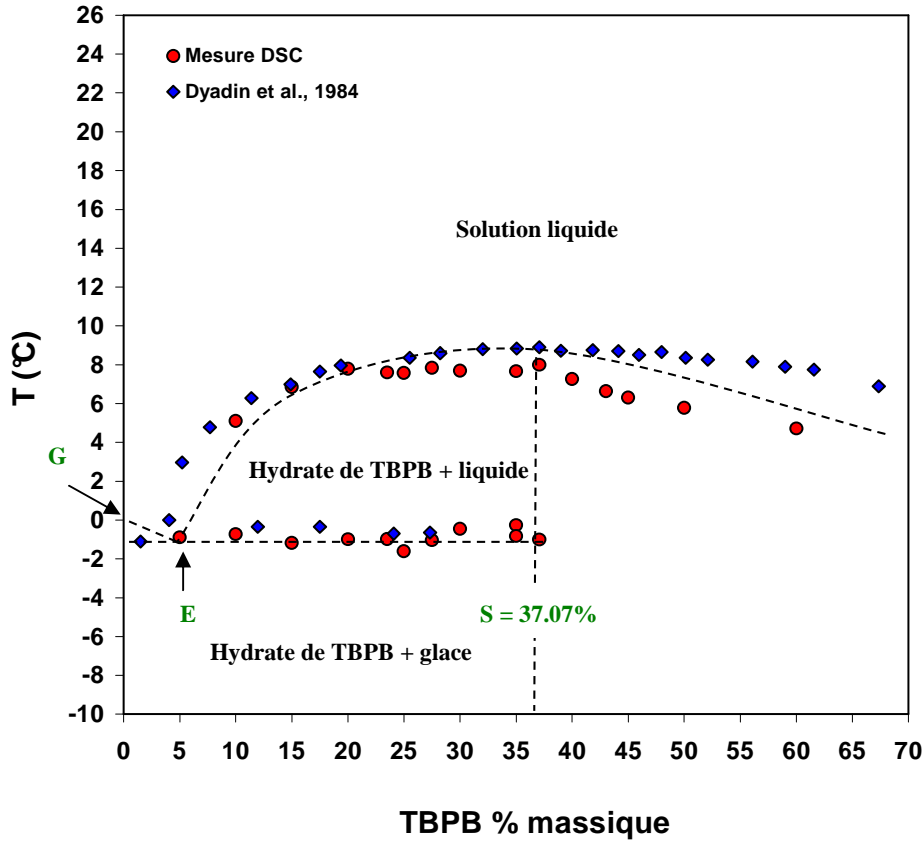
Dans leur article de 1984, Dyadin et Udachin présentent les diagrammes binaires des systèmes i-Am<sub>k</sub>Bu<sub>(1-k)</sub>PBr – H<sub>2</sub>O. Le premier de ces systèmes (k = 0) présente, entre autres, un hydrate à 32 molécules d'eau avec fusion congruente à 8,9 °C. En remplaçant un premier groupement butyle par un isoamyle (k = 1), un hydrate similaire se forme, ayant son point de fusion à 15,8 °C. Au-delà, les diagrammes font apparaître un comportement de phase complexe et des hydrates à haut point de fusion (24 ~ 30 °C). Nous avons retenu pour notre étude le premier système, dont la température de dissociation est idéalement placée pour une application au transport de froid. Nous présentons donc dans ce qui suit les résultats d'analyse microcalorimétrique obtenus avec les solutions de bromure de tétrabutylphosphonium (TBPB) en absence et en présence de CO<sub>2</sub>. A notre connaissance, aucun hydrate mixte TBPB – gaz n'a été rapporté préalablement à ce travail (Mayoufi *et al.*, 2009).

#### III-3.1. Etude du diagramme de phase binaire H<sub>2</sub>O – TBPB

Nous avons commencé par des mesures calorimétriques différentielles en absence de gaz sur des solutions de TBPB de compositions variables afin de tracer le diagramme ( $x - T$ ) du binaire H<sub>2</sub>O – TBPB dans un domaine de concentration propice à la formation d'hydrates semi-clathrates. La gamme étudiée va de 5 à 60 % en masse, ce qui représente des pourcentages molaires compris entre 0,28 et 7,37 %, ou encore une gamme de ratios molaires H<sub>2</sub>O / TBPB supérieurs à 12. Le Tableau III-6 rassemble les points obtenus. La Figure III.17 représente ces résultats ainsi que le diagramme de phase publié par Dyadin et Udachin (1984).

On observe deux séries de points d'équilibre. Une première série est constituée de points de fusion à une température fixe de  $-1 \pm 0,2$  °C. Ces points ne sont présents que pour les solutions dont la concentration est inférieure ou égale à 37 % en masse de TBPB. La seconde série représente la fusion progressive de l'hydrate de TBPB. Ces points sont en bon accord avec ceux de Dyadin et Udachin pour les compositions comprises entre 0 et 35 % en masse de TBPB. A plus forte concentration, des écarts pouvant atteindre 2 °C sont constatés.

Nos résultats sont en accord avec l'existence d'un composé défini à fusion congruente, marqué par un maximum sur la courbe de liquidus, correspondant à la composition TBPB.32H<sub>2</sub>O (37,07 % en masse).



G : point de fusion de la glace ; E : point de fusion du mélange eutectique hydrate de TBPB + glace ;  
S : composition stœchiométrique de l'hydrate de TBPB

Figure III.17. Diagramme de phase du binaire TBPB-H<sub>2</sub>O

Tableau III-6. Températures de fusion mesurées avec les solutions de TBPB

| Concentration en TBPB |        |                       | $T_{invariant} (^{\circ}C)$ | $T_{diss} (^{\circ}C)$ |
|-----------------------|--------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|
| % mas.                | % mol. | $n_{H_2O} / n_{TBPB}$ |                             |                        |
| 5                     | 0,28   | 358,18                | -0,895                      | -                      |
| 10                    | 0,59   | 169,67                | -0,721                      | 5,108                  |
| 15                    | 0,93   | 106,83                | -1,18                       | 6,853                  |
| 20                    | 1,31   | 75,41                 | -0,944                      | 7,79                   |
| 23,5                  | 1,60   | 61,37                 | -0,985                      | 7,6                    |
| 25                    | 1,74   | 56,56                 | -1,608                      | 7,58                   |
| 27,5                  | 1,97   | 49,70                 | -1,047                      | 7,837                  |
| 30                    | 2,22   | 43,99                 | -0,455                      | 7,69                   |
| 35                    | 2,78   | 35,01                 | -0,262                      | 7,67                   |
| 37,07                 | 3,03   | 32,00                 | -1                          | 8,9                    |
| 40                    | 3,42   | 28,28                 | -                           | 7,261                  |
| 43                    | 3,85   | 24,99                 |                             | 6,634                  |
| 45                    | 4,16   | 23,04                 |                             | 6,314                  |
| 50                    | 5,04   | 18,85                 |                             | 5,78                   |
| 60                    | 7,37   | 12,57                 |                             | 4,709                  |



### III-3.2. Etude du diagramme de phase ternaire H<sub>2</sub>O – TBPB – CO<sub>2</sub>

Nous avons ensuite étudié le comportement de phase du système eau-TBPB sous pression de CO<sub>2</sub>. La Figure III.18 montre les thermogrammes enregistrés au réchauffement, après un refroidissement rapide, d'une solution de TBPB de fraction massique 0,3707, à blanc et sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>.

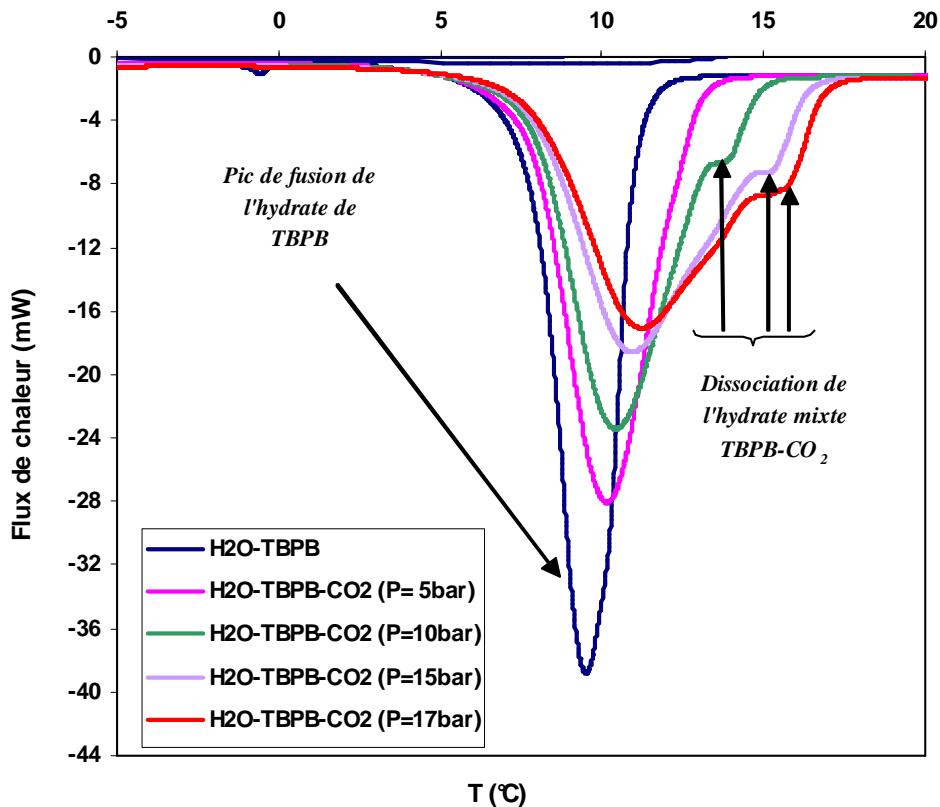


Figure III.18. Thermogrammes d'une solution de TBPB (37,07 % mas.) sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>

En absence de gaz on reconnaît le signal de fusion de l'hydrate simple de TBPB. Sous pression de CO<sub>2</sub>, ce pic a tendance à s'aplatir et à disparaître à mesure que la pression augmente. Au dessus de 5 bar on distingue un deuxième pic, correspondant à une phase dont la température de dissociation est d'autant plus élevée que la pression de CO<sub>2</sub> augmente et que l'on identifie comme étant l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub>. Ces mesures ont été répétées avec des échantillons de concentration variable en TBPB sous trois pressions de gaz : 10, 15 et 17 bar. On a dû se limiter à 17 bar car au-delà de cette pression le CO<sub>2</sub> a tendance à se liquéfier dans la cellule DSC au moment du refroidissement. Par ailleurs, les mesures réalisées sous 5 bar de pression ne permettent pas de distinguer clairement la température de dissociation des hydrates mixtes.

Les températures correspondant aux pics présents sur les thermogrammes obtenus pour les mesures sous 10 bar de pression sont présentées sur la Figure III.19. On y a également reporté le diagramme de phase de l'hydrate simple de TBPB (ligne noire pointillée). Les transformations à température constante, caractéristiques des invariants du système, sont signalées par des triangles rouges. Les points ronds de couleur rose correspondent aux

températures de fin de fusion des phases métastables. Ces dernières ne sont pas présentes systématiquement et ont des températures de fusion assez désordonnées et peu reproductible, ce qui est cohérent avec l'hypothèse de phases hors équilibre. Les points d'équilibre de l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> sont représentés par des losanges bleus.

Entre l'eau pure et la composition de l'hydrate TBPB.32H<sub>2</sub>O, les transitions à la température constante de -1°C correspondent à la fusion du mélange eutectique (hydrate mixte + glace + liquide + vapeur). Au-delà de cette composition apparaissent des transitions à la température fixe de -4 °C, montrant la présence d'un autre invariant. Il s'agit donc d'un système à 4 phases, formé par l'hydrate mixte, le liquide, la vapeur et, vraisemblablement, un hydrate de composition différente.

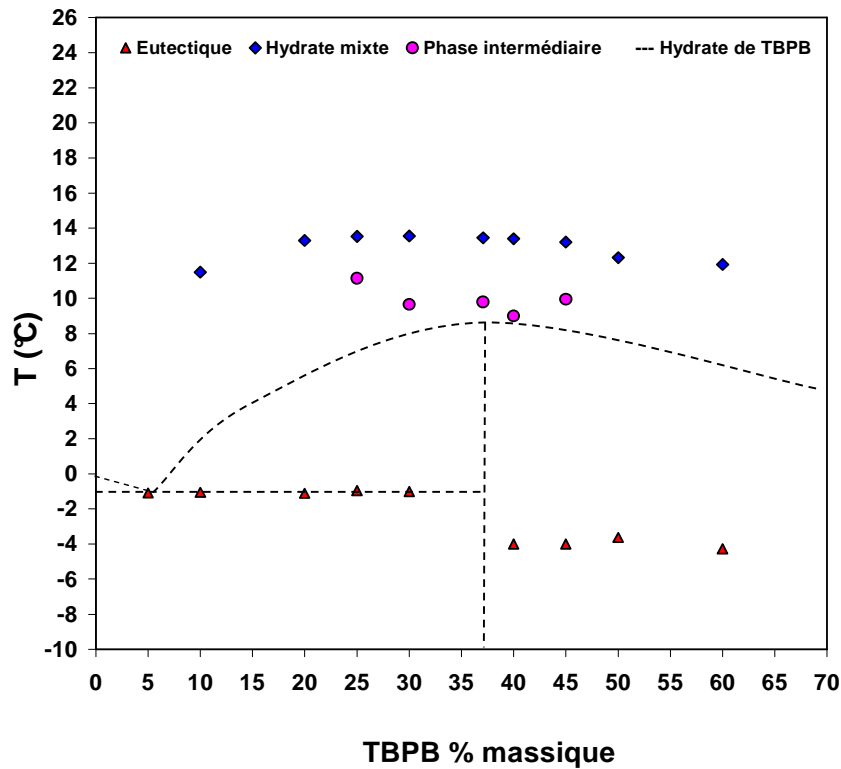


Figure III.19. Température d'équilibre hydrate mixte-L-V pour pressions de 10 bar

Compte tenu du cadre applicatif de notre étude, on s'intéresse surtout aux températures de dissociation de l'hydrate mixte. L'ensemble des résultats obtenus aux trois pressions étudiées est rassemblé dans le Tableau III-9. La Figure III.20 représente ces points, qui permettent de définir des courbes isobares marquant la limite de stabilité des hydrates mixtes dans un diagramme ( $x-T$ ). On en déduit notamment que les hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> ont des températures de dissociations comprises entre 12 et 15 °C sous des pressions de CO<sub>2</sub> modérées et sur une large gamme de compositions. Ces conditions semblent particulièrement bien adaptées à des applications de réfrigération secondaires dans le domaine de la climatisation.

Tableau III-7. Températures de dissociation des hydrates mixtes TBPB – CO<sub>2</sub>

| Concentration en TBPB |        |                                      | T diss (°C)               |                           |                           |
|-----------------------|--------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| % mas.                | % mol. | n <sub>H2O</sub> / n <sub>TBPB</sub> | P <sub>CO2</sub> = 10 bar | P <sub>CO2</sub> = 15 bar | P <sub>CO2</sub> = 17 bar |
| 10                    | 0,59   | 169,67                               | 11,5                      | 11,83                     | 13,6                      |
| 15                    | 0,93   | 106,83                               | -                         | 14,25                     | -                         |
| 20                    | 1,31   | 75,41                                | 13,3                      | 14,73                     | 15,25                     |
| 23                    | 1,60   | 61,37                                | -                         | 14,76                     | -                         |
| 25                    | 1,74   | 56,56                                | 13,53                     | -                         | 15,54                     |
| 27,5                  | 1,97   | 49,70                                | -                         | 14,9                      | -                         |
| 30                    | 2,22   | 43,99                                | 13,55                     | 15,07                     | 15,45                     |
| 35                    | 2,78   | 35,01                                | -                         | 14,95                     | -                         |
| 37                    | 3,03   | 32,00                                | 13,45                     | 15,14                     | 15,6                      |
| 40                    | 3,42   | 28,28                                | 13,4                      | 14,95                     | 15,4                      |
| 43                    | 3,85   | 24,99                                | -                         | 14,5                      | -                         |
| 45                    | 4,16   | 23,04                                | 13,2                      | 14,33                     | 15,4                      |
| 50                    | 5,04   | 18,85                                | 12,31                     | 13,69                     | 14,11                     |
| 60                    | 7,37   | 12,57                                | 11,03                     | 13,33                     | 13,58                     |

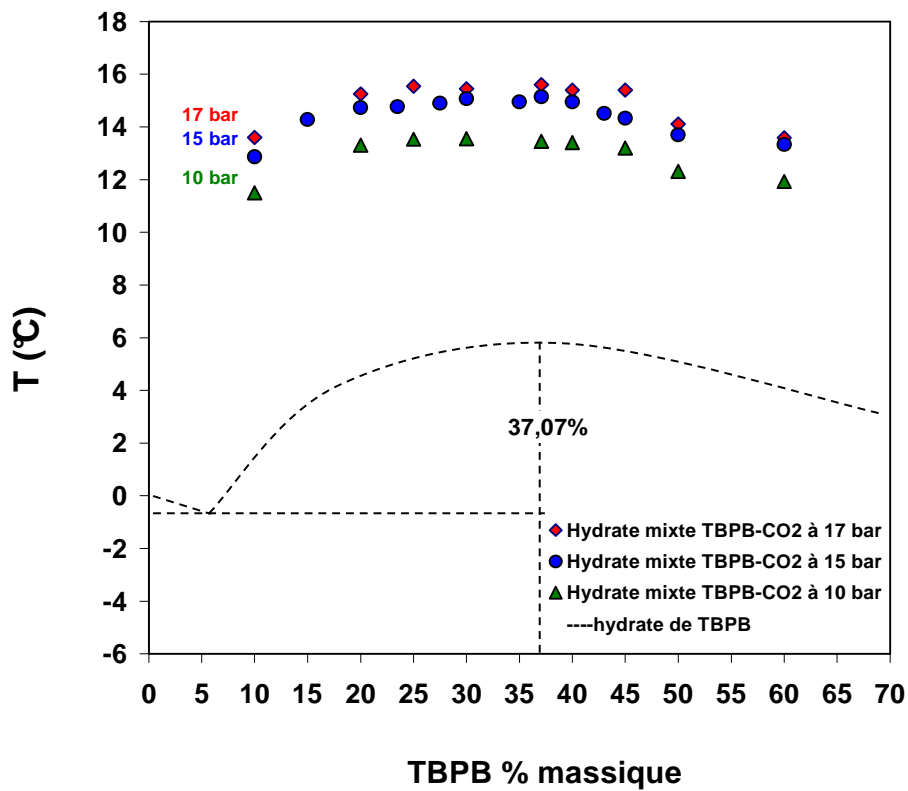


Figure III.20. Température d'équilibre hydrate mixte-L-V sous différentes pressions de CO<sub>2</sub>

### III-3.3. Mesure des enthalpies de dissociations

Nous avons procédé à la mesure de l'enthalpie de dissociation de l'hydrate simple de TBPB et de l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> en suivant les protocoles expérimentaux déjà décrits. Le Tableau III-8 contient les résultats obtenus à blanc et sous pression de CO<sub>2</sub>. Comme le montre la Figure III.21, qui reprend ces mêmes résultats, l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> croît fortement avec la pression. Sous 10 bar de pression, elle dépasse largement celle des hydrates mixtes TBACl-CO<sub>2</sub> et TBAB-CO<sub>2</sub>.

Il semble évident que les hydrates mixtes TBPB – CO<sub>2</sub> présentent à la fois une chaleur latente et des températures de dissociation prometteuses pour une application au transport et stockage de froid. Nous donnerons en fin de chapitre une comparaison de l'ensemble des résultats obtenus avec les différents systèmes étudiés.

