

Influence de la cinétique des hydrates sur les performances de la réfrigération secondaire

Michel PONS^{1*}, Anthony DELAHAYE², Laurence FOURNAISON²,
Hong-Minh HOANG², et Didier DALMAZZONE³

¹ LIMSI, CNRS, Université Paris-Saclay, Rue J. von Neumann Bât 508, campus, 91405 Orsay Cedex

² IRSTEA, GPAN ENERFRI, 1 Rue Pierre-Gilles de Gennes, CS 10030, 92261 Antony Cedex

³ ENSTA ParisTech, Université Paris-Saclay, 828 boulevard des Maréchaux, 91120 Palaiseau

*(auteur correspondant : michel.pons@limsi.fr)

Résumé - La réfrigération secondaire permet de réduire drastiquement la quantité de frigorigène (à fort potentiel de réchauffement global), et donc les fuites. Les coulis d'hydrate transportent de la chaleur latente délivrée à une température qui peut être adaptée à l'utilisation. Cette étude évalue l'influence de la cinétique du changement de phase sur les performances énergétiques du procédé, et analyse les couplages et les paramètres pilotant cette influence. Les calculs comparent les coulis de glace et d'hydrates de tetra-n-butylphosphonium bromide et expliquent leurs différences de comportement.

Nomenclature (grandeurs autres que les notations usuelles)

$\overline{c_p}$	chaleur spécifique équivalente du coulis, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	γ	paramètre de linéarisation de T^e .
D	diamètre de canalisation, m	μ	paramètre des termes exponentiels de (3), m^{-1}
h	coefficient d'échange global entre source s et coulis, $W.m^{-2}.K^{-1}$	Π	périmètre de la surface d'échange entre source s et coulis, m
ΔH	enthalpie de formation d'hydrate, $J.kg^{-1}$	τ	constante de temps de cinétique, s
L	longueur d'une section d'échangeur, m	<i>Indices et exposant</i>	
\dot{Q}	flux de chaleur, W	1-8	Points montrés sur la Figure 1
u	vitesse, $m.s^{-1}$	c	condensation / condenseur
\dot{W}	puissance mécanique, W	e	en indice : évaporation ; en exposant : équilibre
x	taux massique d'additif dans la solution	G	phase gazeuse
X	taux massique de cristaux dans le coulis	i	dissipation à travers l'isolant thermique
Y	distance dans le sens d'écoulement, m	in	entrée d'une section d'échangeur
<i>Symboles grecs</i>		k	indice égal à 1 ou 2
β	paramètre $\beta = (\partial T^e / \partial X)_m, K$	p	pompe de circulation du coulis
Γ, Λ, E	paramètres de l'équation (3) pour les termes constant, linéaire et exponentiels	r	réfrigérant, compresseur Groupe Froid
		s	source de chaleur, <i>air</i> ou <i>évaporation</i>
		u	utilisateur

1. Introduction

L'utilisation des coulis d'hydrates dans les boucles de réfrigération secondaire permet de transporter de la chaleur latente [1, 2], avec une bonne pompabilité [3], et avec la possibilité d'adapter la température de changement d'état à l'application visée [4]. Ces caractéristiques favorables font de ces coulis une possible solution aux défis de l'industrie du froid qui doit réduire drastiquement les émissions de frigorigènes, dont le pouvoir de réchauffement global s'avère très important [5, 6]. Les coulis d'hydrates sont donc très étudiés, quant à leur rhéologie [7, 8], leur propriétés de transfert [9], ainsi que leur cinétique de formation / fusion [10-12]. Leur capacité de stockage fait aussi l'objet d'études actives [4, 13], mais peu de travaux sont consacrés à l'analyse des performances globales des systèmes de réfrigération secondaire

utilisant les coulis d'hydrates [14, 15]. Nos études précédentes, basées sur l'analyse exergetique [16], ont montré l'importance de la température de fusion sur l'efficacité énergétique du procédé. La question abordée ici concerne l'influence de la cinétique de formation / fusion des cristaux sur les performances globales du procédé.