Tableau III-8. Températures et enthalpies de dissociation des hydrates de TBPB et CO<sub>2</sub>

|  | $P_{CO_2}$ (bar) | $T_{diss}$ (°C) | $\Delta H_{diss}$                     |                                       |
|--|------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|  |                  |                 | (kJ.kg <sub>sol</sub> <sup>-1</sup> ) | (kJ.kg <sub>H2O</sub> <sup>-1</sup> ) |
| <i>Hydrate de TBPB</i>                   | 0                | 8,9             | 203,8                                 | 323,9                                 |
| <i>Hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub></i> | 10               | 13,45           | 232,34                                | 369,21                                |
|  | 15               | 15,14           | 255,3                                 | 405,7                                 |
|  | 17               | 15,6            | 266,17                                | 422,97                                |

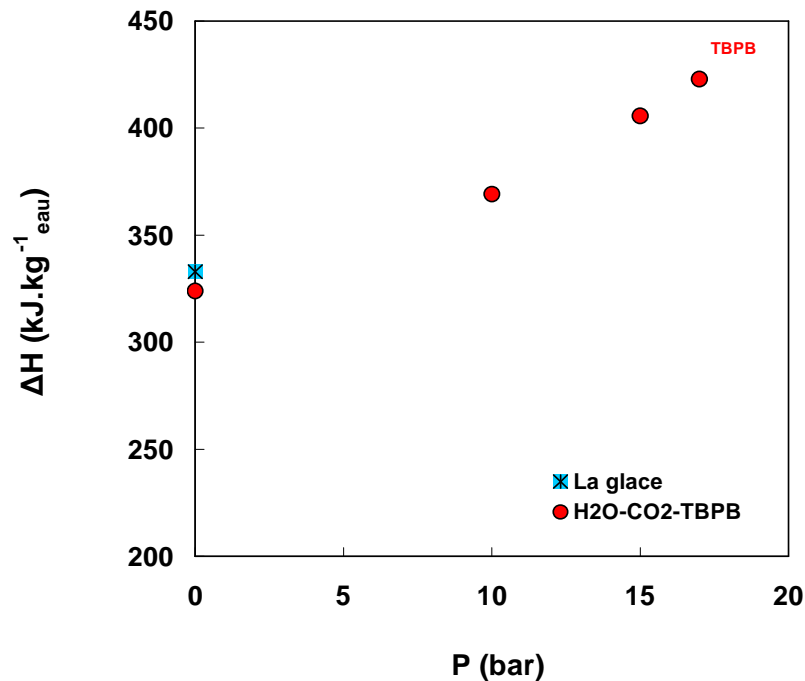


Figure III.21. Comparaison des enthalpies de dissociation pour la glace et le système eau-TBPB-CO<sub>2</sub>

### III-3.4. Conclusions

L'étude par analyse calorimétrique différentielle des systèmes eau – dioxyde de carbone – bromure de tétra-*n*-butylphosphonium a montré que l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> remplit les conditions thermodynamiques d'un bon matériau à changement de phase pour la formulation d'un fluide frigoporteur diphasique. Il présente des températures de dissociation plus particulièrement adaptées à une application en climatisation, de l'ordre de 12 à 15 °C, sous des pressions de CO<sub>2</sub> modérées (entre 10 et 17 bar). De plus son enthalpie de dissociation massique est supérieure à celle des hydrates de TBMAC, de TBACl et de TBANO<sub>3</sub> que nous avons précédemment étudiés et approche la chaleur latente de fusion de la glace.

Nous terminerons ce chapitre par une discussion qui nous permettra de récapituler les résultats obtenus et de les mettre en perspective par rapport aux diverses applications où ces composés pourraient trouver un débouché.

### III-4. Discussion sur les propriétés des hydrates étudiés en vue de leurs utilisations potentielles

L'étude par analyse calorimétrique différentielle des différentes combinaisons H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – additif a montré que les hydrates semi-clathrates de TBMAC, TBACl, TBANO<sub>3</sub> et TBPB sont capables d'accueillir des molécules de gaz dans leurs structures. Cette addition s'accompagne d'une modification des propriétés thermodynamiques, mais aussi très certainement de la composition des structures d'hydrates formées. Ces travaux, à la suite de ceux réalisés par d'autres sur les binaires H<sub>2</sub>O – additif, démontrent la richesse et la complexité de la famille des semi-clathrates et laissent entrevoir une multitude d'applications potentielles. Même si ce travail a été mené dans un contexte précis, il est intéressant de remettre en perspective les résultats obtenus dans le cadre d'une discussion plus large.

Les applications possibles des semi-clathrates font intervenir différents types de propriétés. Les propriétés thermodynamiques et énergétiques qui font l'objet des mesures réalisées dans ce travail sont essentielles pour ce qui concerne les utilisations en tant que matériaux à changement de phase, pour la réfrigération ou pour d'autres usages. La quantité de gaz piégé dans la structure est un aspect qui concerne plutôt les utilisations en tant que matériaux de stockage de gaz ou encore dans des procédés de séparation. Nous verrons qu'il est possible d'évaluer indirectement ces données quantitatives grâce aux mesures calorimétriques réalisées.

#### III-4.1. Comportement de phase

Le domaine des températures et pressions de dissociation de l'hydrate doit être adapté à l'application visée. Il semble naturel de rechercher la pression de fonctionnement la plus basse possible quel que soit le procédé utilisé, ne serait-ce que parce que la compression des gaz représente toujours une part importante du bilan énergétique. On peut cependant imaginer des applications où un procédé haute pression ne serait pas pénalisant, comme le traitement de gaz naturel par exemple. L'extraction des impuretés du gaz naturel, comme les gaz acides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S etc.), fait appel à des procédés très consommateurs d'énergie. Des procédés alternatifs utilisant la formation d'hydrates pour précipiter préférentiellement ces impuretés ont été étudiés et des brevets déposés (Elliot & Chen 1997; Kiyono & Saito, 2002). Cependant, même dans ce cas les impuretés sont présentes à des pressions partielles qui peuvent être très basses. C'est notamment le cas lorsque les spécifications imposent de très faibles teneurs en polluants en sortie de chaîne de purification. L'efficacité des procédés d'extraction aux hydrates est alors limitée (Dabrowski *et al.*, 2009). Par conséquent, la réduction de la pression de formation des hydrates de gaz reste un enjeu pour la plupart des applications.

Pour une application en réfrigération, on cherche des hydrates ayant des températures de changement de phase assez basses, comprises dans la gamme 0 ~ 15 °C. Pour d'autres applications, comme par exemple le stockage de gaz (Deschamps et Dalmazzone 2010) ou encore le stockage d'énergie dans d'autres domaines que la réfrigération, on cherchera des températures de dissociation plus élevées, de préférence proches de, ou supérieures à l'ambiante.

Un des intérêts de nos travaux est d'avoir montré que la formation d'hydrates mixtes de gaz stabilisés par un additif du type TBAB pouvait se généraliser à un grand nombre de sels analogues. Nos résultats ( $T$ - $P$ ) sont rassemblés dans un même diagramme sur la Figure III.22. Nous y avons regroupé les données d'équilibre correspondant aux systèmes étudiés en présence de chaque additif (points colorés), les données comparables de la littérature (cercles et triangles vides) ainsi que celles de l'hydrate de CO<sub>2</sub> sans additif (étoiles).

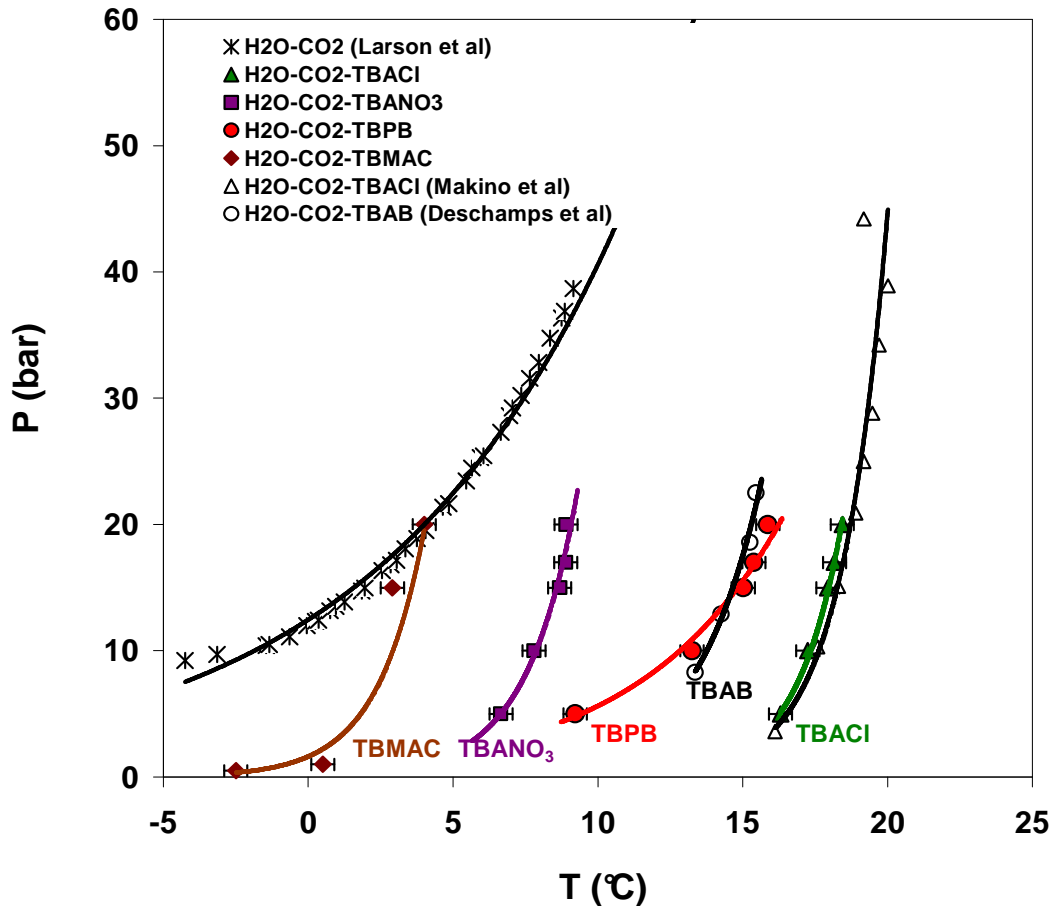


Figure III.22. Mesure par  $\mu$ DSC des conditions d'équilibre du système eau-TBMAC-CO<sub>2</sub>, eau-TBACI-CO<sub>2</sub>, eau-TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> et eau-TBPB-CO<sub>2</sub> et comparaison avec l'hydrate de CO<sub>2</sub> et l'hydrate mixte TBAB-CO<sub>2</sub>

On note que chacun des additifs permet d'abaisser les pressions et/ou d'augmenter les températures de formation des hydrates contenant du CO<sub>2</sub> de manière significative. Compte tenu des connaissances apportées par Dyadin et Udachin (1984) sur d'autres hydrates semi-clathrates, notamment ceux formés par la série des halogénures de tétraisoamylammonium (cf. I-1.2.2), on peut penser que d'autres hydrates mixtes ayant des températures limites de stabilité nettement supérieures à l'ambiante sont accessibles. Cependant, la formation de tels hydrates mixtes n'a pas été rapportée à ce jour.

Pour des pressions modérées, entre 5 et 15 bar, les températures d'équilibre  $L$ - $H$ - $V$  des hydrates mixtes de TBMAC, de TBANO<sub>3</sub> et de TBPB en présence de CO<sub>2</sub> semblent adaptées pour une valorisation comme matériau à changement de phase dans diverses applications de réfrigération. L'hydrate mixte TBACI-CO<sub>2</sub> présente quant à lui un domaine de températures de dissociation un peu élevées pour ce type d'usage ( $\geq 15$  °C).

### III-4.2. Aspect énergétique

La chaleur latente de transition est un autre critère important pour toute application des hydrates. Le Tableau III-9 reprend les enthalpies de dissociation mesurées avec les hydrates simples, ainsi que quelques données de la littérature concernant des composés comparables.

Tableau III-9. Comparaison des enthalpies de dissociation des hydrates de TBMAC, TBACl, TBANO<sub>3</sub> et TBPB avec celles de la glace et des hydrates de TBAB et de THF à pression atmosphérique

|                             | $T_{diss} (^{\circ}C)$ | $\Delta H_{diss}$ |                       |
|-----------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|
|                             |                        | $(kJ.kg^{-1})$    | $(kJ.kg_{H_2O}^{-1})$ |
| Glace                       | 0                      | 333,4             | 333,4                 |
| THF (19,0 %) <sup>a</sup>   | 4,5                    | 260,2             | 321,2                 |
| TBACl (36,2 %)              | 15,1                   | 205,1             | 321,3                 |
| TBPB (37,1 %)               | 8,9                    | 203,8             | 323,9                 |
| TBAB (40,0 %) <sup>b</sup>  | 12,5                   | 194,6             | 324,3                 |
| TBANO <sub>3</sub> (39,4 %) | 5,4                    | 174,8             | 288,4                 |
| TBMAC (32,0 %)              | -13,6 (n.c.)           | 170,2             | 250,2                 |

<sup>a</sup>(Martinez *et al.*, 2008); <sup>b</sup>(Oyama *et al.*, 2005); n.c. : fusion non congruente

On observe que pour les divers semi-clathrates il y a un lien assez étroit entre les températures et les enthalpies massiques de dissociation. D'une manière générale l'enthalpie a tendance à augmenter avec la température de fusion, même si on peut noter des irrégularités dans cette tendance. De plus, la variabilité des valeurs d'enthalpie de dissociation est bien moindre si on l'exprime par rapport à la quantité d'eau qui constitue la structure hôte. Dans la plupart des cas, exception faite des hydrates à bas point de fusion, cette enthalpie se rapproche nettement de la chaleur de fusion de la glace.

L'hydrate de TBPB confirme son statut de MCP potentiel pour la réfrigération, puisque son enthalpie de dissociation est inférieure à celle de l'hydrate de THF mais similaire à celle de l'hydrate TBACl, légèrement supérieure à celle de l'hydrate de TBAB et très supérieure à celle des hydrates de TBMAC et de TBANO<sub>3</sub>.

La Figure III.23 regroupe nos mesures d'enthalpies de dissociation des différents hydrates mixtes étudiés en présence de CO<sub>2</sub>. On constate que, pour chaque additif, l'inclusion de gaz pour former un hydrate mixte accroît cette enthalpie par rapport à l'hydrate simple correspondant. Plus la pression de gaz augmente plus l'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte correspondant croît.



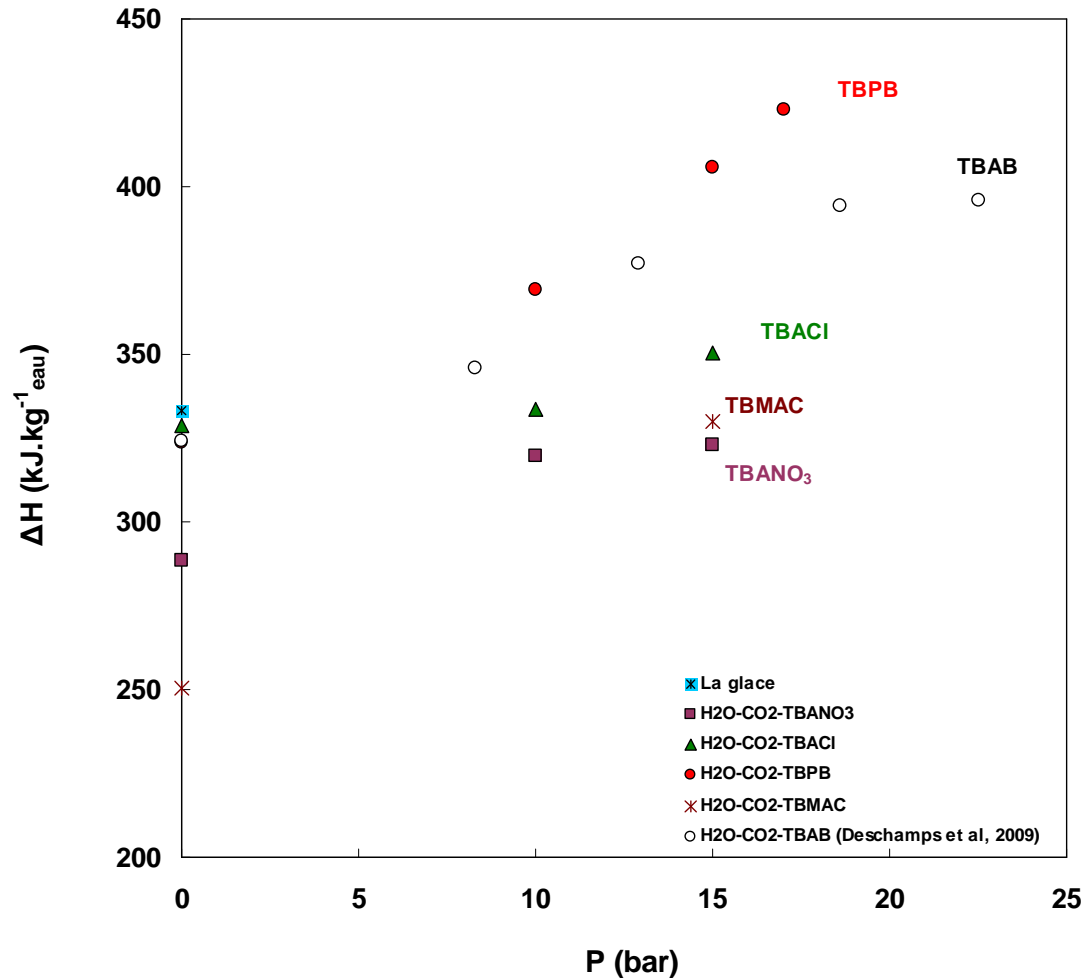


Figure III.23. Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes TBMAC-CO<sub>2</sub>, TBACl-CO<sub>2</sub> et TBANO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> et comparaison avec les données disponibles dans la littérature

Pour une application dans le transport de froid, on cherche à maximiser la densité volumique ou massique de charge frigorifique transportée. L'idée de recourir à un hydrate mixte plutôt qu'un hydrate simple, si elle est d'abord justifiée par une meilleure efficacité du mode de production du FFD, est donc également positive d'un point de vue énergétique. On voit que l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> renferme la plus grande chaleur latente de fusion comparée aux autres systèmes étudiés dans notre travail. L'enthalpie de dissociation de cet hydrate est même supérieure à celle de l'hydrate mixte TBAB-CO<sub>2</sub> dont l'utilisation en tant MCP pour la climatisation a été validée par plusieurs études antérieures.

Les autres matériaux testés dans notre étude ne sont pas sans intérêt pour autant. Leurs enthalpies de dissociation, rapportées à la masse de matériau, restent en effet supérieures à la chaleur latente de la plupart des MCP (cf. Tableau I-1). Ainsi, on peut avancer que l'hydrate mixte TBACl-CO<sub>2</sub> présente un potentiel intéressant pour des applications sollicitant des températures de l'ordre de 15 à 20 °C, par exemple dans le domaine du bâtiment.

Dans la plupart des applications autres que la réfrigération, le critère énergétique joue dans le sens opposé. Dans ce cas en effet les énergies de formation et de dissociation des hydrates pénalisent le bilan énergétique du procédé et on aura intérêt à minimiser ces énergies. C'est particulièrement vrai en purification de gaz, où le principal avantage concurrentiel d'un

éventuel procédé aux hydrates par rapport aux procédés existants, tels que l'absorption aux amines, serait son bilan énergétique. Pour le stockage de gaz (Takaoki *et al.*, 2005), les procédés en développement passent par la destruction totale de la structure clathrate au moment de la regazéification. L'énergie à mettre en œuvre est alors égale à l'enthalpie de dissociation (cf. paragraphe I-4.1). Comme les semi-clathrates sont stables y compris en absence de gaz, on pourrait imaginer un procédé dans lequel le gaz serait récupéré par dépressurisation sans destruction de la structure aqueuse. L'énergie à fournir ne vaudrait plus alors que la différence entre l'enthalpie de dissociation de l'hydrate mixte et celle de l'hydrate simple, ce qui ne représente qu'une faible fraction de l'énergie de dissociation totale. Dans ce cas il serait préférable de disposer de structures à haute stabilité présentant des points de fusion nettement supérieurs à l'ambiante.

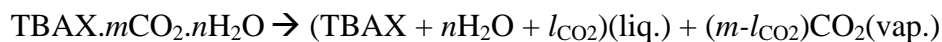
On voit que le développement de procédés innovants aux hydrates nécessite une connaissance approfondie des propriétés thermodynamiques, du comportement de phase et des énergies mises en jeu pour leur formation ou leur dissociation. D'autres propriétés, qui ne sont pas directement accessibles par les techniques mises en œuvre au cours de ce travail, sont également nécessaires. Nous allons présenter dans ce qui suit une méthode indirecte d'approximation de la capacité de piégeage de gaz des semi-clathrates reposant sur l'exploitation des résultats d'analyse calorimétrique différentielle.