2. La réfrigération secondaire, analyse et modélisation

Le principe de la réfrigération secondaire en fonctionnement stationnaire est présenté en Figure 1 : une boucle (123451) transporte le froid depuis le groupe frigorifique (GrFd) jusqu'à l'utilisateur distant (Util). Ici, cette boucle contient un coulis de glace ou d'hydrate, éventuellement en impliquant le CO₂. Dans l'évaporateur du groupe froid (HXe) le coulis se charge en cristaux, qui fondent dans l'échangeur utilisateur (HXu). Dans les cas où la fusion de l'hydrate génère du CO₂ gazeux, le gaz est recomprimé et retourne au générateur de cristaux HXe (ligne 678). La fraction massique de cristaux dans le coulis varie entre X_5 (supposée n'être jamais nulle afin de faciliter la formation de cristaux dans HXe) et X_1 , valeur à la sortie de HXe. Énergétiquement, le flux échangé à l'évaporateur \dot{Q}_e est la somme de celui extrait à l'utilisateur \dot{Q}_u plus les puissances électriques \dot{W}_p et \dot{W}_G consommées par la pompe de circulation (P) et par le compresseur de CO₂ (Cg), plus encore le flux de chaleur \dot{Q}_i que la boucle reçoit à travers son isolation thermique. Le compresseur du Groupe Froid (Cr) consomme la puissance \dot{W}_r , et le condenseur (HXc) rejette à l'air extérieur la puissance $\dot{Q}_c = \dot{Q}_e + \dot{W}_r$.

Cette simple description montre qu'une analyse limitée à la boucle secondaire seulement serait incomplète (le transport de chaleur de HXu à HXe n'est effectivement qu'un processus dissipatif, ce qui ne peut faire l'objet d'une optimisation). L'analyse doit donc englober le Groupe Froid, et la conversion d'énergie mécanique en froid produit, afin d'adresser l'optimisation du procédé. La fonction à minimiser alors est évidemment la consommation électrique totale $\dot{W}_p + \dot{W}_G + \dot{W}_r$, sous les contraintes suivantes.

- 1/ Le flux thermique extrait à l'utilisateur \dot{Q}_u est le même pour toutes les configurations ;
- 2/ La surface d'échange de l'évaporateur/générateur de cristaux HXe est aussi fixée ;
- 3/ La somme des surfaces de l'échangeur utilisateur HXu et du condenseur HXc (dont les technologies sont comparables puisque tous deux échangent avec de l'air, intérieur ou extérieur) est fixée : cette contrainte permet, pour les coulis à basse température de fusion et donc à grand écart de température à l'échangeur HXu, de redistribuer efficacement cette surface totale d'échange entre ces deux échangeurs.
- 4/ Afin d'éviter les risques de blocage par agrégation et accumulation de cristaux dans les canalisations, le Reynolds est suffisamment élevé pour assurer un écoulement turbulent

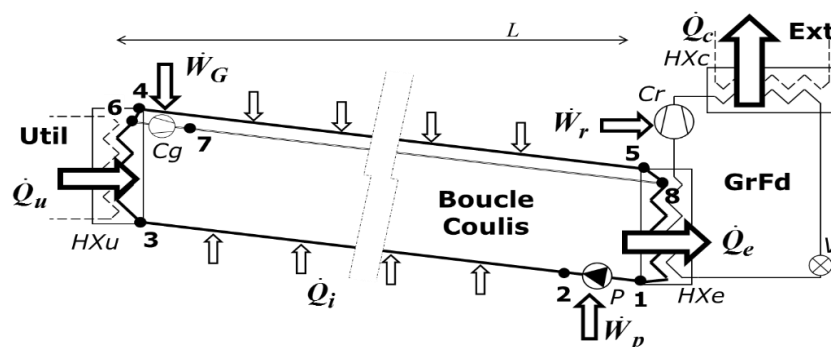


Figure 1 : Réfrigération secondaire par boucle de coulis entre groupe froid (GrFd) et utilisateur (Util).

partout ($Re=4000$ pour les fluides rhéofluidifiants), sauf dans l'échangeur HXu où le coulis recevant de toute façon la chaleur de l'utilisateur peut toujours être fondu.

Le modèle est construit selon le principe suivant : une fois les fractions de cristaux maximale (X_1) et minimale ($X_5=0,05$) fixées le débit massique de coulis assure l'extraction du flux \dot{Q}_u à l'utilisateur. En fonction de ce débit, les tubes des échangeurs HXe et HXu sont dimensionnés, ce qui donne accès aux pertes de charge et aux paramètres de transferts thermiques. C'est en couplage avec ce dernier point que la cinétique est introduite, ce qui est décrit dans la section suivante. Dans les canalisations, le coulis n'est quasiment pas sollicité thermiquement et peut donc être considéré comme à l'équilibre. Toujours en fonction du débit de coulis, fixer un diamètre aux canalisations donne accès aux pertes de charge, et donc aux puissances de pompage, ainsi qu'aux dissipations thermiques le long de la boucle. En fait, la procédure doit être itérative puisque le flux \dot{Q}_u est corrélé à la différence (X_3-X_4), et non à (X_1-X_5), ce qui nécessite la connaissance des dissipations le long de la boucle. Une fois le calcul convergé, le flux \dot{Q}_e échangé à HXe et la température d'évaporation sont connus. Un autre calcul itératif ajuste la puissance \dot{W}_r du compresseur, la température de condensation et le flux échangé \dot{Q}_c à travers la surface finalement allouée au condenseur. Cette procédure est répétée en variant le diamètre D des canalisations de la boucle. Les configurations conservées sont celles pour lesquelles ... 1/ le Reynolds reste partout supérieur à 4000 ; 2/ la perte de charge totale (boucle + échangeurs) reste inférieure à 2 bars, si possible à 1 bar (afin d'éviter un circuit secondaire sous pression) ; et 3/ la puissance de pompage $\dot{W}_p + \dot{W}_G$ est inférieure à 1% de la puissance \dot{Q}_u extraite à l'utilisateur. En fait, les deux dernières conditions s'avèrent souvent satisfaites par le choix de la fraction X_1 qui minimise la puissance électrique totale $\dot{W}_p + \dot{W}_G + \dot{W}_r$, ce qui est le critère principal d'optimisation du procédé.

3. Modélisation des échangeurs de chaleur avec cinétique d'hydratation

La cinétique des processus de formation ou fusion des hydrates est une question vaste, encore très ouverte, et active dans ses applications. Elle soulève des problèmes fondamentaux, que ce soit en l'absence d'additifs ou en leur présence, que ces additifs soient destinés à favoriser (réfrigération secondaire) ou à empêcher (industrie pétrolière) la formation des hydrates. Cette étude-ci s'intéresse juste à l'influence des cinétiques sur les performances des procédés de réfrigération secondaire, avec l'intention d'en déduire des règles simples permettant d'évaluer dans quelle mesure cette influence sera prépondérante ou non. En outre, il ne s'agit pas ici de représenter la surfusion, phénomène qui fait que les premiers cristaux ne se forment que lorsque la solution liquide atteint une température nettement inférieure à la température de changement de phase. Dans notre cas, il y a toujours un minimum de cristaux dans le coulis ($X_5 > 0$), ce qui permet d'éviter la surfusion. Cependant, le taux de formation de cristaux dépend bien d'un écart à l'équilibre. De façon très générale, la cinétique est représentée par une constante de temps τ reliant le taux d'avancement à l'écart entre l'état actuel et celui qui serait atteint si le système évoluait vers l'équilibre en étant isolé : $\dot{X} = (X^e - X) / \tau$. Cette constante de temps est ici prise invariable, *i.e.* indépendante de l'état du système ($T, P, X \dots$), mais les équations seraient inchangées si τ dépendait de cet état. En toute rigueur, l'écart à l'équilibre est quantifié par une différence de potentiel chimique, mais la linéarisation par rapport à la différence de température permet le couplage avec les transferts de chaleur. Ceci conduit à la relation suivante :

$$\dot{X} = (T - T^e) / (\beta\tau) \quad (1)$$

Le paramètre $\beta = (\partial T^e / \partial X)_m$ est obtenu en combinant 1/ la relation entre température de cristallisation T^e et concentration en additif (Monopropylène glycol MPG, ou bien Bromure de Tetra-n-ButylPhosphonium TBPB) dans la solution liquide (cette relation est décrite en Figure 2) et 2/ la dérivée de la fraction massique X par rapport à cette concentration (à masse totale constante) obtenue par simple bilan de masse. Dans un échangeur où le débit \dot{m} de coulis circule dans la direction Y en échangeant avec un fluide source de chaleur à la température notée T_s ($= T_e$, ou bien $= T_{air}$), le bilan de chaleur en stationnaire s'écrit :

$$\dot{m} \left(\Delta H \frac{dX}{dY} + \overline{c_p} \frac{dT}{dY} \right) = h\Pi(T_s - T) \quad (2)$$

Remplacer dX / dY par $(T - T^e) / (\beta\tau u)$ (cf. (1)) permet d'éliminer la variable X de (2). Dans une section d'échangeur où T et X sont connues à l'entrée (indice in), où les divers paramètres thermophysiques peuvent être considérés comme uniformes, et où la variation de la température d'équilibre le long de l'échange peut être linéarisée sous la forme : $T^e = T_{in}^e + \gamma(X - X_{in})$, le système trouve une solution sous la forme :

$$X = \Gamma + \Lambda Y + \sum_{1,2} E_k e^{-\mu_k Y} \quad (3)$$

$$\text{et } T = T_{in}^e + \gamma \left(\Gamma + \Lambda Y + \sum_{1,2} E_k e^{-\mu_k Y} - X_{in} \right) + (\beta\tau u) \left(\Lambda - \sum_{1,2} \mu_k E_k e^{-\mu_k Y} \right) \quad (4)$$