### III-4.3. Quantité de gaz incluse dans les hydrates mixtes

Les mesures HP-DSC ne permettent pas de quantifier la quantité de gaz piégée lors de la formation des hydrates, essentiellement parce que les volumes mis en jeu sont très faibles par rapport au volume du système expérimental. En revanche, les courbes d'équilibre ( $T$ - $P$ ) peuvent être reliées aux enthalpies de dissociation via la relation de Clapeyron :

$$\Delta^{H \rightarrow L+V} v dP = \frac{\Delta^{H \rightarrow L+V} H}{T} dT \quad (\text{III-2})$$

Dans cette relation  $\Delta^{H \rightarrow L+V} v$  et  $\Delta^{H \rightarrow L+V} H$  représentent respectivement les variations de volume molaire et d'enthalpie au cours du changement de phase :



Où  $n$  est le nombre d'hydratation de l'hydrate relatif au sel,  $m$  le nombre de moles de CO<sub>2</sub> piégées dans la structure par mole de sel et  $l_{\text{CO}_2}$  le nombre de moles de CO<sub>2</sub> qui reste dissous dans la phase liquide après dissociation de l'hydrate. Cette quantité  $l_{\text{CO}_2}$  peut être déterminée à partir de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de TBAX,  $\sigma_{\text{CO}_2}$ , qui s'exprime par la fraction molaire :

$$\sigma_{\text{CO}_2} = \frac{l_{\text{CO}_2}}{n + 1 + l_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III-3})$$

On a alors l'expression de la quantité de gaz dissous à saturation dans la solution :

eau+CO<sub>2</sub>+additifs

$$l_{CO_2} = \frac{(n+1)\sigma_{CO_2}}{1-\sigma_{CO_2}} \quad (\text{III-4})$$

L'application de la relation de Clapeyron requiert donc la connaissance de la solubilité, de la compressibilité et du volume spécifique de l'hydrate et de la phase liquide. Ne disposant pas de toutes ces données pour les systèmes étudiés, nous avons eu recours à l'approximation de Clausius - Clapeyron (Anderson & K., 2003), consistant à négliger dans la variation de volume  $\Delta^{H \rightarrow L+V} v$  la part due aux volumes des phases condensées.  $\Delta^{H \rightarrow L+V} v$  vaut alors  $ZRT/P$  si on l'exprime par rapport à une mole de gaz, de facteur de compressibilité  $Z$ , et l'équation (III-2) devient :

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H'}{ZR} \quad (\text{III-5})$$

Où  $\Delta H'$  représente l'enthalpie de dissociation par mole de CO<sub>2</sub>. Comme les pressions considérées sont faibles, le facteur de compressibilité a été pris égal à 1. La relation de Clausius - Clapeyron n'étant thermodynamiquement valable que pour un système monovariant, elle a été appliquée pour des compositions correspondant aux hydrates simples à fusion congruente : TBMAC.30H<sub>2</sub>O, TBACl.30H<sub>2</sub>O, TBANO<sub>3</sub>.26H<sub>2</sub>O et TBPB.32H<sub>2</sub>O. Ceci est justifié par le fait que, même si les hydrates mixtes peuvent présenter un nombre d'hydratation légèrement différent, cela a peu d'influence sur la courbe ( $P$ - $T$ ) obtenue. La Figure III.24 présente les droites représentatives de  $\ln P$  en fonction de  $1/T$  pour chaque système. La pente de chaque droite est alors égale à  $-\Delta H'/R$ , ce qui permet de calculer une enthalpie de dissociation de l'hydrate en kJ/mol de CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, si  $\Delta H$  représente l'enthalpie de dissociation précédemment mesurée par DSC et exprimée par moles d'eau contenues dans la structure hydrate, on peut déterminer le ratio molaire :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{CO_2}} = \frac{\Delta H'}{\Delta H} \quad (\text{III-6})$$

Où  $n_{CO_2}$  et  $n_{H_2O}$  représentent les nombres de moles de CO<sub>2</sub> et d'eau respectivement contenus dans une mole d'hydrate. Ceci donne une valeur approximative du taux de remplissage des hydrates mixtes vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, et finalement une formule brute de l'hydrate aux différentes pressions expérimentales. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III-10.

La principale faiblesse de la relation de Clausius - Clapeyron est de négliger la part de gaz issue de la dissociation qui reste en solution dans la phase liquide, particulièrement quand ce gaz est relativement soluble comme c'est le cas du CO<sub>2</sub>. L'incertitude résultante sur les ratios molaires calculés a été évaluée (Mayoufi *et al.*, 2009) en supposant que la solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions salines n'est pas supérieure à la solubilité dans l'eau pure. Même si les intervalles d'incertitude sont très larges, ces résultats permettent de comparer la capacité des différents hydrates à stocker du gaz en fonction de la pression.

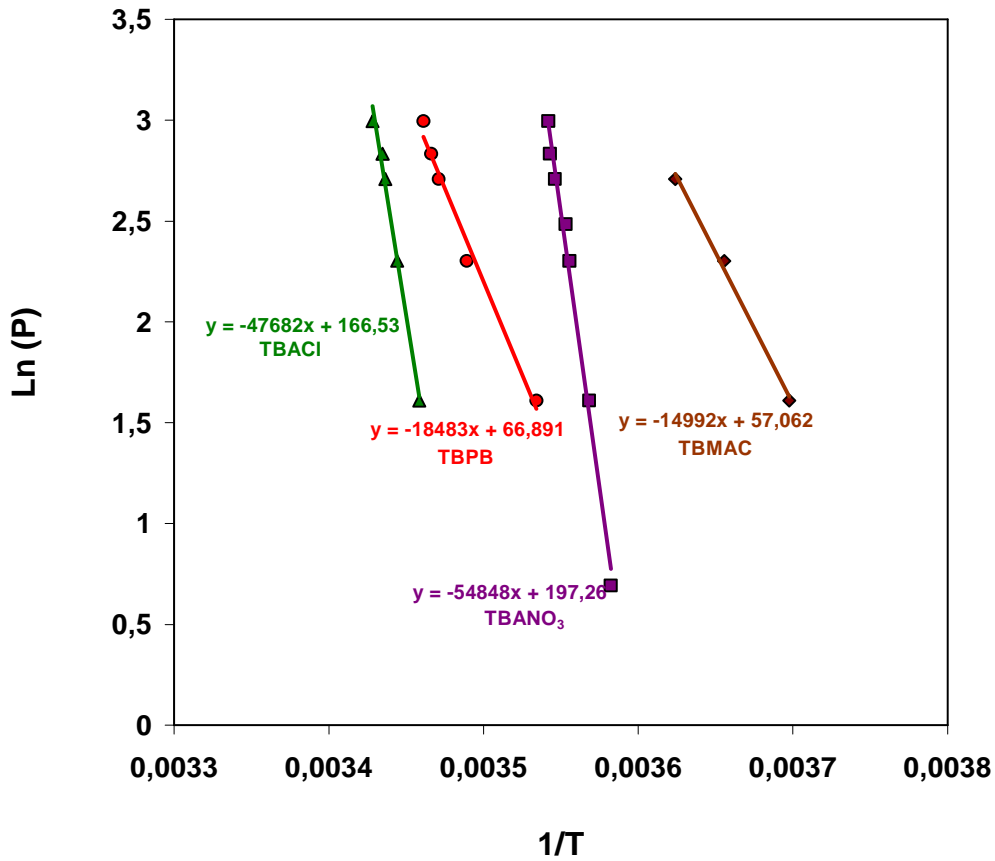


Figure III.24. Droites de Clapeyron des différents hydrates mixtes

Tableau III-10. Détermination du rapport molaire  $n_{H_2O}/n_{CO_2}$  pour les différents systèmes étudiés

| Additif            | $\Delta H_{diss}$<br>( $kJ.mol^{-1}CO_2$ ) | $\Delta H_{diss}$ ( $kJ.mol^{-1}H_2O$ ) |                    | $n_{H_2O}/n_{CO_2}$ |                    |
|--------------------|--|---|--------------------|---------------------|--------------------|
|                    |  | $P_{CO_2}= 10$ bar                      | $P_{CO_2}= 15$ bar | $P_{CO_2}= 10$ bar  | $P_{CO_2}= 15$ bar |
| TBMAC              | 125  | -                                       | 5,93               | -                   | $21,0 \pm 2,0$     |
| TBANO <sub>3</sub> | 370  | 5,76                                    | 5,82               | $65 \pm 21$         | $64 \pm 22$        |
| TBACl              | 450  | 6,01                                    | 6,31               | $75 \pm 25$         | $72 \pm 24$        |
| TBPB               | 144  | 6,65                                    | 7,30               | $21,6 \pm 2,2$      | $19,7 \pm 2,0$     |

On peut tirer des résultats du Tableau III-10 les formules approximatives suivantes pour les quatre hydrates mixtes sous 15 bar de CO<sub>2</sub> :

- TBMAC . 1,4 CO<sub>2</sub> . 30 H<sub>2</sub>O
- TBANO<sub>3</sub> . 0,4 CO<sub>2</sub> . 26 H<sub>2</sub>O
- TBACl . 0,4 CO<sub>2</sub> . 30 H<sub>2</sub>O
- TBPB . 1,6 CO<sub>2</sub> . 32 H<sub>2</sub>O

Il est intéressant de constater que la quantité de gaz incluse dans la structure semi-clathrate varie fortement d'un hydrate à l'autre. Ainsi, les structures formées à partir des additifs TBMAC et TBPB ont un potentiel intéressant en tant que matériaux de stockage de gaz, ce qui n'est pas le cas de ceux obtenus avec TBANO<sub>3</sub> ou TBACl. Un autre point à noter est la grande dispersion des valeurs d'enthalpie de dissociation rapportées à une mole de gaz (deuxième colonne du Tableau III-10). Sur ce critère également les additifs TBMAC et TBPB s'avèrent les plus intéressants pour le stockage de gaz, puisque l'énergie mise en jeu pour stocker puis restituer une quantité donnée de gaz est pratiquement trois à quatre fois inférieure par rapport aux autres hydrates.

Ces données sont sans doute également importantes dans la perspective d'un procédé de séparation de gaz. En revanche, la principale propriété à déterminer dans ce cas, à savoir la sélectivité, nécessiterait la mise en œuvre de techniques d'analyse de composition de phases, ce qui sort du cadre de ce travail.

### III-4.4. Conclusions

Le travail exposé dans ce chapitre a montré que les hydrates semi-clathrates formés avec les sels de tétra-alkyl ammonium ou phosphonium sont tous, pour ce qui concerne les quatre systèmes testés, capables d'accueillir des gaz dans leur structure pour former des hydrates mixtes. On dispose ainsi d'une gamme très vaste d'additifs permettant d'abaisser la pression de formation des hydrates de gaz et qui pourraient trouver des applications multiples.

Concernant le stockage et le transport de froid par fluide diphasique, il est possible d'ajuster le domaine de température de fonctionnement à un large éventail d'applications, en jouant sur la nature de l'additif et sur la pression du gaz. Un des systèmes testés, l'hydrate mixte TBPB – CO<sub>2</sub>, présente un potentiel de densité énergétique très favorable en tant que MCP.

Il reste cependant à démontrer que les coulis d'hydrate mixte se forment dans de bonnes conditions et présentent des propriétés d'écoulement permettant d'envisager leur emploi comme FFD. Ce point fait l'objet du prochain chapitre de ce mémoire.



# **Chapitre IV : Etude rhéologique.**

## **Comportement des coulis d'hydrates en boucle dynamique**

On présente dans ce chapitre la caractérisation d'un coulis d'hydrates de TBPB en écoulement avec et sans  $\text{CO}_2$ . Cette étude, qui pour la première fois met en jeu un coulis d'hydrates de TBPB mais également un coulis d'hydrates mixtes de sel et de gaz, se limite aux écoulements en régime laminaire. Les résultats sans  $\text{CO}_2$  sont présentés dans une première partie sous forme d'une étude phénoménologique et d'une étude rhéologique. Une discussion basée sur des comparaisons avec d'autres coulis d'hydrates de sel, en l'occurrence le TBAB, complète cette première partie. Nous présentons dans la deuxième partie de ce chapitre les premiers résultats de l'étude phénoménologique et rhéologique d'un coulis d'hydrates mixtes de TBPB- $\text{CO}_2$  en écoulement. Ces résultats sont comparés aux précédents résultats obtenus sur les coulis d'hydrates de TBPB sans  $\text{CO}_2$ . Enfin, une analyse comparative avec d'autres systèmes en écoulement contenant des hydrates de gaz vient clore ce chapitre.





## IV-1. Rhéologie d'un coulis d'hydrates de TBPB

La caractérisation de l'écoulement du coulis d'hydrates de TBPB a été réalisée dans la boucle dynamique précédemment présentée dans la partie (II-3.1).

On rappelle les conditions opératoires :

- Débit de circulation : 86 et 20 l/h ;
- Température de refroidissement entre 1,8 et 3,3°C (selon le taux d'hydrate visé) ;
- Concentration initiale de la solution de TBPB introduite dans la boucle entre 8 et 15 wt % ;
- Fraction volumique en hydrates visée entre 0 et 33 %.

### IV-1.1. Phénoménologie de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de TBPB

La boucle est chargée avec une solution de TBPB de concentration initiale donnée puis elle est refroidie jusqu'à l'apparition des premiers cristaux d'hydrate. L'évolution de la perte de charge et du débit ainsi que l'évolution de la température dans la boucle au cours de l'expérience sont représentés sur la Figure IV.1 pour un coulis d'hydrates présentant une fraction volumique en hydrate de 18,9 %.

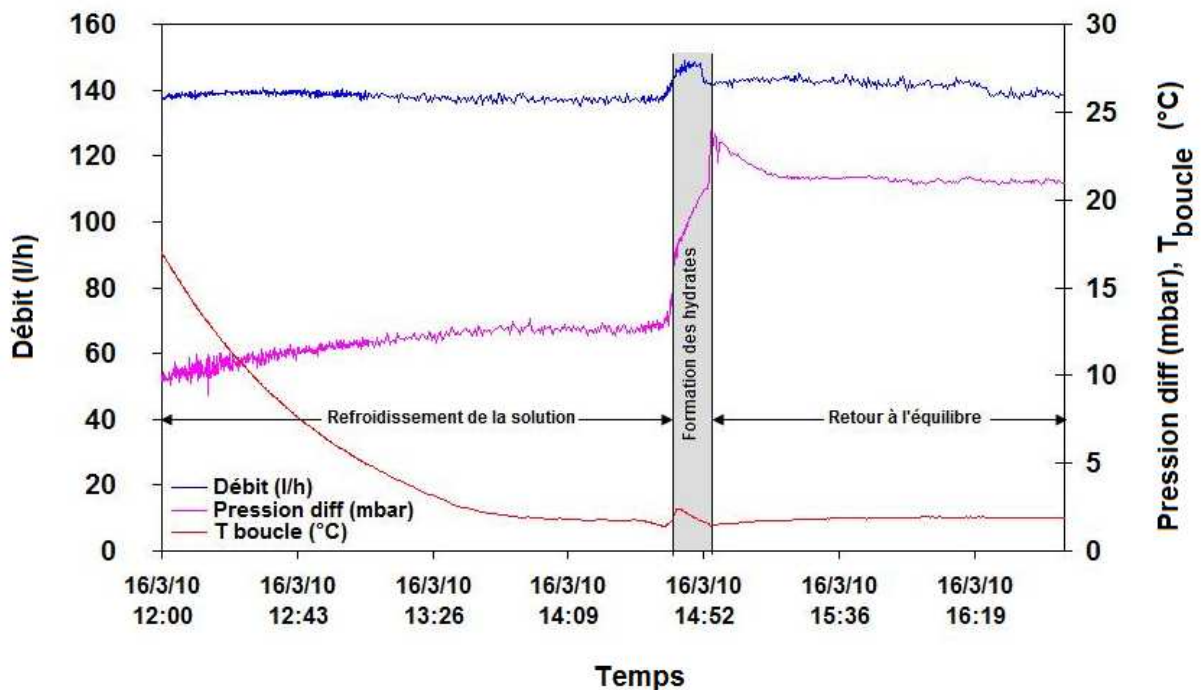


Figure IV.1. Suivi de la perte de charge, du débit et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrates de TBPB (taux volumique d'hydrate de 18,9 %)

Le suivi de la formation d'un coulis d'hydrates de TBPB se décompose en trois étapes (cf. Figure IV.1) :

- Une phase de refroidissement durant laquelle la température dans le caisson thermostaté suit une rampe fixée par l'utilisateur jusqu'à une température correspondant au taux d'hydrate souhaité. On constate que le débit et la pression différentielle restent globalement stables pendant cette phase de refroidissement.
- Une phase de formation des hydrates initiée par rupture de surfusion lors du refroidissement. Pendant cette période, la température dans la boucle augmente : la formation d'hydrate est un phénomène exothermique. De plus, le fluide se charge en solide ce qui induit une augmentation de sa viscosité apparente et donc de la perte de charge (pression différentielle) mesurée. Pendant cette phase de formation, on voit à travers le cylindre de visualisation que la solution qui avait une apparence transparente devient trouble au début de la formation de l'hydrate. Le coulis d'hydrates final a un aspect laiteux (cf. Figure IV.2).
- La phase post-formation d'hydrate est une période de retour aux conditions d'équilibre.



Figure IV.2. Solution de TBPB (concentration initiale de 10 % mas.) à gauche et l'aspect d'un coulis d'hydrates de TBPB (taux volumique d'hydrate de 18,9 % mas.)

Une fois l'équilibre atteint, on applique aux coulis différents débits d'écoulement et on enregistre la perte de charge correspondante (cf. Figure II.14). Ces mesures permettent ainsi de remonter aux propriétés rhéologiques du coulis par application du principe du viscosimètre capillaire (cf. I-3.1.2).

#### ▪ Fraction en hydrate

La détermination de la fraction en hydrate est une donnée nécessaire pour la gestion des expériences. Comme cela a déjà été précisé dans la partie II-3.3, la modélisation de la fraction en hydrate de TBPB s'appuie sur la loi des segments (II-12) en se basant sur le diagramme d'équilibre de l'hydrate de TBPB que nous avons établi à l'issue de l'étude thermodynamique (cf. Figure III.17) :

$$x_s = \frac{x_f - x_i}{x_f - x_{st}} \quad (\text{II-12})$$

Afin d'optimiser le calcul, une macro a été créée sous VisualBasic (Figure IV.3) pour calculer la fraction d'hydrate de TBPB selon l'équation (II-12). Cette application permet de déterminer les conditions initiales (concentration initiale de la solution en TBPB,  $x_i$ ) et la température de refroidissement ( $T_{ref}$ ) à appliquer afin d'obtenir une fraction de solide donnée,  $x_s$ .

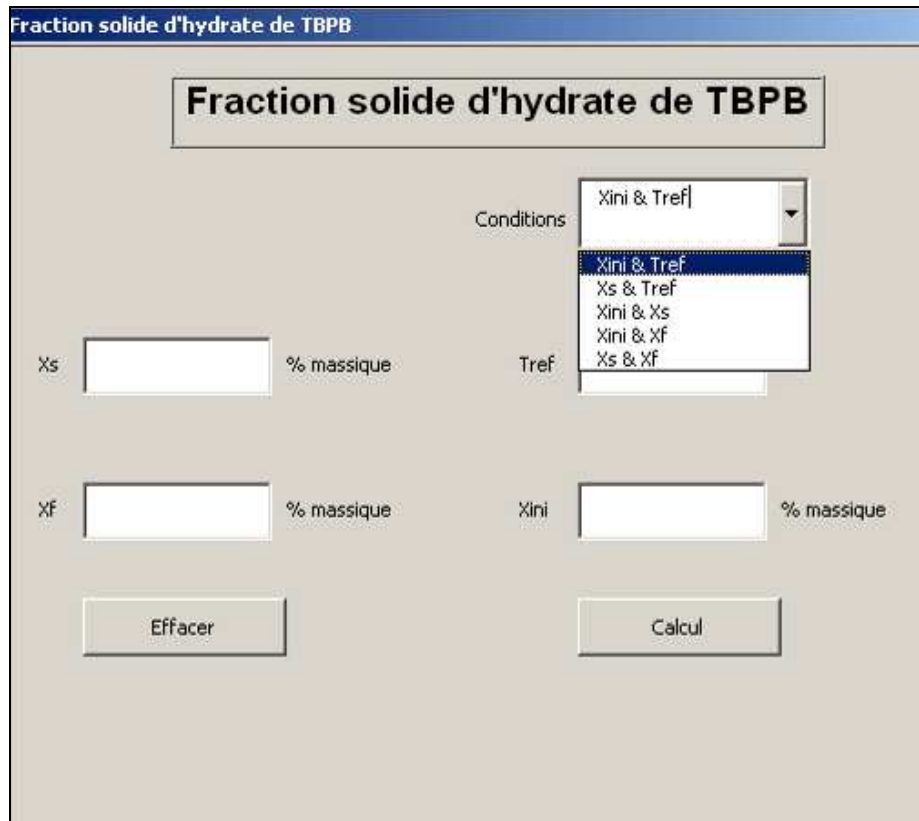


Figure IV.3. Interface de l'application développée pour le calcul de la fraction d'hydrate de TBPB

En appliquant la relation (I-21), on peut exprimer la fraction volumique en hydrate  $\Phi_s$  en fonction de la fraction massique en hydrate  $x_s$ .