Remplacer X et T par ces expressions dans (2) conduit aux conditions suivantes :

$$\dot{m} (\Delta H + \overline{c_p} \gamma) \Lambda = h\Pi \left[T_s - T_{in}^e - \gamma(\Gamma - X_{in}) - (\beta\tau u) \Lambda \right] \quad (5)$$

$$\gamma \Lambda = 0 \quad (6)$$

$$\dot{m} \overline{c_p} (\beta\tau u) \mu^2 - \mu \left[\dot{m} (\Delta H + \overline{c_p} \gamma) + (\beta\tau u) h\Pi \right] + \gamma h\Pi = 0 \quad (7)$$

$$\Gamma + \sum_{1,2} E_k = X_{in} \quad (8)$$

$$\text{et } \Lambda - \sum_{1,2} \mu_k E_k = (T_{in} - T_{in}^e) / (\beta\tau u) \quad (9)$$

qui permettent de déterminer les six inconnues Γ , Λ , E_1 , E_2 , μ_1 et μ_2 . Affecter à Y dans (3) et (4) la valeur L_j de la longueur de l'élément j d'échangeur considéré donne les valeurs de X et T à l'entrée de l'élément suivant, ou bien à la sortie de l'échangeur. Dans ce dernier cas, il est ensuite supposé que le coulis rejoint son état d'équilibre en adiabatique dans la canalisation, le coulis atteint donc l'échangeur opposé en étant à l'équilibre.

4. Résultats et discussion, d'abord avec cinétique très rapide

Les performances des échangeurs de chaleur, indépendantes du dimensionnement de la boucle, s'avèrent très importantes pour les performances globales du procédé, surtout pour l'échangeur HXe où les cristaux sont formés. Deux tendances contradictoires, illustrées sur la

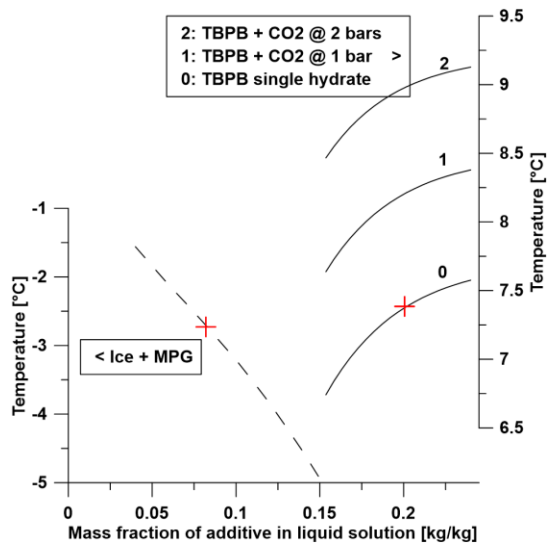


Figure 2 : Température de cristallisation de ...
1/ la glace dans une solution de MPG (courbe
discontinue) ; 2/ l'hydrate simple de TBPB ou
mixte de TBPB+CO2 (courbes 0, 1 et 2), en fon-
ction de la concentration d'additif dans la solution.

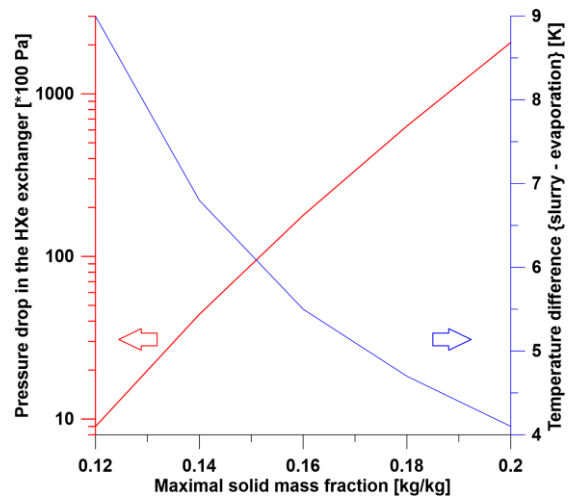


Figure 3 : Perte de charge et différence de
température entre coulis et réfrigérant dans
l'échangeur/évaporateur HXe en fonction de
la fraction massique de cristaux atteinte en
sortie de cet échangeur.