### IV-1.2. Comportement rhéologique du coulis de TBPB

Dans cette partie, on a appliqué le principe du viscosimètre capillaire aux mesures de perte de charge et de débit afin de déterminer une corrélation empirique (rhéogramme) caractéristique du comportement rhéologique des coulis d'hydrates (cf. II-3.4). Ce comportement est décrit par la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation à la paroi :  $\tau_p = f(\dot{\gamma}_p)$ . Nous présentons les mesures réalisées pour déterminer les paramètres du modèle rhéologique : l'indice de comportement  $n$ , l'indice de consistance  $k$  et la contrainte minimale de cisaillement  $\tau_0$ .

### IV-1.2.1. Indice de comportement

Pour déterminer l'indice de comportement rhéologique des coulis d'hydrates formés, on a tracé pour chaque fraction en hydrate, les courbes  $\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)$  à partir de la perte de charge,  $\Delta P$ , mesurée au moyen du capteur de pression différentielle et de la vitesse débitante,  $u_d$ , fournie par le débitmètre électromagnétique.

La Figure IV.4 illustre un exemple de ce type de courbes. La pente de la courbe de tendance linéaire des données expérimentales correspond à l'indice de comportement  $n$  relatif à la fraction en hydrate considérée.

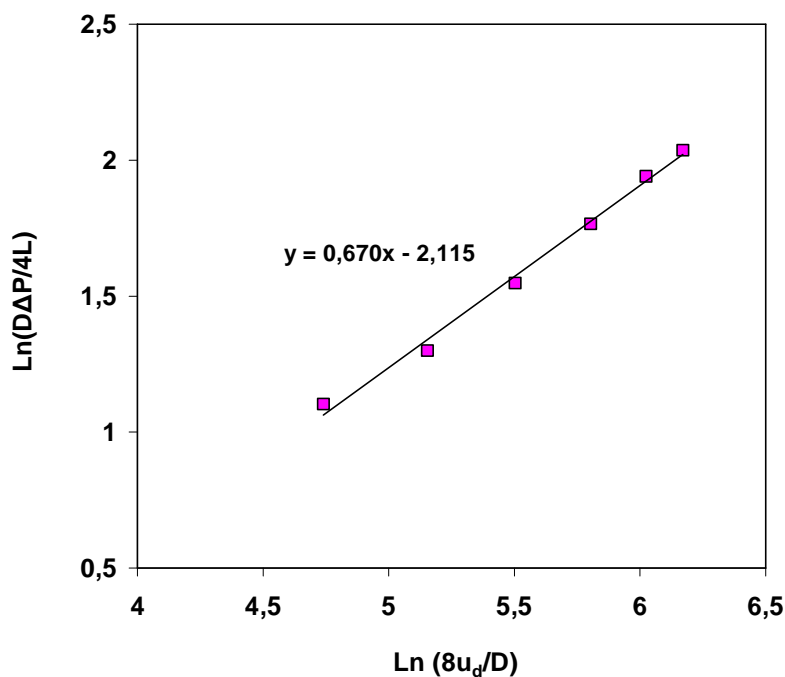


Figure IV.4. Exemple de courbe lors de la formation d'hydrates dans le cas d'un coulis chargé à 18,5 % volumique en hydrate

Cette méthode permet de tracer l'indice de comportement du coulis d'hydrates en fonction de la fraction volumique en hydrate tel que le montre la Figure IV.5.

Les résultats expérimentaux obtenus pour des fractions volumiques d'hydrate entre 9,5 et 29,9 % permettent d'établir la corrélation suivante pour l'indice de comportement en fonction de la fraction de solide :

$$n = 0,964 - 1,705 \phi_s \quad (\text{IV-1})$$

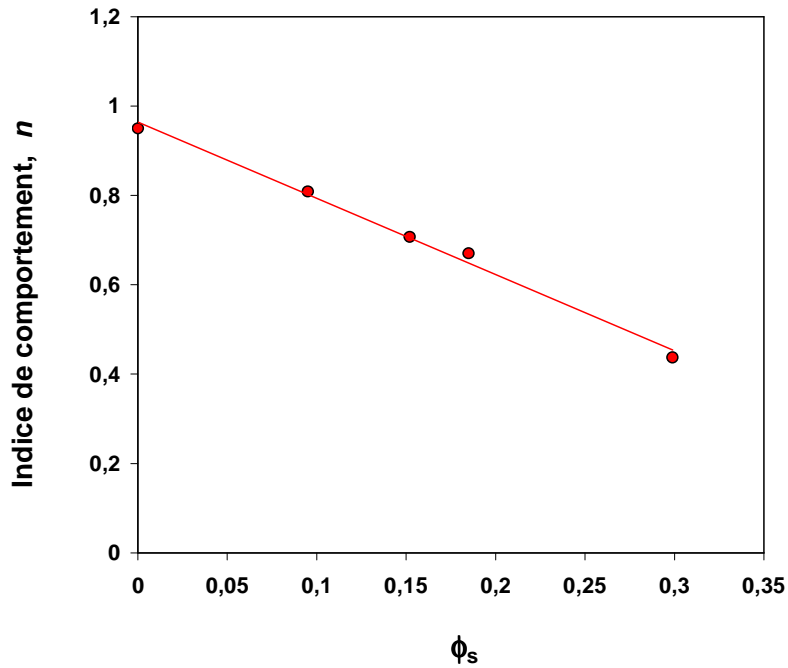


Figure IV.5. Variation de l'indice de comportement,  $n$ , en fonction de la fraction volumique en hydrate

L'indice de comportement représente le degré d'éloignement du comportement newtonien. Pour une solution liquide sans hydrate de concentration massique initiale en TBPB,  $x_i$ , de 12 % (0% d'hydrate sur la Figure IV.5), l'indice de comportement  $n$  est proche de 1 ce qui traduit un comportement proche du newtonien. On constate que cet indice diminue linéairement avec l'augmentation de la fraction solide.

Ainsi, dans le cas du coulis d'hydrates de TBPB, l'indice de comportement  $n$  est inférieur à 1, ce qui traduit un comportement non-newtonien et une tendance rhéofluidifiante (cf. I-3.1.1). Ceci indique que la viscosité apparente, soit le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de déformation, diminue au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, comme c'est le cas pour la plupart des coulis d'hydrates en milieu aqueux.

Nous choisissons dans un premier temps de décrire le comportement rhéologique des coulis d'hydrates de TBPB par une loi générale de type Herschel-Bulkley (cf. Eq (I-7)). La validité de cette hypothèse est discutée par la suite.

#### IV-1.2.2. Indice de consistance et contrainte de cisaillement minimale

A partir de la valeur de l'indice de comportement  $n$ , il est possible d'obtenir, pour chaque fraction en hydrate, les valeurs de la contrainte de cisaillement  $\tau_p$  et de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  selon les équations (I-10) et (I-17). À partir de ces variables, on détermine les autres paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley, l'indice de consistance  $k$  et la contrainte minimale de cisaillement  $\tau_0$ . La Figure IV.6 est une représentation de  $\tau_p = f(\dot{\gamma}_p^n)$  pour différentes fractions volumiques en hydrate.

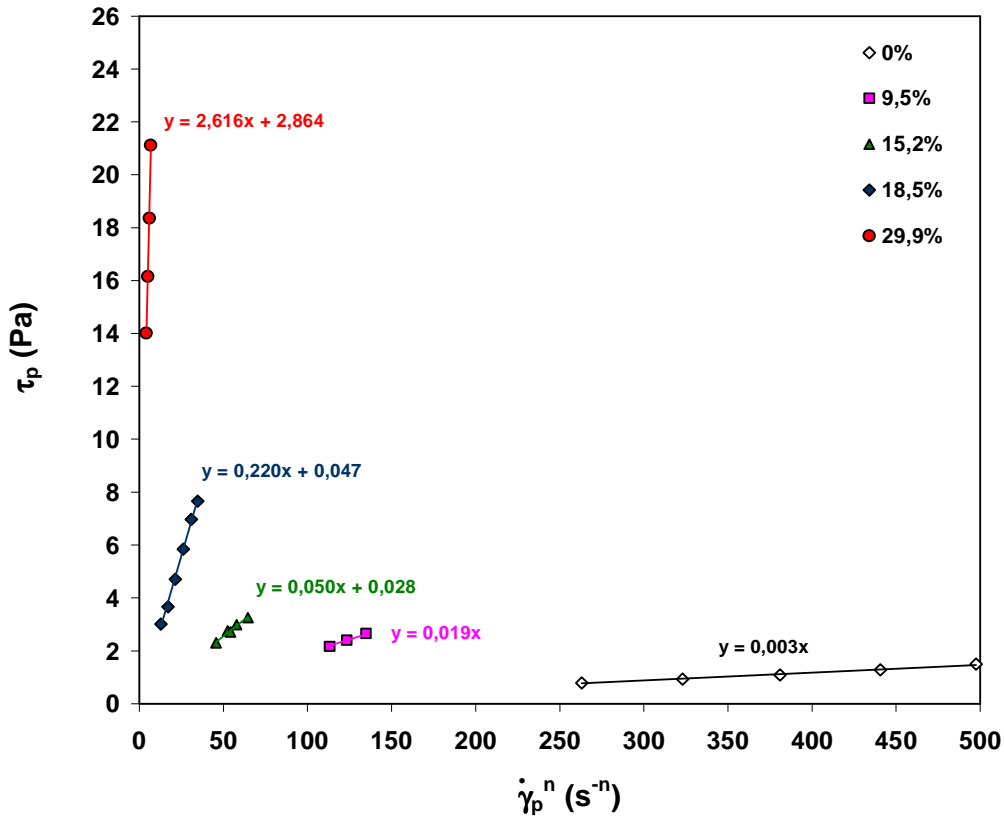


Figure IV.6. Représentation du taux du taux de déformation,  $\tau_p$ , et de la vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}_p^n$ , pour différentes fractions d'hydrate

Les données obtenues peuvent être approchées par des droites dont les pentes correspondent à l'indice de consistance  $k$  et l'ordonnée à l'origine correspond à la contrainte minimale de cisaillement  $\tau_0$ . Comme le montre la figure, pour les fractions entre 29,9 et 15,2 %, ces droites ne passent pas par l'origine, ce qui implique l'existence d'une contrainte de cisaillement minimale non nulle. Pour la fraction de 9,5 %, les données peuvent être ajustées par une loi linéaire qui passe par l'origine ce qui indique que la contrainte de cisaillement minimale correspondant à cette fraction est nulle.

#### IV-1.2.2.a. Indice de consistance

La Figure IV.7 est une représentation de l'indice de consistance  $k$  en fonction de la fraction volumique en hydrate de TBPB. Les résultats expérimentaux d'indice de consistance ont été corrélés pour des fractions volumiques entre 0 et 29,9 % vol. permettant d'établir :

$$k = 2,87 \cdot 10^{-3} \exp^{22,79\phi_s} \quad (\text{IV-2})$$

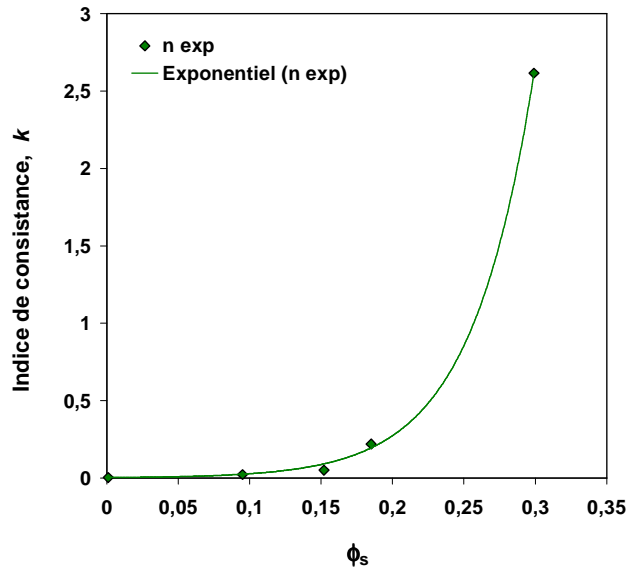


Figure IV.7. Variation de l'indice de consistance avec le taux volumique d'hydrate

#### IV-1.2.2.b. Contrainte de cisaillement minimale

La Figure IV.8 représente la variation de la contrainte de cisaillement minimale avec la fraction volumique en hydrate de TBPB. Pour une fraction en hydrate comprise entre 0 et 9,5 %, on peut considérer que la contrainte de cisaillement minimale est nulle, ce qui revient à dire que le coulis d'hydrate de TBPB suit un comportement de type Oswald - de Waele (loi puissance) sur cette gamme de fraction solide. Pour une fraction en hydrate comprise entre 9,5 et 29,9 % vol., les résultats expérimentaux peuvent être corrélés par l'expression suivante :

$$\tau_0 = 7,65 \cdot 10^{-5} \exp^{35,22\phi_s} \quad (IV-3)$$

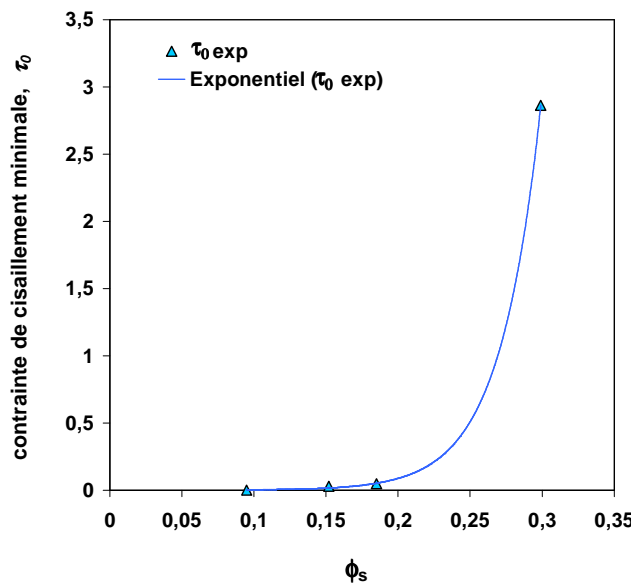


Figure IV.8. Variation de la contrainte de cisaillement minimale en fonction du taux volumique d'hydrate

### IV-1.2.3. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB

Les rhéogrammes expérimentaux des coulis d'hydrate de TBPB en fonction de la fraction en hydrate peuvent être établis à partir de la détermination des paramètres  $n$ ,  $k$  et  $\tau_0$  en fonction de la fraction en hydrate,  $\phi_s$ , présentée dans la partie précédente. On obtient ainsi le modèle de comportement rhéologique suivant :

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{IV-4})$$

Avec :

$$n = 0,964 - 1,705 \phi_s \quad (\text{IV-5})$$

$$k = 2,87 \cdot 10^{-3} \exp^{22,79\phi_s} \quad (\text{IV-6})$$

Et

$$\begin{cases} \tau_0 = 0 & \text{pour } 0 \leq \phi_s < 9,5 \text{ \%vol} \\ \tau_0 = 7,65 \cdot 10^{-5} \exp^{35,22\phi_s} & \text{pour } 9,5 \leq \phi_s \leq 29,9 \text{ \%vol} \end{cases} \quad (\text{IV-7})$$

Par conséquent, le modèle empirique qui décrit le comportement du coulis d'hydrate de TBPB peut donc s'écrire :

$$\begin{cases} \tau = 2,87 \cdot 10^{-3} \exp^{22,79\phi_s} \dot{\gamma}^{0,964-1,705\phi_s} & \text{pour } 0 \leq \phi_s < 9,5 \text{ \%vol} \\ \tau = 2,87 \cdot 10^{-3} \exp^{22,79\phi_s} \dot{\gamma}^{0,964-1,705\phi_s} + 7,65 \cdot 10^{-5} \exp^{35,22\phi_s} & \text{pour } 9,5 \leq \phi_s \leq 29,9 \text{ \%vol} \end{cases} \quad (\text{IV-8})$$

La Figure IV.9 regroupe les rhéogrammes expérimentaux et les résultats obtenus par le modèle d'Ostwald-de Waele pour les fractions volumiques entre 0 et 9,5 % et par le modèle d'Herschel-Bulkley pour celles entre 9,5 et 29,9 %.

La comparaison entre les mesures expérimentales et les corrélations obtenues par le modèle montre un très bon accord pour les rhéogrammes correspondant à une fraction volumique de 29,9 %, cependant elle laisse apparaître des écarts pour les rhéogrammes obtenus aux autres fractions d'hydrate. Ces écarts peuvent être liés à plusieurs phénomènes :

- L'expression du modèle rhéologique est principalement dépendante de la valeur du coefficient de consistance, or la corrélation utilisée pour ce paramètre passe bien par le point à 29,9 % en hydrate mais elle corrèle moins les autres fractions (cf. Figure IV.7).
- Par ailleurs, dans de précédentes études rhéologiques, les rhéogrammes expérimentaux étaient représentatifs de nuages de points, de ce fait les écarts avec le modèle étaient moins perceptibles (cf. Figure I.23 et Figure I.25). Dans le cas de notre étude, l'alignement des points des rhéogrammes expérimentaux est bon. Ainsi, l'écart entre les résultats expérimentaux et les corrélations du modèle rhéologique est plus apparent.

De façon générale, on peut dire que le modèle obtenu reproduit de façon correcte le comportement rhéologique du coulis d'hydrates de TBPB.



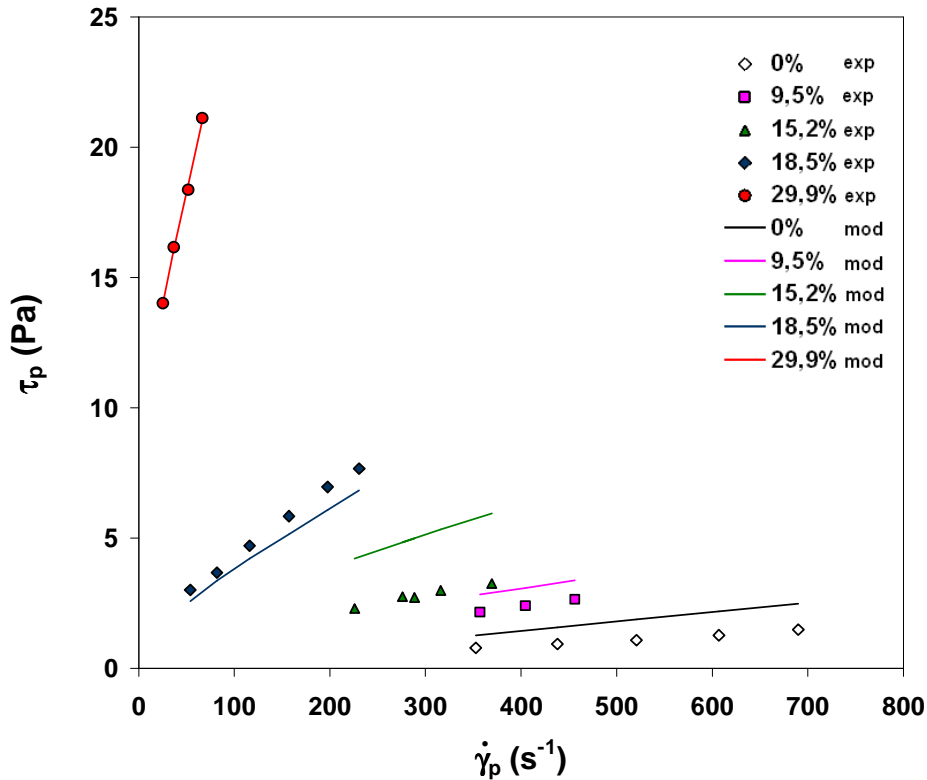


Figure IV.9. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation)

#### IV-1.2.4. Comparaison avec les résultats de la littérature

Dans cette partie, la caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates de TBPB présentée dans la partie précédente est comparée aux travaux de la littérature relatifs à la rhéologie des coulis d'hydrates de sels quaternaires, famille de sels à laquelle appartient le TBPB. Ces travaux se réduisent à ceux de Fukushima *et al* (1999) et de Darbouret *et al* (2005) concernant les coulis d'hydrates de TBAB. Sachant que ces auteurs sont cités plusieurs fois dans l'analyse qui suit, nous nous contenterons de les nommer simplement par le nom du premier auteur dans cette partie.