Figure 3, y sont à l'œuvre : lorsque cet échangeur produit du coulis fortement chargé en cristaux (X_1 fort), le débit de coulis est diminué (pour maintenir \dot{Q}_u constant) mais la viscosité du coulis augmente. Ces deux effets obligent à choisir des petits diamètres de tube afin de maintenir le Reynolds à une valeur assurant la turbulence. La surface d'échange totale étant fixée, la longueur de l'échangeur s'en retrouve donc augmentée. Il en résulte une croissance quasi exponentielle de la perte de charge, passant de valeurs négligeables (900 Pa) à des valeurs considérées comme trop importantes pour cet appareil seul (2 bars). Parallèlement, le Reynolds étant maintenu, lui, au même ordre de grandeur, et le Nusselt n'étant donc pas très modifié, la diminution du diamètre des tubes augmente sensiblement le coefficient d'échange. Ceci se traduit par une nette diminution de la différence de température dans cet échangeur HXe. Ce dernier point n'a pas de conséquence sur les performances de la boucle secondaire en elle-même, mais s'avère primordial pour l'optimisation énergétique du procédé global [16].

La Figure 4, obtenue pour $\tau = 0,5$ s (cinétique très rapide), montre les caractéristiques d'écoulement dans la boucle (vitesse, Reynolds) et les performances énergétiques pour des valeurs de X_1 variant de 0,12 à 0,20, et diverses valeurs du diamètre de canalisation de la boucle 123451. Si l'analyse s'arrêtait aux dissipations de la boucle seule, la configuration optimale serait celle montrée par le point A : puissance de pompage et pertes de charge minimales, Reynolds largement turbulent, et vitesse évitant le dépôt des particules. La valeur optimale de la fraction massique X_1 serait de 0,12, voire moins. L'analyse globale du procédé, visant à minimiser la puissance mécanique totale consommée, aboutit à un optimum bien différent, celui montré par le point B : vitesse et Reynolds suffisants pour éviter le dépôt, pertes de charge et puissance de pompage acceptables même si non-minimales (resp. 1 bar et 60 W pour transmettre un flux thermique de 20 kW), et puissance mécanique totale de 5,7 kW (au lieu de 6,3 pour le point A, soit une différence de 10 %). La puissance mécanique du compresseur du Groupe Froid doit donc être prise en compte, car elle est de loin la part majeure de la puissance totale consommée. Or elle dépend directement de la température d'évaporation. En permettant d'élever cette température (cf. section précédente) l'augmentation de X_1 améliore les performances globales, jusqu'à ce que la hausse de la puissance de pompage devienne plus

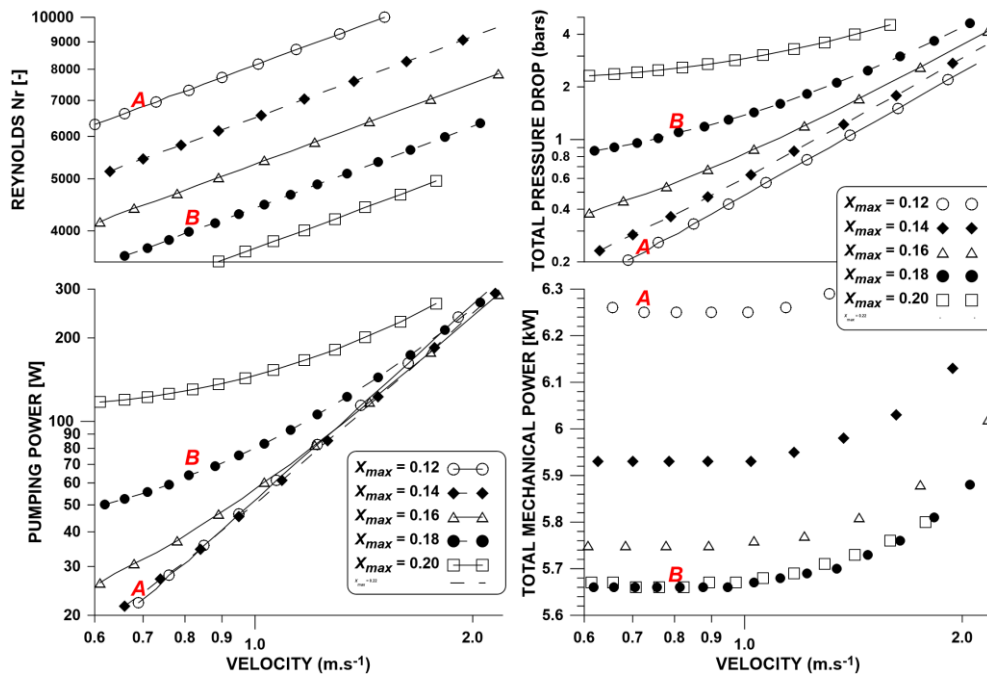


Figure 4 : Performances du procédé (Nombre de Reynolds dans la boucle, perte de charge totale de la boucle, puissance de pompage, puis puissance mécanique totale) en fonction de la vitesse du coulis dans la boucle lorsque le maximum de fraction massique de cristaux varie de 0,12 à 0,20.

importante que le gain sur la puissance du compresseur. Ce développement montre l'importance d'une analyse globale telle que développée ici.

5. Effets de la cinétique et analyse exergetique

Pour une configuration donnée (20 kW de froid transmis à l'utilisateur distant de 50 m à fins de climatisation à 25°C avec une température extérieure de 40°C, avec 6 m² de surface d'échange à l'évaporateur et 23 m² pour le condenseur plus la batterie de climatisation), la constante de temps τ a été variée de 0,5 à 1000 secondes, les résultats montrés ici concernent les coulis ... 1/ de glace dans une solution de MPG à 8% (noté 'WG008') ; et 2/ d'hydrate de TBPB dans une solution initialement à 20 % (noté 'TB020'). La température de cristallisation commençante du premier coulis se situe autour de -3°C, et celle du second autour de +7°C. Les diamètres des tubes des échangeurs et des canalisations de la boucle proprement dite sont adaptés pour chaque coulis, afin de satisfaire correctement les contraintes sur le Reynolds, en particulier là où la fraction de cristaux est forte, sur la perte de charge totale et sur la puissance de pompage. Pour chaque valeur de τ , l'optimum est déterminé comme décrit en section 4.

Les bilans d'exergie sont présentés en Figure 5 sous forme dimensionnée. L'exergie produite $\dot{Q}_u \cdot (1 - T_0 / T_u)$ est la même pour tous les cas (≈ 1 kW), et l'exergie fournie s'avère bien égale à la puissance mécanique totale consommée $\dot{W}_p + \dot{W}_G + \dot{W}_r$. Le coulis d'hydrate de TBPB permet une meilleure performance (4,7 kW contre 5,7) : la température de fusion plus haute pour le TBPB élève la température d'évaporation, et donc le COP du groupe froid, mais, dans le bilan d'exergie, elle se traduit par une plus faible perte d'exergie à l'échangeur HXu [16].

Cette figure 5 montre aussi que l'influence de la cinétique sur les performances globales ne se fait quasiment pas sentir pour des constantes de temps τ inférieures à 200 s, alors que le temps de séjour du coulis dans les échangeurs HXe est de l'ordre de la minute. En outre, à τ donnée, l'effet est plus faible pour le TBPB. La constante de temps ne rend donc pas compte