Les travaux de Fukushima ont été réalisés pour des vitesses de cisaillement comprises entre 50 à 900  $s^{-1}$  et pour des fractions volumiques d'hydrate de TBAB comprises entre 0,26 et 0,35. D'après ces auteurs, le coulis d'hydrates de TBAB suit dans ces conditions une loi de type Ostwald-de Waele (loi puissance). Par ailleurs, l'indice de comportement du fluide est inférieur à 1, ce qui traduit un comportement de type rhéofluidifiant.

L'étude de Darbouret a été menée pour des vitesses de cisaillement allant jusqu'à 230  $s^{-1}$  et des fractions volumiques d'hydrate de TBAB comprises entre 0,04 et 0,55. Dans ces conditions, les auteurs ont reporté que le comportement rhéologique des coulis de TBAB pouvait être modélisé à l'aide d'une loi de type fluide de Bingham, c'est-à-dire avec un indice de comportement égal à 1 et faisant intervenir une contrainte seuil de cisaillement.

Dans notre cas, le comportement rhéologique du coulis de TBPB suit une loi d'Herschel-Bulkley pour une fraction en solide de 9,5 à 29,9 % avec un indice de comportement inférieur à l'unité. Il a donc une tendance rhéofluidifiante, ce qui le rapproche du comportement des coulis d'hydrates de TBAB selon Fukushima. Toutefois, dans la gamme des fractions volumiques inférieures à 15 %, le coulis d'hydrates de TBPB présente une contrainte seuil de cisaillement quasi-nulle. De ce fait, dans cette gamme de fraction, le coulis d'hydrates de TBPB peut être assimilé par un modèle qui suit une loi de type Ostwald-de Waele. Ce comportement est encore une fois comparable à celui observé par Fukushima dans le cas du TBAB, même s'il faut souligner que Fukushima obtient ce comportement pour une gamme de fractions solides plus élevée. Dans cette gamme de fractions solides (entre 0,26 et 0,35), nous obtenons un coulis d'hydrate de TBPB présentant une contrainte seuil de cisaillement non nulle, ce qui plus est en accord cette fois-ci avec le comportement des coulis d'hydrates de TBAB selon Darbouret. Finalement, cette analyse des types de modèles rhéologiques nous amène à conclure que notre modèle combine les caractéristiques des deux autres modèles de la littérature concernant la rhéologie des coulis d'hydrates de sels quaternaires :

- un indice de comportement strictement inférieur à 1, comme dans les travaux de Fukushima ;
- une contrainte de cisaillement non nulle au-delà d'une fraction en hydrate de 15 % vol., comme dans les travaux de Darbouret.

On a repris sur la Figure IV.10 les rhéogrammes de coulis d'hydrates de TBAB correspondant aux modèles présentés par Fukushima et Darbouret dans leurs domaines d'études (fraction solide et vitesse de cisaillement). Sur cette figure, on a également représenté le rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB obtenu par extrapolation de nos résultats d'après le modèle rhéologique de l'équation (IV-8). Il faut souligner que notre domaine d'étude pour les coulis d'hydrates de TBPB, concernant la fraction solide étudiée, couvre le domaine d'étude de Fukushima mais ne couvre pas complètement celui de Darbouret.

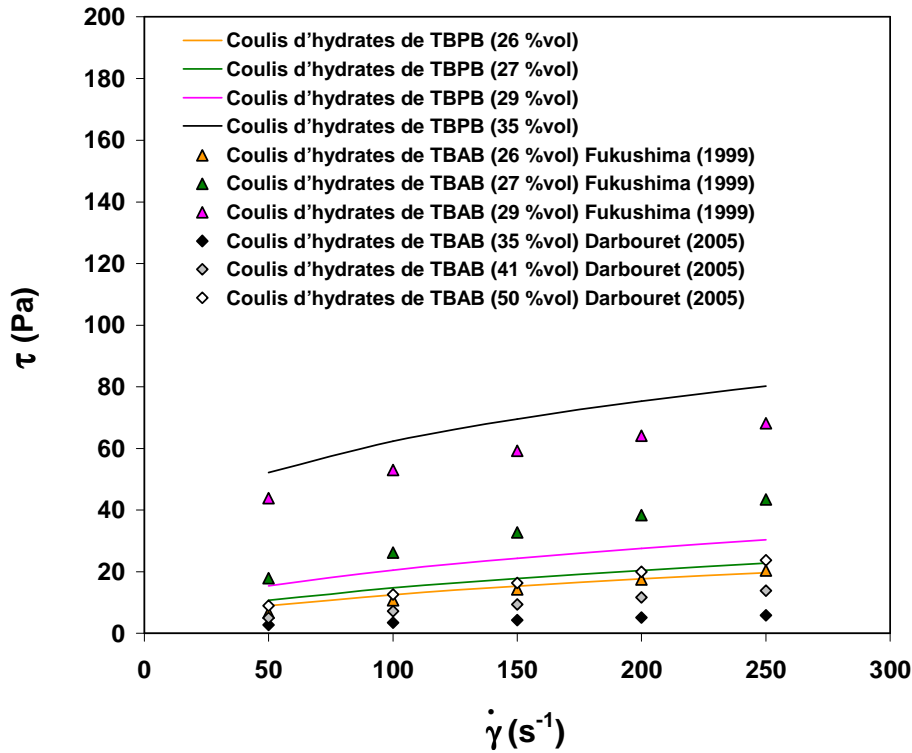


Figure IV.10. Comparaison entre les rhéogrammes du coulis d'hydrates de TBAB (Darbouret *et al.*, 2005; Fukushima *et al.*, 1999) et les rhéogrammes de l'hydrate de TBPB pour des vitesses de cisaillements entre 50 et 250  $s^{-1}$

En comparant les résultats obtenus par les trois modèles présentés Figure IV-10, on s'aperçoit tout d'abord que nos valeurs de contraintes de cisaillement sont globalement intermédiaires entre celles de Fukushima, qui sont les plus élevées, et celles de Darbouret, qui sont les plus faibles. Pour le taux de solide de 26 % vol., nos données sont en accord avec celles de Fukushima, ainsi que la tendance des courbes bien que ces dernières soient obtenues avec deux modèles rhéologiques différents (Herschel-Bulkley pour notre étude et Ostwald-de Waele pour celle de Fukushima). Ceci montre l'influence limitée de la contrainte seuil à partir d'un certain domaine de vitesse de cisaillement.

Pour expliquer les divergences entre nos données et celles correspondant au coulis d'hydrates de TBAB, on peut invoquer la nature différente des sels utilisés qui implique une différence de comportement des phases solides et liquides. De plus, les conditions opératoires de chacune de ces études sont différentes et les incertitudes liées à la métrologie (vitesse d'écoulement, perte de charge, température) peuvent ne pas être négligeables. Enfin, des différences sur l'estimation de la fraction solide en hydrates, que ce soit par la mesure ou par le calcul, peuvent générer des décalages importants entre les différents résultats présentés Figure IV.10.

A partir des courbes de la Figure IV.10, on a tracé sur la Figure IV.11 la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBPB et de TBAB qui est donnée par l'expression  $\frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p}$ .

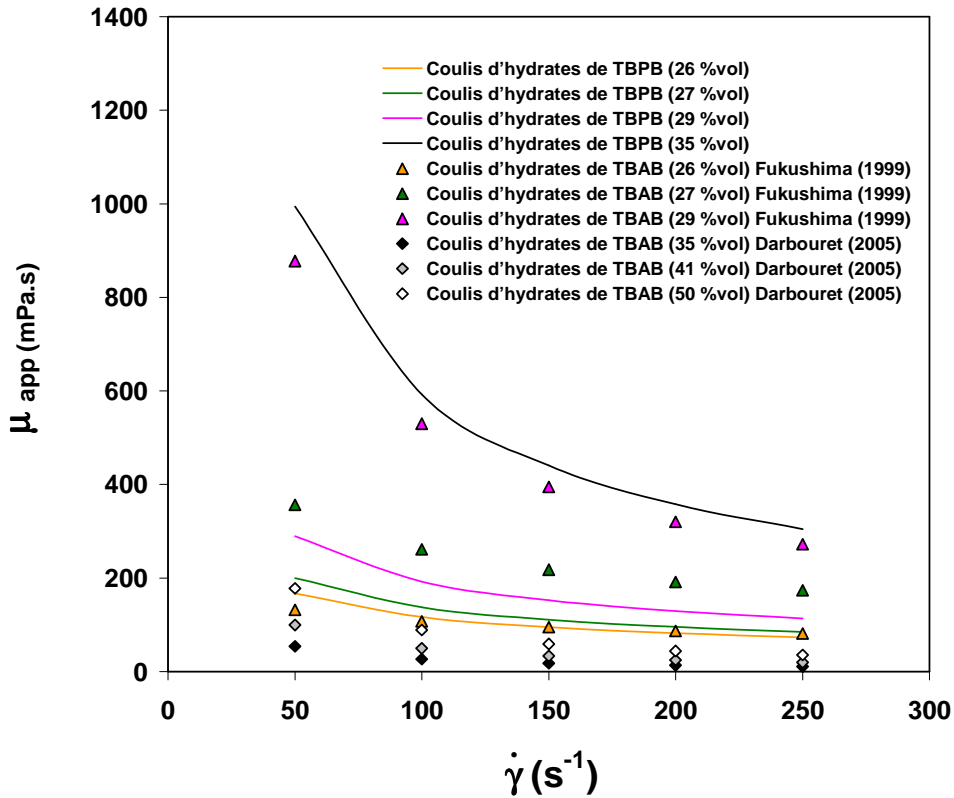


Figure IV.11. Comparaison entre la viscosité apparente du coulis d'hydrates de TBPB et la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBAB pour des vitesses de cisaillements entre 50 et 250 s<sup>-1</sup>

On constate tout d'abord sur la Figure IV-11 que la viscosité apparente des deux coulis d'hydrates de TBAB et de TBPB diminue avec la fraction solide en hydrate. De même que précédemment, nos résultats sont intermédiaires entre ceux de Fukushima, présentant les valeurs les plus élevées, et ceux de Darbouret, présentant les valeurs les moins élevées.

Par ailleurs, cette représentation montre bien que, quels que soient les systèmes de coulis d'hydrates de sel étudiés (TBPB et TBAB), la viscosité apparente dépend de la vitesse de cisaillement, ce qui traduit bien un comportement non newtonien de ces types de coulis d'hydrates. En particulier, on observe que la viscosité apparente décroît avec la vitesse de cisaillement quel que soit le système étudié. Une interprétation mathématique de cette décroissance de  $\mu_{app}$  avec  $\dot{\gamma}_p$  peut s'appuyer sur l'analyse des rhéogrammes de la Figure IV.10. Pour le cas de nos coulis d'hydrates de TBPB et des coulis d'hydrates de TBAB selon Fukushima, l'indice de comportement de ces coulis est inférieur à l'unité. Ceci traduit une tendance rhéofluidifiante. Ainsi, la courbe représentative du modèle rhéologique  $\tau_p = f(\dot{\gamma}_p)$

est concave (cf. Figure IV.10), ce qui entraîne que le rapport  $\frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p}$  (correspondant à la viscosité

apparente) est nécessairement décroissant quand  $\dot{\gamma}_p$  croît. On observe la même décroissance

de  $\frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p}$  avec gamma pour le cas des coulis d'hydrates de TBAB décrit par une loi de type

Bingham (Darbouret).

## IV-2. Rhéologie d'un coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub>

La caractérisation rhéologique d'un coulis d'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> a été effectuée sur la même boucle dynamique que celle présentée au Chapitre II :

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Débit de circulation : entre 33 et 84 l/h ;
- Taux de vide dans la boucle  $\alpha = \frac{(V_{boucle} - V_{liq})}{V_{liq}}$  : pour l'étude en présence de CO<sub>2</sub>, la boucle n'est pas complètement remplie avec la solution de TBPB et un volume est laissé vide pour la dilatation de la phase liquide en présence de gaz. Ce taux de vide varie entre 6 et 7 %.
- Température de refroidissement varie entre 8 et 10 °C ;
- Concentration initiale de la solution de TBPB 12wt % ;
- Fraction volumique en hydrate visée : 10 %.

### IV-2.1. Phénoménologie de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub>

Le système étudié est un mélange eau-TBPB-CO<sub>2</sub> préalablement préparé par dissolution du CO<sub>2</sub> dans la solution de TBPB. L'injection du gaz dans la boucle s'est faite en s'appuyant sur une méthode d'injection à débit de gaz constant par variation du volume de la pompe seringue à pression constante. Cette méthode consiste à faire lentement monter le piston de la pompe seringue (débit de 4 ml.min<sup>-1</sup>) tout en maintenant fixe une consigne de pression dans la pompe seringue. Pour ce faire, l'électrovanne de régulation (EV – cf. Figure II.12) s'ouvre pendant un court délai dès que la pression dans la pompe seringue dépasse la pression de consigne, puis se referme. C'est pendant le délai d'ouverture de l'électrovanne (entre 0,3 et 1s) que le CO<sub>2</sub> migre vers la boucle. Ce protocole se traduit par une montée en escalier de la pression dans la boucle avec des pics de pression qui correspondent à l'injection du gaz (montée) puis sa dissolution dans la solution de TBPB (descente). La Figure IV.12 illustre cette méthode.

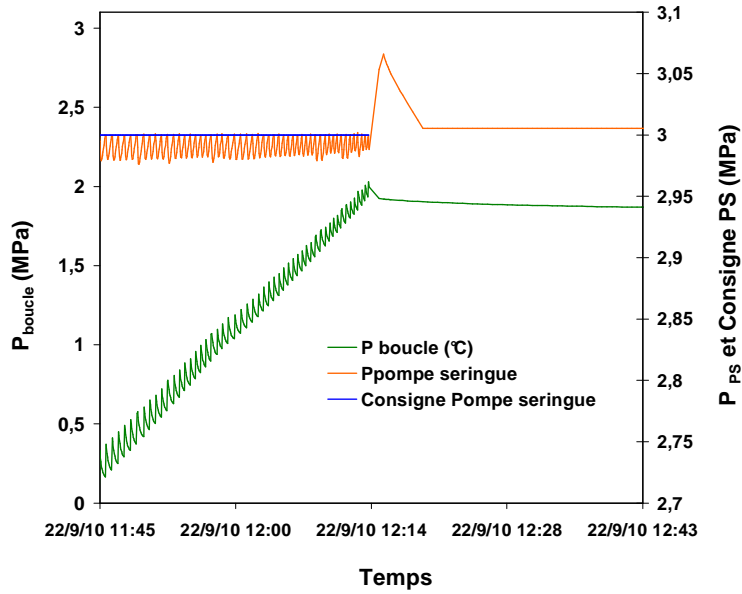


Figure IV.12. Evolution des pressions dans la pompe seringue et la boucle pendant la phase d'injection du gaz

La formation de l'hydrate se fait par refroidissement. La Figure IV.13 illustre l'évolution de la perte de charge, du débit, de la pression et de la température au cours du refroidissement et de la formation d'un coulis d'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub>.

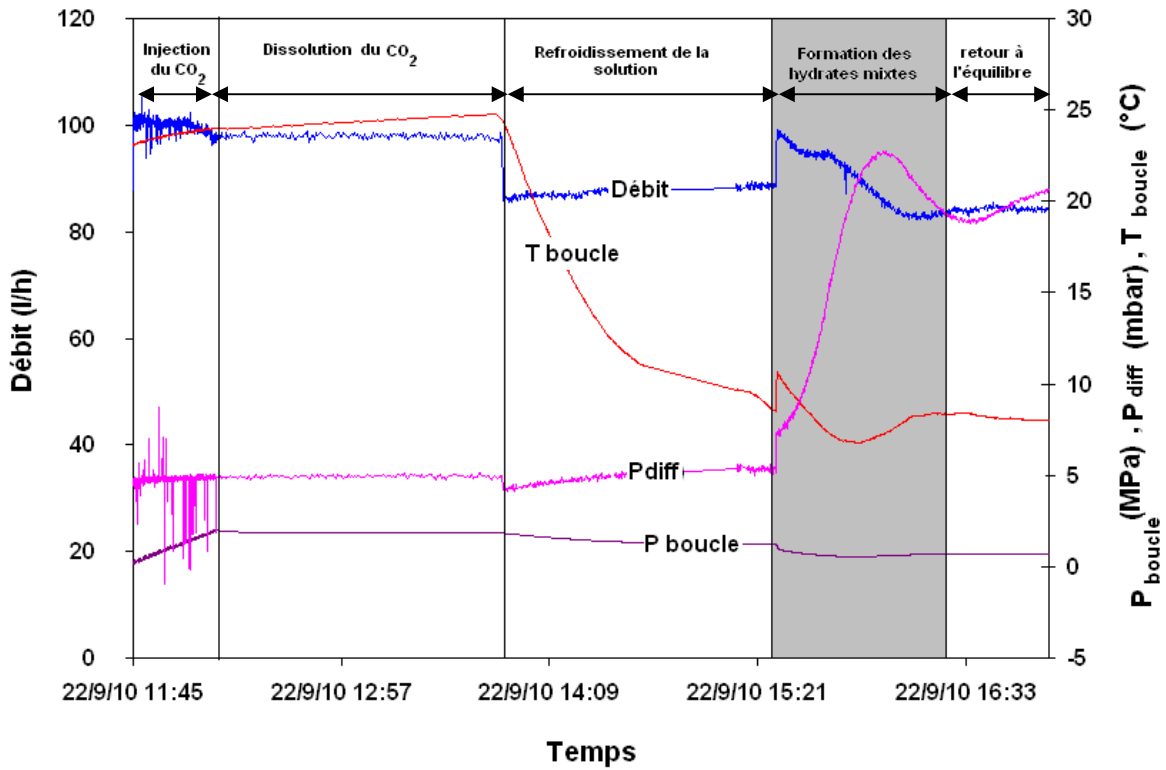


Figure IV.13. Suivi de la perte de charge, du débit et de la température et de la pression de CO<sub>2</sub> dans la boucle lors de l'injection du gaz et de la formation d'un coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> (taux d'hydrate de 8,6 % vol.)

Le processus de formation du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub> se décompose en quatre phases :

- Une phase d'injection du CO<sub>2</sub> qui entraîne des perturbations du débit et de la pression différentielle (pics de montée et de descente). La pression dans la boucle augmente à mesure que l'injection du gaz progresse. On note aussi une légère augmentation de la température due à l'exo thermicité de la compression du gaz et de sa dissolution dans la solution.
- Une phase post-injection durant laquelle la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la solution de TBPB se poursuit et devient plus lente à mesure que la concentration de la solution en CO<sub>2</sub> approche de la saturation.
- Une phase de refroidissement durant laquelle à partir d'un certain degré de surfusion la formation de l'hydrate a lieu comme l'indique, sur la Figure IV.13, la brusque augmentation de température (formation exothermique) et la baisse de pression suite à la consommation du CO<sub>2</sub> par la formation de l'hydrate mixte.  
Le coulis d'hydrates mixtes a un aspect "laiteux" comme en témoigne la Figure IV.14.
- Une phase de retour aux conditions d'équilibre.



Figure IV.14. Aspect d'un coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> (taux volumique d'hydrate de 8,6 %)

Conformément à l'étude réalisée avec le coulis de TBPB, les propriétés rhéologiques du coulis d'hydrate mixte sont obtenues en faisant varier le débit d'écoulement et en enregistrant la pression différentielle correspondante (cf. Figure II.14).

#### IV-2.2. Comportement rhéologique du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub>

L'étude rhéologique sur le système eau-TBPB-CO<sub>2</sub> n'a été entreprise que pour deux fractions volumiques en hydrate : 8,6 et 0,2 %. Comme précédemment, la méthode du viscosimètre capillaire a été utilisée afin d'approximer le comportement rhéologique des coulis d'hydrates mixtes.

La modélisation de la fraction de l'hydrate mixte de TBPB-CO<sub>2</sub> s'appuie sur le modèle de fraction solide basé sur un bilan sur le CO<sub>2</sub> dans les différentes phases du système : la phase vapeur, la phase liquide et la phase hydrate (cf. II-3.3.2).

N'ayant étudié que deux fractions solides dont l'une très faible correspondant à un coulis pouvant être assimilé à une solution liquide de TBPB-CO<sub>2</sub> sans cristaux d'hydrates, on a choisi de présenter les résultats de caractérisation rhéologique de chaque coulis séparément. Il semblait en effet inopportun de paramétrer le modèle en fonction de la fraction solide comme dans le cas du coulis d'hydrate de TBPB sans CO<sub>2</sub>.