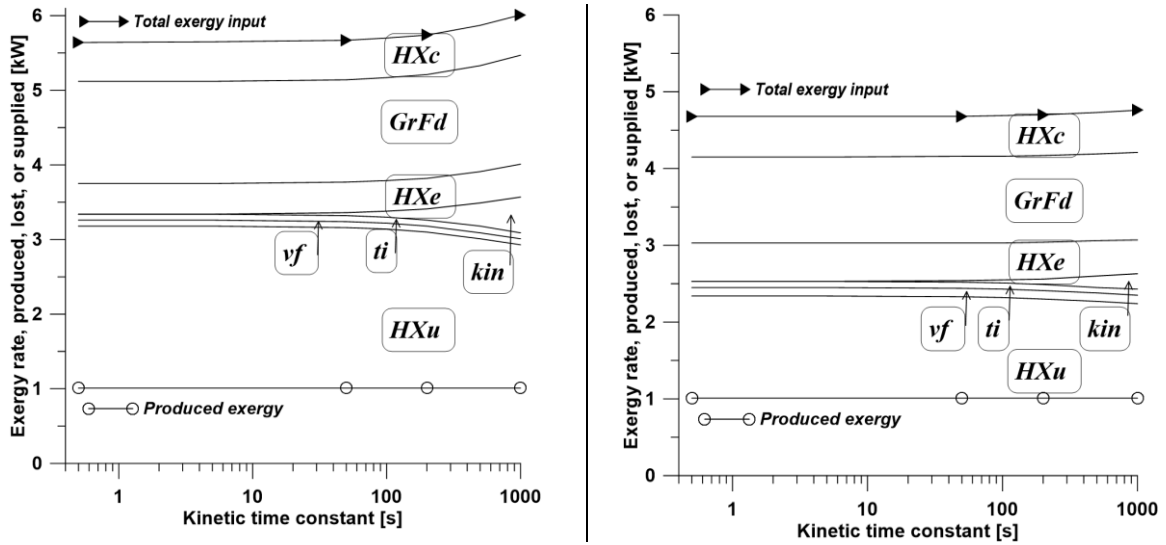


Figure 5 : Influence de la constante de temps de cinétique de cristallisation sur les performances du système avec les coulis de glace (gauche) ou d'hydrate de TBPB (droite). L'exergie totale fournie (►) égale l'exergie produite (○) plus toutes les pertes d'exergie : dans l'échangeur Utilisateur HXu, dans les canalisations par friction visqueuse (vf) et à travers l'isolant thermique (ti), par effet de la cinétique (kin), dans l'évaporateur HXe, le cycle frigorifique (GrFd), et dans le Condenseur HXc.

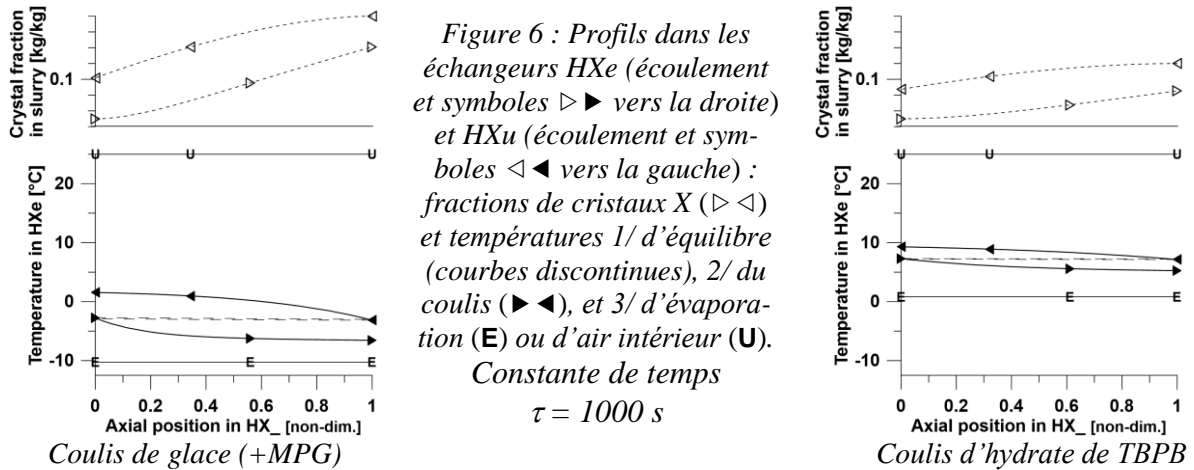


Figure 6 : Profils dans les échangeurs HXe (écoulement et symboles ▷ ► vers la droite) et HXu (écoulement et symboles ◁ ◀ vers la gauche) : fractions de cristaux X (▷ ◁) et températures 1/ d'équilibre (courbes discontinues), 2/ du coulis (► ◀), et 3/ d'évaporation (E) ou d'air intérieur (U).

Constante de temps $\tau = 1000 \text{ s}$

Coulis de glace (+MPG)

Coulis d'hydrate de TBPB

seule de l'effet de la cinétique sur les performances. Une nouvelle perte d'exergie apparaît (notée 'kin' en Figure 5), mais en parallèle la perte d'exergie à l'échangeur HXu diminue. L'explication vient des profils de température, montrés en

Figure 6 pour $\tau = 1000 \text{ s}$. La fonte, incomplète, des cristaux dans HXu se fait aussi à une température de coulis nettement supérieure à la température d'équilibre (d'où la réduction de la perte d'exergie HXu), ET avec une cristallisation dans HXe à température nettement inférieure. C'est ce dernier écart de température qui cause la baisse de la température d'évaporation et finalement la perte de performance. L'écart de température $T - T^e$ étant proportionnel à $\beta\tau\dot{X}$ (cf. eq. (1)), l'intervention de β explique pourquoi l'effet est moins important pour le coulis d'hydrate de TBPB. Une analyse dimensionnelle plus systématique est en cours.