### IV-2.2.1. Indice de comportement

La Figure IV.15 représente la courbe  $\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)$  obtenue à l'aide des mesures de perte de charge et de vitesse d'écoulement du coulis pour les deux fractions solides étudiées. Dans les deux cas, on peut tracer une courbe de tendance linéaire dont la pente correspond à l'indice de comportement  $n$ .

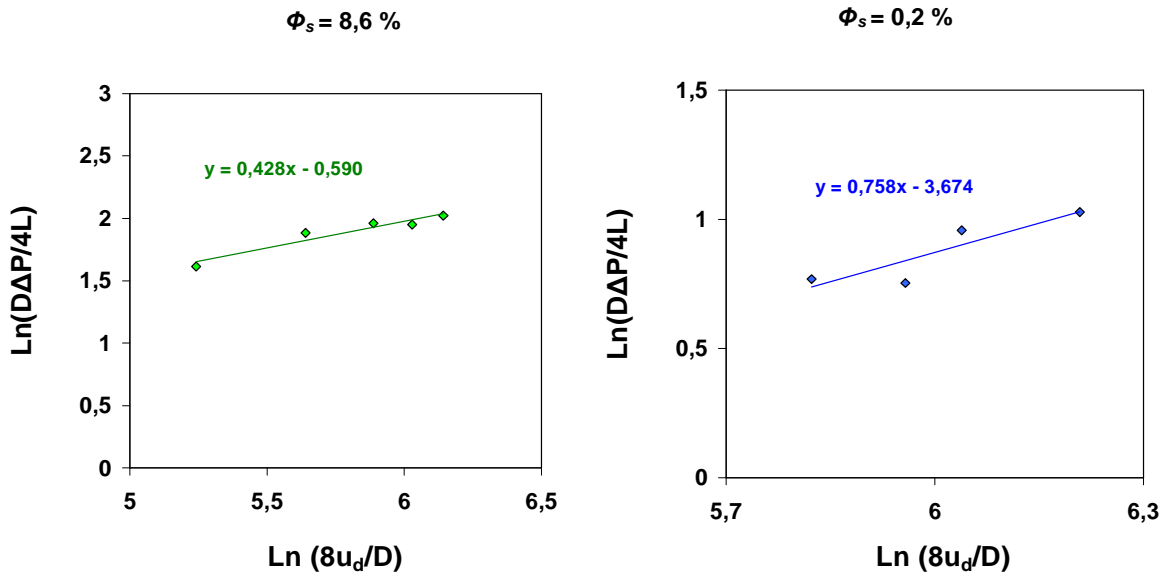


Figure IV.15. Exemple de courbe  $\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)$  pour les coulis d'hydrates mixtes à 8,6 et 0,2 % vol.

Les indices de comportement des coulis d'hydrates mixtes sont 0,428 et 0,758 pour des fractions solides de 8,6 et de 0,2 % respectivement. Ces indices inférieurs à l'unité indiquent que le coulis d'hydrate mixte correspondant à ces deux fractions présente un comportement non-newtonien.



### IV-2.2.2. Indice de consistance et contrainte de cisaillement minimale

La Figure IV.16 montre la représentation de  $\tau_p$  en fonction de  $\dot{\gamma}_p^n$  à partir de laquelle on obtient les paramètres rhéologiques  $k$  et  $\tau_0$  correspondant à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la courbe de tendance linéaire pour chacun des taux de solide étudiés.

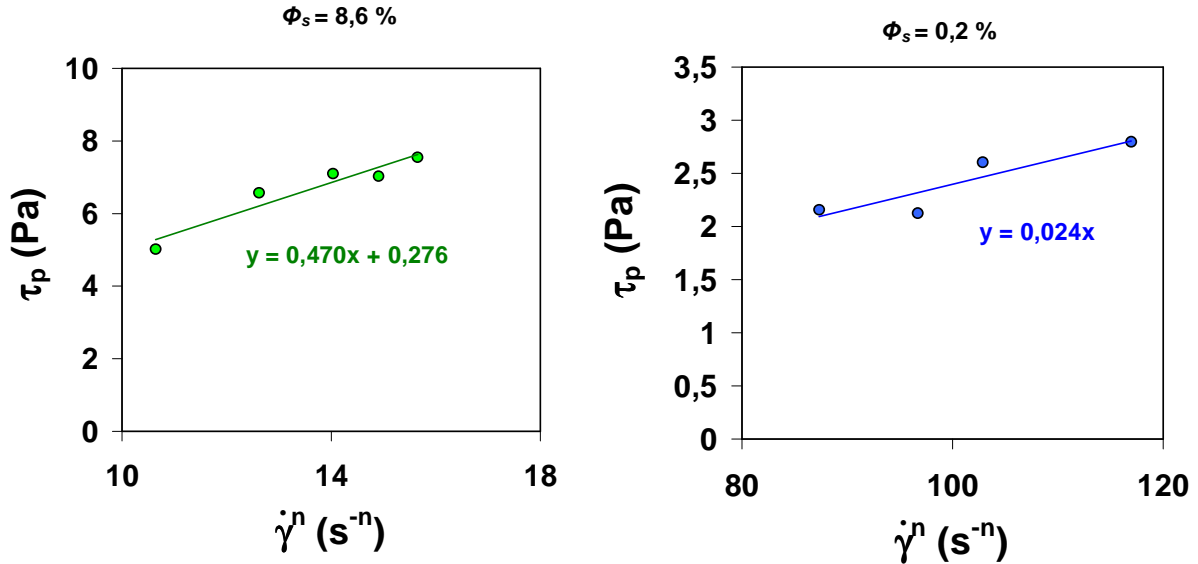


Figure IV.16. Exemple de courbe  $\ln \frac{D\Delta P}{4L} = f\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)$  pour les coulis d'hydrates mixtes à 8,6 et 0,2 % vol.

Le coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> suit une loi de type Herschel-Bulkley pour une fraction en hydrate de 8,6 % vol. et une loi de type Oswald - de Waele (contrainte seuil nulle) pour une fraction en hydrate de 0,2 % vol. Les modèles rhéologiques qui décrivent le comportement du coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> pour chacun de ces taux de solide sont représentés par les équations suivantes :

$$\tau_{(8,6\%)} = 0,276 + 0,470 \dot{\gamma}^{0,428} \quad (IV-9)$$

$$\tau_{(0,2\%)} = 0,024 \dot{\gamma}^{0,758} \quad (IV-10)$$

### IV-2.2.3. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub>

La comparaison entre les rhéogrammes expérimentaux et ceux obtenus par le modèle pour le coulis d'hydrate mixte de TBPB-CO<sub>2</sub> est illustrée par la Figure IV.17. Comme en témoigne cette figure, les résultats expérimentaux sont en accord avec les modèles.

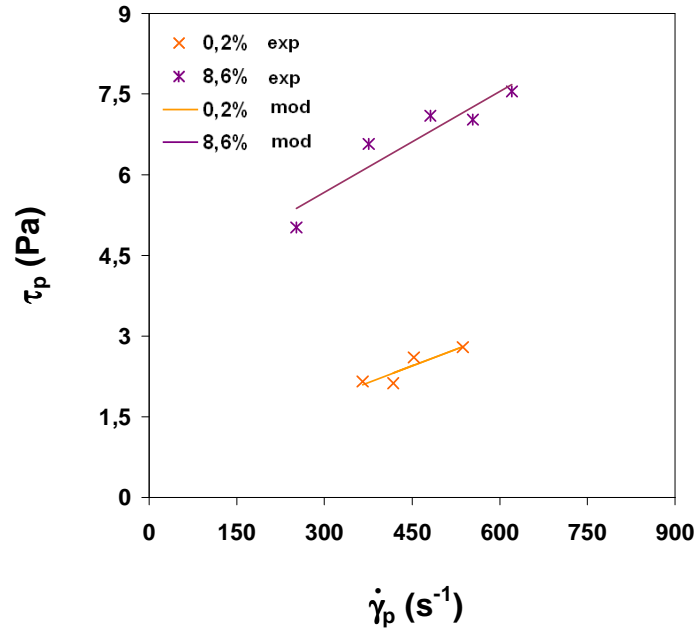


Figure IV.17. Rhéogramme du coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub> (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation)

#### IV-2.2.4. Comparaison des coulis d'hydrates de TBPB avec et sans CO<sub>2</sub>

On compare dans cette partie les résultats rhéologiques obtenus pour l'hydrate simple de TBPB et ceux obtenus pour l'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub>.

L'étude du coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> montre qu'il présente des indices de comportement de 0,428 et de 0,758 pour des taux de solide respectivement de 8,6 et de 0,2 % vol. Concernant le coulis d'hydrates de TBPB, ces mêmes indices, calculés à partir de la corrélation (IV-1) pour des taux de solides de 8,6 et de 0,2 %, sont de 0,817 et 0,961 respectivement. Les indices de comportement du coulis d'hydrates simples de TBPB sont donc supérieurs à ceux du coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub>, et en particulier plus proche de l'unité. Ceci indique que le coulis d'hydrates simples de TBPB est plus proche du comportement newtonien que le coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub>, qui lui présente un comportement non-newtonien dès les faibles valeurs de fraction solide.

La Figure IV.18, récapitule les rhéogrammes que nous avons précédemment obtenus pour chacun des coulis étudiés. En observant les rhéogrammes obtenus à un taux de solide de 9,5 % pour le cas du TBPB et à 8,6 % pour le cas du TBPB-CO<sub>2</sub>, on constate que, la contrainte de cisaillement est nettement plus importante dans le cas des hydrates mixtes bien que ces deux fractions solides soient proches.

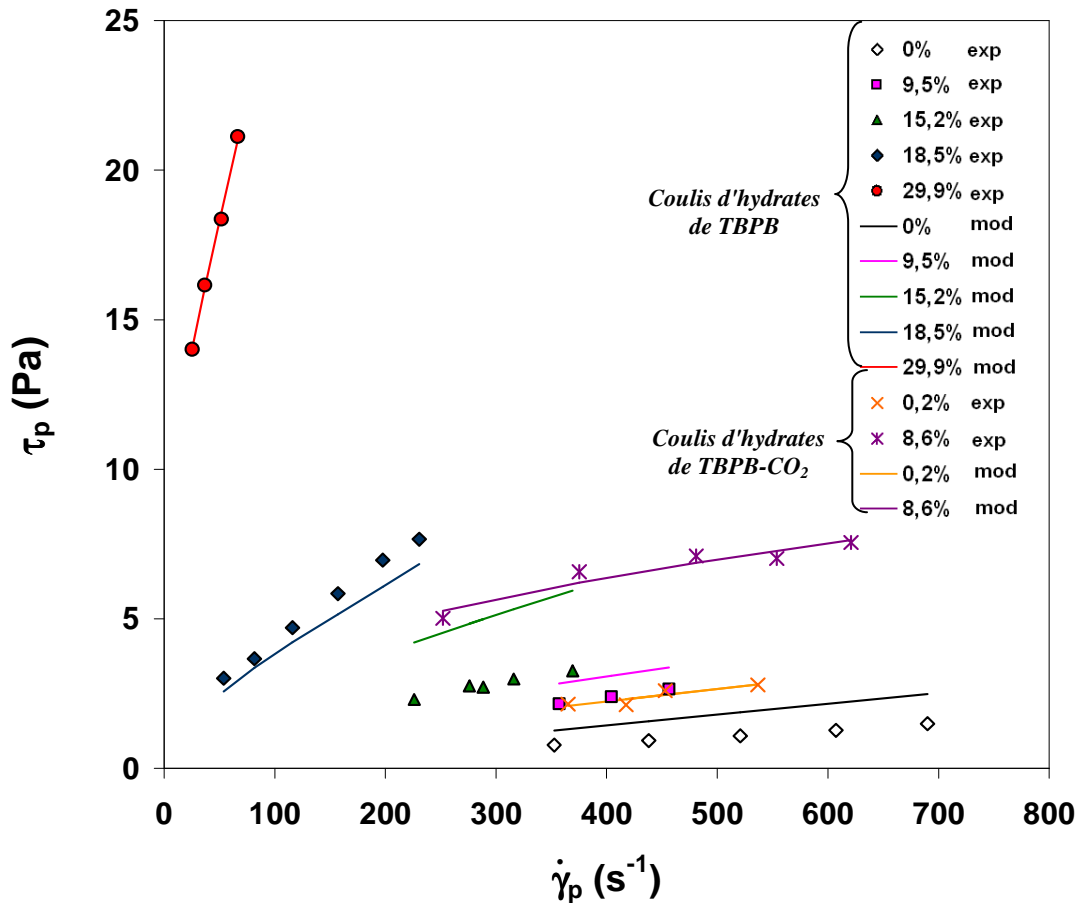


Figure IV.18. Comparaison entre les rhéogrammes du coulis d'hydrates de TBPB et le coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub>

Cette différence est également perceptible dans le graphe de la Figure IV.19 qui regroupe les viscosités apparentes de ces deux coulis pour une vitesse de cisaillement de 400s<sup>-1</sup> (les données de l'hydrate mixte de TBPB-CO<sub>2</sub> sont représentées sous forme de points car elles ne sont pas paramétrées en fonction de la fraction solide comme c'est le cas pour l'hydrate simple de TBPB). Ceci traduit que le coulis d'hydrate mixte de TBPB-CO<sub>2</sub> présente une viscosité apparente supérieure à celle du coulis d'hydrate simple de TBPB. La présence de CO<sub>2</sub> a donc une influence sur la viscosité apparente du système qui pourrait être liée aux conditions de pression et de température, mais également à la présence d'hydrates de natures différentes (gazeux ou non gazeux) présentant des comportements en solution différents. Une analyse comparative avec d'autres systèmes en écoulement contenant des hydrates de gaz s'avère à ce stade nécessaire.

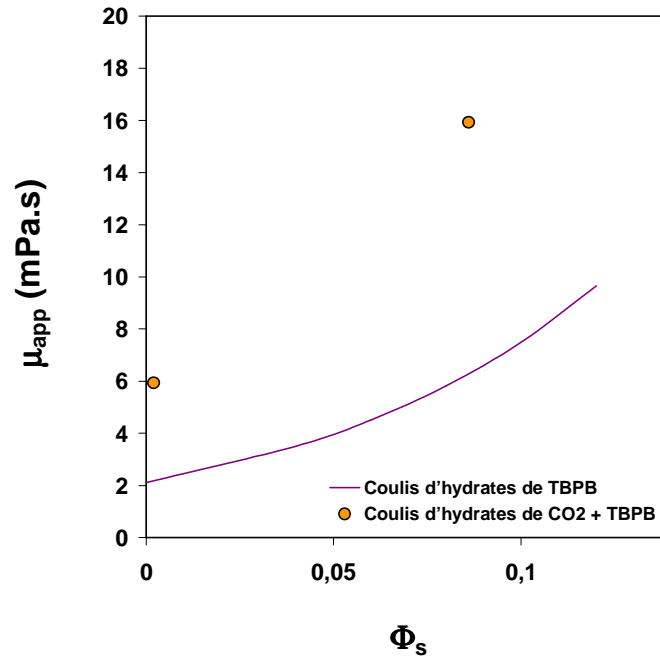


Figure IV.19. Comparaison entre la viscosité apparente du coulis d'hydrates de TBPB et la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub> à  $\dot{\gamma}_p = 400 \text{ s}^{-1}$

#### IV-2.2.5. Comparaison avec les coulis d'hydrates de gaz

On compare dans cette partie les résultats rhéologiques obtenus dans cette étude avec ceux de la littérature concernant les coulis d'hydrates de gaz en écoulement, en se limitant aux solutions aqueuses. La Figure IV.20 propose une comparaison entre le rhéogramme du coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> calculé par notre modèle (équations (IV-9) et (IV-10)), le rhéogramme du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> sans surfactant calculés par le modèle de Herschel Bulkley réduit à un modèle de Bingham pour une fraction solide de 10 % vol. (Marinhas, 2006), le rhéogramme du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant (copolymère bloc) calculé par le modèle d'Ostwald de Waele (Martinez, 2009) et le rhéogramme du coulis d'hydrate de méthane calculé par le modèle de Bingham (Andersson & Gudmundsson, 2000), pour une vitesse de cisaillement de  $400 \text{ s}^{-1}$ . A titre indicatif, on a représenté sur le même graphe le rhéogramme correspondant au coulis d'hydrate de TBPB.

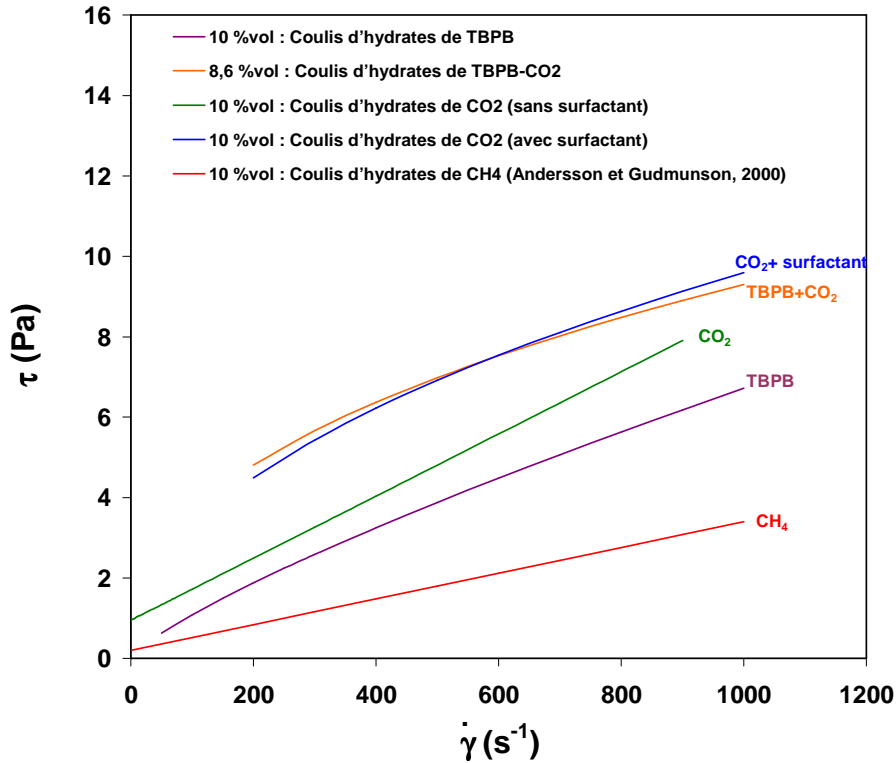


Figure IV.20. Comparaison entre les rhéogrammes du coulis d'hydrates de TBPB, de TBPB-CO<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> avec et sans surfactant et de CH<sub>4</sub>

Cette représentation montre que le coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> présente des contraintes de cisaillement plus élevées que celles des coulis d'hydrates simples à base de CO<sub>2</sub> sans surfactant, de méthane ou de TBPB. Cependant, ces contraintes de cisaillement sont très proches de celles du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant. Une interprétation de cette proximité serait l'éventualité d'un caractère antiagglomérant du TBPB. Soulignons toutefois que les rhéogrammes des coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> et des coulis d'hydrates simples de TBPB correspondent à des taux d'hydrate différents, respectivement 8,6 et 10 % vol., et qu'ils n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions de pression et de température.

La Figure IV.20 laisse également apparaître une similarité entre la forme des rhéogrammes des coulis d'hydrate de CO<sub>2</sub> (sans surfactant) et ceux des coulis d'hydrates de méthane. De même que dans le cas précédent, ceci est dû au fait que les deux coulis suivent une loi de type Bingham. En effet, pour un taux d'hydrate de 10 %, le coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> (sans surfactant) a un indice de comportement égal à l'unité (Delahaye *et al.*, 2008; Marinhas *et al.*, 2006).

En appliquant le rapport  $\frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p}$ , la Figure IV.20 est convertie en une représentation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement (cf. Figure IV.21).