6. Conclusion

L'analyse de la réfrigération secondaire par coulis d'hydrates montre que, pour une application donnée, la performance énergétique dépend en tout premier lieu de la température

de fusion de l'hydrate. Elle montre aussi que la cinétique de formation / fusion des cristaux affecte la performance via la baisse de la température de cristallisation des hydrates, et donc de la température d'évaporation. C'est dans la mesure où ces variations de température augmentent la perte d'exergie totale que la cinétique peut diminuer l'efficacité énergétique du procédé. L'effet peut donc rester négligeable, même pour des cinétiques relativement lentes.

Remerciements

Ce travail est financé par l'ANR (Crisalhyd ANR-14-CE05-0045), et par le LASIPS (Coolhyd).

Références

- [1] P. Zhang et Z. W. Ma, An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems, *Renew Sust Energ Rev*, 16-7 (2012), 5021-5058.
- [2] A. Mota-Babiloni, J. Navarro-Esbri, A. Barragan-Cervera, F. Moles, B. Peris et G. Verdu, Commercial refrigeration - An overview of current status, *Int J Refrig*, 57 (2015), 186-196.
- [3] J. Oignet, A. Delahaye, J. P. Torre, C. Dicharry, H. M. Hoarng, P. Clain, V. Osswald, Z. Youssef et L. Fournaison, Rheological study of CO₂ hydrate slurry in the presence of Sodium Dodecyl Sulfate in a secondary refrigeration loop, *Chemical Engineering Science*, 158 (2017), 294-303.
- [4] Z. B. Wang, F. X. Li, T. T. Fan, W. Xiong et B. Yang, Research on the Application of Gas Hydrate in Cool Storage Air Conditioning In: Y. Sun and J. Pei (eds) *9th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning (Procedia Engineering)* Elsevier Science Bv, Amsterdam, pp 1118-1125 (2015)
- [5] D. Cowan, J. Gartshore, I. Chaer, C. Francis et G. Maidment, REAL Zero – Reducing refrigerant emissions & leakage - feedback from the IOR Project Proc Inst R 2009-10 IOR The Institute Of Refrigeration, pp 16 DOI (2010)
- [6] I. Bellas et S. A. Tassou, Present and future applications of ice slurries, *Int J Refrig*, 28-1 (2005), 115-121.
- [7] H. X. Zhou, C. Vasilescu et C. I. Ferreira, Heat transfer and flow characteristics during the formation of TBAB hydrate slurry in a coil heat exchanger, *Int J Refrig*, 64 (2016), 130-142.
- [8] S. Jerbi, A. Delahaye, J. Oignet, L. Fournaison et P. Haberschill, Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop, *Int J Refrig*, 36-4 (2013), 1294-1301.
- [9] P. Zhang, Z. Ma et D. Nie, Experimental Investigation of Flow and Heat Transfer Characteristics in the Generation of Clathrate Hydrate Slurry, *Heat Transf Eng*, 35-6-8 (2014), 693-702.
- [10] W. G. Liu, S. R. Wang, M. J. Yang, Y. C. Song, S. L. Wang et J. F. Zhao, Investigation of the induction time for THF hydrate formation in porous media, *J Nat Gas Sci Eng*, 24 (2015), 357-364.
- [11] Z. M. Aman, M. Akhflash, M. L. Johns et E. F. May, Methane Hydrate Bed Formation in a Visual Autoclave: Cold Restart and Reynolds Number Dependence, *J. Chem. and Engng. Data*, 60-2 (2015), 409-417.
- [12] B. Mahmoudi, P. Naeiji et F. Varaminian, Study of tetra-n-butylammonium bromide and tetrahydrofuran hydrate formation kinetics as a cold storage material for air conditioning system, *J Mol Liq*, 214 (2016), 96-100.
- [13] H. Zhou, I. E. E. de Sera et C. A. I. Ferreira, Modelling and experimental validation of a fluidized bed based CO₂ hydrate cold storage system, *Applied Energy*, 158 (2015), 433-445.
- [14] V. Sharma, B. Fricke et P. Bansal, Comparative analysis of various CO₂ configurations in supermarket refrigeration systems, *Int J Refrig*, 46 (2014), 86-99.
- [15] Z. Youssef, A. Delahaye, L. Huang, F. Trinquet, L. Fournaison, C. Pollerberg et C. Doetsch, State of the art on phase change material slurries, *Energy Conv Manag*, 65 (2013), 120-132.
- [16] M. Pons, H.-M. Hoang, A. Delahaye et L. Fournaison, Thermodynamic analysis of secondary refrigeration loops: effects of slurry type and flow conditions, *ECOS2015: 28th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems* (Pau, France, June 30 - July 3, 2015), 51633.pdf.