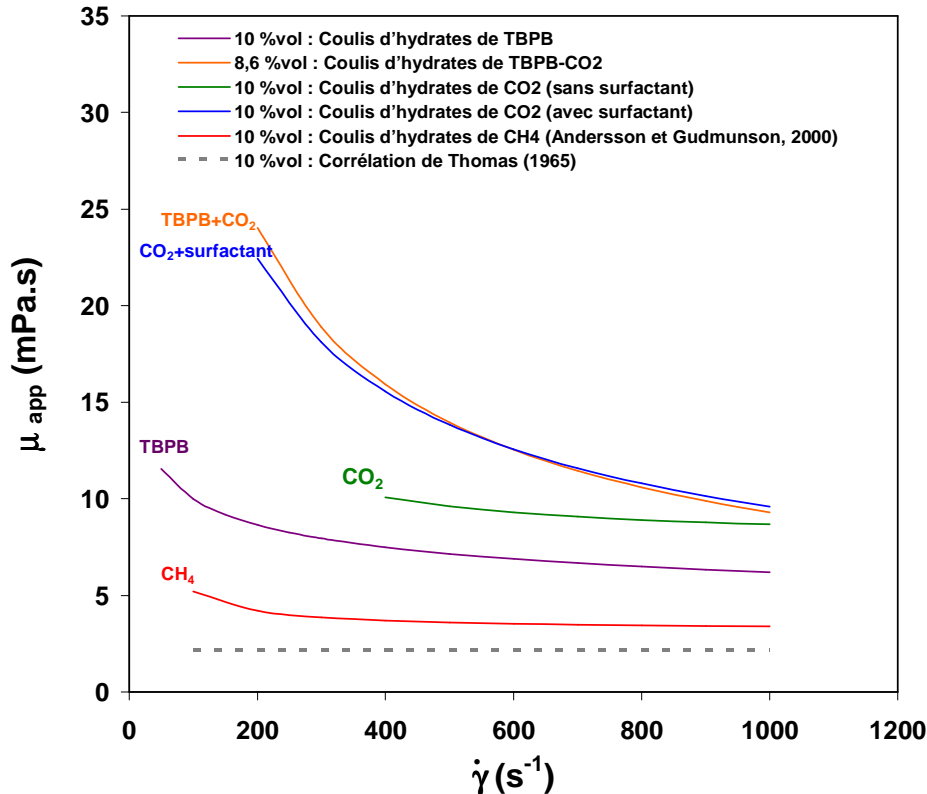


Figure IV.21. Viscosités apparentes du coulis d'hydrates de TBPB, de TBPB-CO<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> avec et sans surfactant et de CH<sub>4</sub> en fonction de la vitesse de cisaillement

Tout d'abord, comme cela a été relevé dans le cas des coulis d'hydrates sans gaz, la viscosité apparente de tous les coulis d'hydrates en présence de gaz étudiés diminue avec la vitesse de cisaillement suite au caractère rhéofluidifiant ou de Bingham de ces coulis.

De même que pour l'analyse des rhéogrammes (Figure IV-20), les courbes de viscosité apparente relatives aux coulis d'hydrate de TBPB-CO<sub>2</sub> sont proches de celles des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> avec surfactant, entraînant ainsi la même interprétation du caractère antiagglomérant du TBPB. Par ailleurs, la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> avec surfactant est supérieure à la viscosité apparente des autres coulis. Comme le souligne Martinez (2009), ceci pourrait être dû à une meilleure homogénéité des hydrates de gaz en suspension en présence de surfactant. En effet, il a été constaté que les hydrates de gaz sans surfactant présentaient plus d'hétérogénéités liées aux agglomérations, en particulier dans les parties singulières et stagnantes du système (capteurs...) que les coulis avec additif, et par extension en présence de TBPB. Ceci pourrait entraîner un taux d'hydrate de gaz effectif en suspension supérieur en présence d'additif (et de TBPB) ce qui impliquerait une viscosité apparente supérieure.

Sur la Figure IV-21, la courbe d'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement obtenue par application de la corrélation de Thomas (1965) (cf. (I-25)) a également été représentée. On voit nettement que cette corrélation sous-estime la viscosité apparente des coulis d'hydrates de gaz y compris les coulis d'hydrates de méthane dont la viscosité apparente est la plus faible. Cette tendance avait déjà été soulignée pour les coulis de glace (Kauffeld *et al.*, 2005).

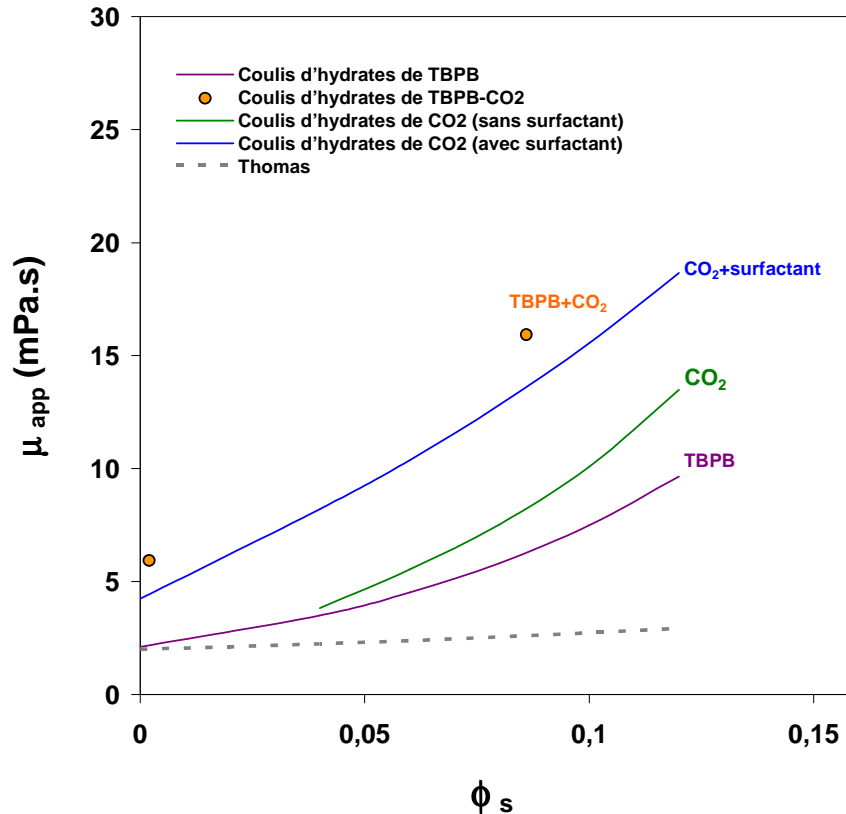


Figure IV.22. Viscosités apparentes du coulis d'hydrates de TBPB, de TBPB-CO<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> avec et sans surfactant et de CH<sub>4</sub> en fonction du taux de solide

La Figure IV-22 représente la viscosité apparente des différents coulis d'hydrates de gaz étudiés précédemment en fonction de la fraction solide en hydrate. D'une façon générale, on constate que la viscosité apparente est dépendante du taux d'hydrate : elle augmente avec le taux d'hydrate, ce qui est un résultat classiquement admis. On peut également noter que la viscosité apparente calculée selon l'expression de (Thomas, 1965) ne varie que légèrement avec le taux de solide en comparaison des autres résultats obtenus sur les coulis d'hydrates.

En représentant l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la fraction solide, il apparaît aussi que, contrairement à ce qui a été observé précédemment, il existe un écart entre la viscosité du coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> et celle du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> avec surfactant. Cette différence relève de l'influence de la fraction solide en hydrate. En effet, dans la représentation de la Figure IV.21, les courbes sont tracées pour des fractions solides constantes mais différentes. Dans le cas de la Figure IV.22, il est possible de constater l'impact sur la viscosité apparente du taux de solide, puisque ce dernier n'est plus une constante mais une variable de la représentation. Cette constatation des différences de viscosité entre les systèmes eau-CO<sub>2</sub>-TBPB et eau-CO<sub>2</sub>-surfactant relativise l'hypothèse du caractère surfactant du TBPB, sans toutefois la contredire.

### IV-3. Conclusion

L'étude sur la caractérisation du coulis d'hydrates de TBPB en écoulement a permis de montrer que ce coulis présentait un comportement non-newtonien à tendance rhéofluidifiante et pouvait être décrit avec une loi de type Oswald - de Waele pour les faibles concentrations en solide (<10 % vol.) et une loi de type Herschel-Bulkley pour les concentrations en solide plus élevées (entre 10 et 30 % vol.). La comparaison des propriétés rhéologiques (rhéogramme et viscosité apparente) du coulis de TBPB avec celles du coulis d'hydrate de TBAB a révélé des analogies de comportement rhéologique pour certains taux de solide, mais également des différences pouvant être attribuées aux conditions opératoires, en particulier l'évaluation de la fraction solide.

Les premiers résultats de l'étude phénoménologique et rhéologique du coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> en écoulement ont permis de conclure que ce coulis présentait également un comportement non-newtonien à tendance rhéofluidifiante et pouvait être décrit avec une loi de type Herschel-Bulkley dès les faibles concentrations en solide (8,3 % vol.). Il faut signaler que ces résultats sont les premiers obtenus sur des systèmes en écoulement contenant des hydrates mixtes de sel-gaz.

La comparaison des rhéogrammes et de la viscosité apparente des coulis d'hydrate de TBPB avec et sans CO<sub>2</sub> a montré que le coulis d'hydrate mixte de TBPB-CO<sub>2</sub> présentait une viscosité apparente plus élevée. Ces résultats ont également été comparés à d'autres systèmes aqueux en écoulement contenant des hydrates de gaz, à savoir les coulis d'hydrate de CO<sub>2</sub> avec et sans surfactant et les coulis d'hydrates de CH<sub>4</sub>. Ces comparaisons ont principalement mis en évidence une similitude entre le comportement rhéologique des coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> et des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant. Cette observation pourrait être reliée à un éventuel caractère antiagglomérant du TBPB.

Après les constatations du chapitre précédent sur l'utilité des hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub> comme MCP pour le stockage de froid, les caractérisations rhéologiques réalisées dans ce chapitre confirment l'intérêt d'utiliser ces hydrates en solution pour former des FFD. Cependant, ces travaux sur les coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> doivent être approfondis afin de proposer des modèles rhéologiques paramétrés en fonction de la fraction en hydrate.



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le cadre général de cette thèse est l'amélioration des caractéristiques thermohydrauliques des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en vue d'une application en tant que fluide frigoporteur pour le transport de froid dans les boucles de réfrigération secondaire. Les objectifs de ce travail ont consisté dans un premier temps à rechercher des additifs hydratogènes permettant d'abaisser les pressions de formation des hydrates de gaz et à mesurer les limites d'existence et les enthalpies de dissociation des hydrates formés en présence de CO<sub>2</sub>. Dans un second temps, il s'agissait de caractériser le comportement en écoulement de mélanges diphasiques liquide – solide constitués de cristaux d'hydrates en suspension dans une phase aqueuse.

Suite à une analyse bibliographique poussée, quatre additifs ont été sélectionnés parmi les sels de tétra-alkyl-(ammonium / phosphonium) censés promouvoir la formation d'hydrates de structure semi-clathrate : le chlorure de tri-*n*-butylméthylammonium (TBMAC), le chlorure de tétra-*n*-butylammonium (TBACl), le nitrate de tétra-*n*-butylammonium (TBANO<sub>3</sub>) et le bromure de tétra-*n*-butylphosphonium (TBPB). Cette sélection s'est faite sur la base de critères thermodynamiques mais aussi dans un souci de trouver des additifs les moins dangereux possible pour l'environnement, la sécurité des installations et la santé humaine.

L'étude par analyse calorimétrique différentielle du système TBMAC – eau a révélé l'existence d'un hydrate à fusion non congruente encore inconnu à ce jour, dont la composition a pu être estimée à TBMAC.30H<sub>2</sub>O. De plus, l'étude du système TBMAC – eau – CO<sub>2</sub> a mis en évidence la formation d'hydrates mixtes TBMAC – gaz. Ces derniers sont fortement stabilisés par l'inclusion de gaz, ce qui se traduit par une augmentation rapide de la température de dissociation avec la pression. Au dessus de 10 bar de CO<sub>2</sub>, la fusion a lieu à des températures positives, ce qui fait de cet hydrate un MCP potentiellement intéressant pour la réfrigération. Cependant, la capacité de cet additif à abaisser la pression de formation des hydrates de CO<sub>2</sub> reste limitée. De plus, l'enthalpie de dissociation de ces hydrates est relativement faible si on la compare à celle d'autres MCP courants, tels que la glace ou les hydrates de TBAB.

Les trois autres additifs testés étaient d'ores et déjà connus pour former des semi-clathrates, mais pas pour former des hydrates mixtes en présence de gaz. L'étude par analyse calorimétrique différentielle des différentes combinaisons CO<sub>2</sub>-additif a montré que les hydrates semi-clathrates de TBACl, de TBANO<sub>3</sub> et de TBPB sont capables d'accueillir du dioxyde de carbone dans leurs structures et que cette addition stabilise ces structures en augmentant leurs températures de dissociation. C'est en soi un résultat intéressant, qui laisse penser que la plupart des promoteurs de semi-clathrates sont probablement aussi capables de former des structures mixtes susceptibles d'accueillir du gaz dans des petites cavités. Ceci a d'ailleurs été confirmé par la suite avec d'autres gaz, comme l'azote ou l'hydrogène, dans des études menées en parallèle.

Dans le cadre de notre application, l'hydrate double TBPB-CO<sub>2</sub> est celui qui remplit au mieux les conditions d'un bon fluide frigoporteur, à savoir des températures de dissociation adaptées (entre 8 et 15 °C) sous des pressions de CO<sub>2</sub> modérées (inférieures à 20 bar) et une enthalpie de dissociation proche de la chaleur latente de fusion de la glace. Ce système a donc été retenu pour la suite de l'étude.

Le second volet de la thèse a été consacré à la caractérisation des conditions d'écoulement d'un coulis d'hydrates de TBPB avec et sans CO<sub>2</sub>. Le système eau-TBPB a été étudié pour des fractions volumiques en hydrate allant jusqu'à 29,9 % et le système eau-TBPB-CO<sub>2</sub> a été traité pour deux fractions volumiques en hydrate de 0,2 et 8,6 %.

L'étude de la formation et de l'écoulement rhéologique du coulis d'hydrates de TBPB a permis de constater que ce fluide présentait un comportement non-newtonien à tendance rhéofluidifiante dès les faibles fractions en hydrate. Par ailleurs deux zones de comportement rhéologique ont été délimitées selon la fraction volumique en hydrate : loi puissance de type Ostwald-de Waele pour les faibles fractions (< 9,5 %) et une loi de type Herschel-Bulkley pour les fractions plus élevées (entre 9,5 et 29,9 %). Les résultats rhéologiques (rhéogramme et viscosité apparente) obtenus suite à l'étude du coulis d'hydrates de TBPB ont été comparés ceux du coulis d'hydrates de TBAB. Il a été mis en évidence une similitude de comportement rhéologique entre ces deux types de coulis pour certains taux de solide.

Une première approche concernant l'étude rhéologique du coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> a permis de montrer que ce coulis présentait également un comportement non-newtonien à tendance rhéofluidifiante. Par ailleurs, ce coulis a pu être représenté par une loi de type Herschel-Bulkley pour une faible fraction volumique en hydrate (8,6 %). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur les coulis d'hydrates de TBPB sans CO<sub>2</sub> a révélé que les coulis d'hydrates mixtes présentaient une viscosité apparente plus importante.

Les données rhéologiques obtenues à partir de l'étude des coulis d'hydrates mixtes TBPB-CO<sub>2</sub> ont fait l'objet d'une analyse comparative avec d'autres systèmes aqueux contenant des hydrates de gaz (CO<sub>2</sub> avec et sans surfactant, CH<sub>4</sub>). L'analyse des rhéogrammes et des viscosités apparentes en fonction de la vitesse de cisaillement souligne une similitude de comportement entre les coulis d'hydrates de TBPB-CO<sub>2</sub> et les coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant, indiquant l'éventualité d'un caractère antiagglomérant du TBPB.

A l'issue de ces études thermodynamiques et rhéologiques, l'intérêt des hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> a pu être mis en avant pour des applications de stockage et de transport de froid. En effet, le coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> présente les avantages suivants :

- des conditions thermodynamiques adaptées, soit des pressions faibles (< 20 bar) et la possibilité de travailler à des températures positives, pouvant être ajustées par la pression de gaz et la composition de l'hydrate ;
- une enthalpie de changement de phase élevée de la phase solide ;
- de bonnes conditions d'écoulement proches de celles du coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant.

Cependant, ces études ont établi que le coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> possédait une viscosité apparente plus élevée que celles du coulis d'hydrates simples de TBPB, ce qui peut être un facteur limitant sur le plan exergetique (pertes de charge, énergie de pompage...). Toutefois, l'hydrate simple de TBPB présente une enthalpie de fusion inférieure à celle de l'hydrate mixte de TBPB-CO<sub>2</sub>, ce qui pourrait plaider cette fois en faveur de ce dernier. Par conséquent, un compromis reste à trouver entre les critères thermodynamiques et rhéologiques des hydrates simples et mixtes de TBPB. Il faut rappeler que l'étude rhéologique du système eau-TBPB-CO<sub>2</sub> s'est limitée à deux taux de solide et ne peut donc pas être considérée comme exhaustive. Cette étude doit donc être approfondie afin de proposer une modélisation rhéologique des coulis d'hydrates mixtes de TBPB-CO<sub>2</sub> pour des fractions volumiques en hydrate allant jusqu'à 30 %. D'autres sels quaternaires, en particulier ceux

caractérisés lors de l'étude thermodynamique (TBACl, TBAF, TBANO<sub>3</sub>, TBAB, TBMAC), peuvent également être utilisés afin de compléter les études rhéologiques de coulis d'hydrates.

En complément de ce travail et afin de mieux représenter tous les phénomènes intervenant lors de l'utilisation de coulis d'hydrates dans une boucle dynamique, plusieurs aspects doivent être étudiés. Il serait tout d'abord nécessaire de connaître les phénomènes transitoires liés à la formation et à la dissociation des coulis d'hydrates. Pour ce faire, un dispositif couplant la production de coulis d'hydrates et la restitution d'énergie lors de la dissociation des hydrates pourrait être mis en place. Ce dispositif serait doté d'un réacteur permettant de caractériser les cinétiques de formation des hydrates en solution et d'un échangeur de chaleur permettant d'évaluer les transferts thermiques lors de la fusion des hydrates.

Un autre axe de recherche à explorer concerne la modélisation thermodynamique des semi-clathrates. Pour les trois structures clathrates usuelles, on dispose du modèle développé par Van der Waals et Platteuw en 1959 pour prédire les propriétés d'équilibre de phase. A ce jour, aucun modèle comparable n'existe pour les semi-clathrates. Compte tenu de la complexité de cette famille d'hydrates, un modèle entièrement prédictif peut sembler difficile à atteindre. Une première étape consisterait à représenter le comportement de phases des systèmes binaires eau – additifs, avant de tenter de modéliser l'effet de l'insertion de gaz dans la structure par une approche similaire à celle de Van der Waals et Platteuw.

Finalement, ce travail ouvre plusieurs voies de recherche sur les coulis d'hydrates non seulement dans le domaine de la réfrigération secondaire, mais également pour d'autres domaines. On peut citer la recherche de matériaux pour les procédés de stockage et de séparation de gaz, mais aussi pour le stockage de chaleur sous forme de MCP dans des domaines autres que la réfrigération. Certains semi-clathrates à haut point de fusion pourraient en effet être employés pour stocker du gaz à température ambiante ou servir de MCP pour accroître l'inertie thermique des matériaux de construction.



# VALORISATION DU TRAVAIL

## Article de revue scientifique

- **CO<sub>2</sub> Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts : Stability Conditions and Dissociation Enthalpies.** Nadia Mayoufi, Didier Dalmazzone, Walter Fürst, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison. *J. Chem. Eng. Data*, 55(3), 2009, 1271-1275.

## Article de revue scientifique soumis

- **Phase behaviour of tri-n-butylmethylammonium chloride hydrates in the presence of carbon dioxide,** Nadia Mayoufi, Didier Dalmazzone, Walter Fürst, Leila Elghoul, Adel Seguatni, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010.

## Article de revue scientifique en cours de rédaction

- **Rheological properties of CO<sub>2</sub> hydrate slurry flow in the presence of additives,** Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, María del Carmen Martínez, Nadia Mayoufi, Salem Jerbi.

## Participation à des congrès

- **Caractérisation d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence d'additifs en vue de leur utilisation comme matériaux à changement de phase dans les systèmes frigorifiques,** Nadia Mayoufi, Didier Dalmazzone, Walter Fürst, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison. *Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98 – 200, SFGP* 2009.
- **Characterization of CO<sub>2</sub> clathrate hydrate slurries for secondary refrigeration applications,** Nadia Mayoufi, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, Didier Dalmazzone, Walter Fürst. *9th international conference on phase-change material and slurries for refrigeration and air conditioning. Sofia- Bulgaria* 2010.
- **Caractérisation d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence d'additifs en vue d'une application à la réfrigération secondaire,** Nadia Mayoufi, Didier Dalmazzone, Walter Fürst, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison. *Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique JCAT, Tozeur. Tozeur – Tunisie* 2010.



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abhat, A. (1983) Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy* 30(4), 313-332.
- Akroyd, T.J. & Nguyen, Q.D. (2003) Continuous rheometry for industrial slurries. *Experimental Thermal and Fluid Science* 27, 507-514.
- Aladko, L.S., Dyadin, Y.A., Rodionova, T.V. & Terekhova, I.S. (2003) Effect of size and shape of cations and anions on clathrate formation in the system: Halogenides of quaternary ammonium bases and water. *Journal of Molecular Liquids* 106(2-3), 229-238.
- Anderson & K., G. (2003) Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35(7), 1171-1183.
- Andersson, V. & Gudmundsson, J.S. (1999a) Flow experiments on concentrated hydrate slurries. *Annual Technical Conference and Exhibition: 'Production Operations and Engineering - General'* 1, 393-398.
- Andersson, V. & Gudmundsson, J.S. (1999b) Transporting oil and gas as hydrate slurries. *Proceedings of the 14th Int. Conf. on Slurry Handling and Pipeline Transport*.
- Andersson, V. & Gudmundsson, J.S. (2000) Flow properties of hydrate-in-water slurries. *Annals of the New York Academy of Sciences* 912.
- 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. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52(6), 2153-2158.
- Austvik, T. & Bjorn, M. (1992) The transportability of hydrates in pipes. In *Multiphase transportation III*, p. 17 p. Edited by NPS. Roros.
- Ayel, V., Lottin, O. & Peerhossaini, H. (2003) Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art. *International Journal of Refrigeration* 26(1).
- Bel, O. & Lallemand, A. (1996) Contribution à l'étude du comportement thermohydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale. Lyon, France: INSA Lyon.
- Ben lakhdar, M. (1998) Comportement thermo-hydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale.
- Ben Lakhdar, M. & Lallemand, A. (1998) Comportement thermohydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale. Lyon, France: INSA Lyon.
- Chapoy, A., Anderson, R. & Tohidi, B. (2007) Low-pressure molecular hydrogen storage in semi-clathrate hydrates of quaternary ammonium compounds. *J Am Chem Soc* 129(4), 746-747.
- Chilton, R.A. & Stainsby, R. (1998) Pressure loss equations for laminar and turbulent non-Newtonian pipe flow. *Journal of Hydraulic Engineering* 124(5), 522-528.
- Christensen, K. & Kauffeld, M. (1997) Heat transfer measurement with ice slurry. In *IIF/IIR international conference, IIR Commission B1, Heat transfer issues in natural refrigerants*, pp. 127-141.
- Clausse, D. (1975) Surfusion et saturation de solutions aqueuses de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Journal de Chimie Physique* 2, 229-235.
- Clausse, D. (1998a) Germination en phase condensée et applications aux basses températures. *Revue de Physique Appliquée* 23, 1767-1772.
- Clausse, D. (1998b) Thermal behaviour of emulsions studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.* 51, 191-201.
- Couarraze, G. (2000) *Initiation à la rhéologie*. Paris: Grossiord Jean-Louis. Tec & Doc - Lavoisier.

- Dabrowski, N., Windmeier, C. & Oelrich, L.R. (2009)** Purification of natural gases with high CO<sub>2</sub> content using gas hydrates. *Energy & Fuels* 23(6), 5603-5610.
- Dalmazzone, D., Clause, D., Dalmazzone, C. & Herzhaft, B. (2004)** The stability of methane hydrates in highly concentrated electrolyte solutions by differential scanning calorimetry and theoretical computation. *The American Mineralogist* 89(8-9), 1183-1191.
- Dalmazzone, D., Dalmazzone, C. & Herzhaft, B. (2002a)** Differential Scanning Calorimetry: A new technique to characterize hydrate formation in drilling muds. *SPE Journal*, 196-202.
- Dalmazzone, D., Hamed, N. & Dalmazzone, C. (2009)** DSC measurements and modelling of the kinetics of methane hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Chemical Engineering Science* 64(9), 2020-2026.
- Dalmazzone, D., Kharrat, M., Lachet, V., Fouconnier, B. & Clause, D. (2002b)** DSC and PVT measurements of methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria in highly concentrated calcium chloride solutions and water-in-oil emulsions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 70, 493-505.
- Darbouret, M. (2005)** Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide frigoporteur diphasique: résultats expérimentaux et modélisation. In *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*
- Darbouret, M., Cournil, M. & Herri, J.-M. (2005)** Rheological Study of TBAB Hydrate Slurries as Secondary Two-Phase Refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 28, 663-671.
- Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S., Chatti, I., Petit, J.P., Dalmazzone, D. & Furst, W. (2006)** Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO<sub>2</sub> Hydrates Applied to Secondary Refrigeration. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(1), 391-397.
- Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S. & Martínez, M.C. (2008)** Rheological Study of CO<sub>2</sub> Hydrate Slurry in a Dynamic Loop Applied to Secondary Refrigeration. *Chemical Engineering Science* 63, 3551-3559.
- Deschamps, J. & Dalmazzone, D. (2009)** Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98, 113-118.
- Doetsch, C. (2001)** Pressure drop and flow pattern of ice slurries. In *3rd workshop on ice slurries of the IIR*, pp. 53-4. Lucerne, Suisse.
- Dumas, J.P. (2002)** Stockage de froid par chaleur latente. *technique de l'ingénieur Référence BE9775*.
- Dyadin, Y.A., Aladko, L., Rodionova, T.V. & Terekhovaa, I.S. (2003)** Effect of size and shape of cations and anions on clathrate formation in the system: Halogenides of quaternary ammonium bases and water. *Journal of molecular liquids* 106, 229-238.
- Dyadin, Y.A. & Udachin, K.A. (1984)** Clathrate formation in water Peralkylonium salts systems. *Journal of Inclusion Phenomena* 2(1-2), 61-72.
- Egolf, P.W. & Kauffeld, M. (2005)** From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications. *International Journal of Refrigeration* 28(1), 4-12.
- Elliot, D.G. & Chen, J.J. (1997)** Process for separating selected components from multicomponent natural gas stream. *U.S. Patent n° 5 660 603*.
- Fan, S., Li, S., Wang, J., Lang, X. & Wang, Y. (2009)** Efficient Capture of CO<sub>2</sub> from Simulated Flue Gas by Formation of TBAB or TBAF Semiclathrate Hydrates. *Energy & Fuels* 23(8), 4202-4208.
- Fluorusse, L.J., Peters, C.J., Schoonman, J., Hester, K.C., Koh, C.A., Dec, S.F., Marsh, K.N. & Sloan, E.D. (2004)** Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate. (Faculty of Applied Sciences, Department of Chemical Technology, Physical Chemistry and Molecular Thermodynamics, Delft Institute for Sustainable Energy; Delft University of Technology).



- Fouconnier, B. (2002)** Etude par calorimétrie de la formation d'hydrate de trichlorofluorométhane en émulsion : systèmes modèles pour l'étude des hydrates de gaz. *Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne.*
- Fouconnier, B., Komunjer, L., Ollivon, M., Lesieur, P., Keller, G. & Clause, D. (2006)** Study of  $\text{CCl}_3\text{F}$  hydrate formation and dissociation in w/o emulsions by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. *Fluid Phase Equilibria* 250, 76-82.
- Fouconnier, B., Manissol, Y., Dalmazzone, D. & Clause, D. (2002)** Study of trichlorofluoromethane hydrate formation in w/o emulsions: dissociation energy and equilibria with salt+water solutions. *Entropie* (72-77).
- Fournaison, L., Delahaye, A., Chatti, I. & Petitet, J.P. (2004)**  $\text{CO}_2$  hydrates in refrigeration processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(20), 6521-6526.
- Fournaison, L. & Guilpart, J. (2000)** Frigoporteurs monophasiques ou diphasiques? *Rev. Gen. Froid* (n°1001), 21-24.
- Fowler, D.L., Loebenstein, W.V., Pall, D.B., Charles, A. & Kraus (1940)** Some Unusual Hydrates of Quaternary Ammonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 62(5), 1140-1142.
- Fukushima, S., Takao, S., Ogoshi, H., Ida, H., Matsumoto, S., Akiyama, T. & Otsuka, T. (1999)** Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate. *NKK Technical Report* 166, 65-70.
- Haberschill, P., Schalbart, P., Mercier, P. & Lallemand, A. (2008)** Caractérisation thermique des fluides frigoporteurs diphasiques : cas du coulis de paraffine. *Congrès Français de Thermique, SFT 2008, Toulouse.*
- Hamed, N. (2006)** Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression. *Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.*
- Hashimoto, S., Sugahara, T., Sato, H. & Ohgaki, K. (2007)** Thermodynamic Stability of  $\text{H}_2$  + Tetrahydrofuran Mixed Gas Hydrate in Nonstoichiometric Aqueous Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 52(2), 517-520.
- Hayashi, K., Takao, S., Ogoshi, H. & Matsumoto, S. (2000)** Research and development on high-density cold latent-heat medium. In: Transportation Technology. *the Fifth Workshop, Tsu, Japan.*
- Iwasaki, T., Takahashi, M. & Uchida, K. (2005)** Experimental research on mixed gas hydrate pellet production and dissociation. *Fifth International Conference on Gas Hydrate.*
- Jakobsen, T., Sjöblom, J. & Ruoff, P. (1996)** Kinetics of gas hydrate formation in W/O emulsions. The model system trichlorofluoromethane/water/non-ionic surfactant studied by means of dielectric spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 112(73-84).
- Jensen, E., Christensen, K., Hansen, T., Schneider, P. & Kauffeld, M. (2000)** Pressure drop and heat transfer with ice slurry. In *IIR/IFF, Purdue University*, pp. 521-9.
- JFE, E.C.** Ebergy -Saving Aie conditioning System Using Hydrate Slurry
- Kauffeld, M., Kawaji, M., Egolf, P.W., Melinder, A. & Davies T.W. (2005)** Handbook on Ice Slurries - Fundamentals and Engineering.
- Kharrat, M. & Dalmazzone, D. (2003)** Experimental Determination of Stability Conditions of Methane Hydrate in Aqueous Calcium Chloride Solutions Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics* 35, 1487-1505.
- Kiyono, F. & Saito, T. (2002)** Method of separating and recovering carbon dioxide from combustion exhausted gas and apparatus therefore. *U.S. Patent n° 6 372 023.*
- Klein, B., Laskowski, J.S. & J., P.S. (1995)** A new viscosimeter for rheological measurements on settling suspensions. *Journal of Rheology* 39, 827-40.
- Koh, C.A., Savidge, J.L., Tang, C.C., Motie, R.E., Wu, X.P., Nooney, R.I. & Westacott, R. (1996)** A Dynamic Study of the Formation of Gas Clathrate Hydrates: In-Situ

Synchrotron X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry. *Materials Science Forum* 228 - 231, 239-246.

- Koh, C.A., Westacott, R.E., Jhang, W., Hirachand, K., Creek, J.L. & Soper, A.K. (2001)** Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid Phase Equilibria* 194, 143-151.
- Lafargue, C., Babin, L., Xans, P., Clause, D. & Lère-Porte, M. (1973)** Conditions de rupture spontanée des états de surfusion et de sursaturation des solutions salines aqueuses. *C. R. de l'Académie des Sciences* 277B, 145-147.
- Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, X. & Liang, D. (2009)** CO<sub>2</sub> capture from binary mixture via forming hydrate with the help of tetra-n-butyl ammonium bromide. *Journal of Natural Gas Chemistry* 18(1), 15-20.
- Lin, W., Delahaye, A. & Fournaison, L. (2008)** Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO<sub>2</sub> + TBAB. *Fluid Phase Equilibria* 264(1-2), 220-227.
- Lipkowski, J., Komarov, V.Y., Rodionova, T.V., Dyadin, Y.A. & Aladko, L.S. (2002)** The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr·21/3H<sub>2</sub>O. *Journal of Supramolecular Chemistry* 2(4-5), 435-439.
- Makino, T., Yamamoto, T., Nagata, K., Sakamoto, H., Hashimoto, S., Sugahara, T. & Ohgaki, K. (2010)** Thermodynamic Stabilities of Tetra-n-butyl Ammonium Chloride + H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, or C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Semiclathrate Hydrate Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55(2), 839-841.
- Malek, A. & Verney, S. (1991)** Les fluides frigoporteurs et leur champ d'application. *Revue Générale du Froid* 81(n°4), 21-25.
- Mao, W.L., Mao, H.-k., Goncharov, A.F., Struzhkin, V.V., Guo, Q., Hu, J., Shu, J., Hemley, R.J., Somayazulu, M. & Zhao, Y. (2002)** Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate. *Science* 297(5590), 2247-2249.
- Marinhas, S. (2006)** Caractérisation thermohydraulique de coulis d'hydrates de gaz en vue d'une application à la réfrigération secondaire
- Marinhas, S., Delahaye, A., Fournaison, L., Dalmazzone, D., Furst, W. & Petitet, J.P. (2006)** Modelling of the available latent heat of a CO<sub>2</sub> hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45(3), 184-192.
- Martinez, C. (2009)** Etude des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence d'additifs pour la réfrigération secondaire.
- Martinez, M.C., Dalmazzone, D., Fürst, W., Delahaye, A. & Fournaison, L. (2008)** Thermodynamic properties of THF + CO<sub>2</sub> hydrates in relation with refrigeration applications. *AIChE Journal* 54(4), 1088-1095.
- Marum (2004)** [http://www.rcom.marum.de/English/General\\_information\\_on\\_Gas\\_Hydrate.html](http://www.rcom.marum.de/English/General_information_on_Gas_Hydrate.html).
- Mayoufi, N., Dalmazzone, D., Fürst, W., Delahaye, A. & Fournaison, L. (2009)** CO<sub>2</sub> Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55(3), 1271-1275.
- Mayoufi, N., Dalmazzone, D., Fürst, W., Delahaye, A. & Fournaison, L. (2010)** Phase behaviour of tri-n-butylmethylammonium chloride hydrates in the presence of carbon dioxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (Submitted).
- McMullan, R. & Jeffrey, G.A. (1959)** Hydrates of the tetra n-butyl and tetra i-amyl quaternary ammonium salts. *The Journal of Chemical Physics* 31(5), 1231-1234.
- Mehling, H. & Cabeza, L.F. (2008)** Heat and cold storage with PCM.
- Mills, P. (1985)** Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions. *Journal de Physique - Lettres* 46(7), L301-L309.
- Nakamoto, K. & Funck, E. (1963)** Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 67(9-10), 996-996.
- Nakayama, H. (1987)** *Chem. Soc. Jpn* 60, 2319-2326.

- NGH Japon CO., L.** To be a pioneer for the commercialization of Natural Gas Hydrate Technology.
- Nguyen, Q. & Boger, D.V. (1985)** Direct yield stress measurement with the vane method. *Journal of Rheology* 29, 335-47.
- Nuland, S. & Vilagines, R. (2001)** Gas hydrate slurry flow - a flow modeller looks at the state of slurry rheology modelling. In *10<sup>th</sup> Int. Conf. Multiphase '01*, pp. 263-278. Cannes, France: BHR Group.
- Nygaard, H.F. (1989)** Transportability of hydrates in multi-phase systems. In *Multi-phase flow. Proceedings of the 4th international conference*, 1-14.
- Ogoshi, H. & Takao, S. (2004)** Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry.
- Ohgaki, K., Takano, K., Sangawa, K., Matsubara, H. & Nakano, S. (1996)** Methane Exploitation by Carbon Dioxide From Gas Hydrates - Phase Equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixed Hydrate System. *Chem. Eng. Japon* 29 (3), 478-483.
- 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(1-2), 131-135.
- Peysson, Y., Duret, E., Maurel, P. & Vilagines, R. (2004)** Stratified and dispersed flow of gas hydrates in offshore production. In *Hydrotransport 16th International Conference* 22, 455-469.
- Peysson, Y., Maurel, P. & Vilagines, R. (2003)** Hydrate transportability in multiphase flow. In *11th Int. Conf. Multiphase*, 203-218.
- Pilette, M.A., Charpentier, T. & Berthault, P. (2007)** Caractérisation par RMN du solide des matrices de stockage solide de l'hydrogène. *Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique Laboratoire Claude*.
- Pronk, P., Infante Ferreira, C.A. & Witkamp, G.J. (2005)** A dynamic model of Ostwald ripening in ice suspensions. *Journal of Crystal Growth* 275(1-2), e1355-e1361.
- Ripmeester, J.A. & Ratcliffe, C.I. (1990)** 129Xe NMR studies of clathrate hydrates: New guests for structure II and structure H. *Journal of Physical Chemistry* 94(25), 8773-8776.
- Rodionova, T., Manakov, A., Stenin, Y., Villevald, G. & Karpova, T. (2008)** The heats of fusion of tetrabutylammonium fluoride ionic clathrate hydrates. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 61(1), 107-111.
- Royon, L. (1998)** Qu'est-ce que le "coulis de glace stabilisée"? *Revue Générale du Froid* 983, 57-60.
- Sabbah, R., An Xu-Wu, Chickos, J.S., Planas Leitão, M.L., Roux, M.V. & Torres, L.A. (1999)** Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochimica Acta* 331(2), 93-204.
- Seo, Y.T., Kang, S.P. & Lee, H. (2001)** Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone. *Fluid Phase Equilibria* 189(1-2), 99-110.
- Shimada, W., Shiro, Kondo, Takeya, S., Oyama, H., Ebinumaa, T. & Naritaa, H. (2003)** Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallographica Section C*.
- Sinquin, A., Palermo, T. & Peysson, Y. (2004)** Étude de la rhéologie et des propriétés d'écoulement de suspensions d'hydrate de gaz: Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 59(1), 41-57.
- Skelland, A.H.P. (1966)** *Non-newtonian flow and heat transfer*. New York.
- Skiba, S.S., Terekhova, I.S., Larionov, E.G. & Manakov, A.Y. (2008)** Incorporation of gas molecules into the frameworks of clathrate hydrates of ion-exchange resins in tetraalkylammonium form. *Mendeleev Communications* 18(3), 126-127.
- Sloan, E.D. (1998)** *Clathrate Hydrate of Natural Gases, Second Edition*.
- Steffe, J.F. (1992)** *Rheological methods in food process engineering*. East Lansing, MI, USA: Freeman Press.
- Stokes, J.R., Telford, J.H. & Williamson, A.M. (2005)** The flowability of ice suspensions. *Journal of Rheology* 49(1), 139-148.

- SUGAR** Submarine Gas Hydrate - Porospection, Exploitation and Transport.
- Takahashi, M., Iwasaki, T., Katoh, Y. & Uchida, K. (2005)** Experimental Reserch On Mixed Gas Hydrate Pellet Production And Dissociation; Mitsui Engineering & shipbuilding Co., Ltd. , Japan. *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway.*
- Takao, S., Ogoshi, H. & Matsumoto, S. (2002)** Air conditioning and thermal storage systems using clathrate hydrate slurry. *United States Patent Applcation Publication.*
- Takaoki, T., Hirai, K. & Kanda, H. (2005)** Study Of Natural Gas Hydrate (NGH) Carriers; Mitsui Engineering & shipbuilding Co., Ltd., Tokyo-Japan; . *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway.*
- Tanaka, H., Nakatsuka, T. & Koga, K. (2004)** On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: Double occupancy of cages. *J. Chem. Phys.* 121, 5488-5493.
- Tanasawa, L. & Takao, S. (2002)** Clathrate hydrate slurry of tetra-n-butylammonium bromide as cold storage materiam In *Proceeding of the 4<sup>th</sup> International Congress on Gas hydrates*, pp. 963-967.
- Thomas, D.G. (1965)** Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. *Journal of Colloid Science* 20(3), 267-277.
- Turian, R., M. & Yuan, T.-F. (1977)** Flow of slurries in pipelines. *AIChE Journal* 23(3), 232-243.
- Uchida, T., Takeya, S., Ebinuma, T. & Narita, H. (2001)** Replacing Methane with CO<sub>2</sub> in Clathrate Hydrate: Observations Using Raman Spectroscopy. In *Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 523-527.
- Wang, W., Fan, S., Liang, D. & Yang, X. (2008)** Experimental Study on Flow Characters of CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>F Hydrate Slurry. *International Journal of Refrigeration* 31, 371-378.
- Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1987)** *Hanbook of Chemistry and Physics*. Florida.
- Wenji, S., Rui, X., Chong, H., Shihui, H., Kaijun, D. & Ziping, F. (2009)** Study on sonocrystallisation of TBAB aqueous solution. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences.*
- Zalba, B., MarÃ-n, J.M., Cabeza, L.F. & Mehling, H. (2003)** Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering* 23(3), 251-283.
- Zhang, P., Ma, Z.W. & Wang, R.Z. (2010)** An overview of phase change material slurries: MPCs and CHS. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(2), 598-614.