

Simulation thermodynamique d'une boucle de réfrigération secondaire : effets de la nature du coulis et du taux de cristallisation.

Hong-Minh HOANG¹, Anthony DELAHAYE¹, Laurence FOURNAISON¹, Jérémy OIGNET¹, Camille DE ROMÉMONT², et Michel PONS^{3*}

¹IRSTEA, GPAN- Enerfri

1, Rue Pierre-Gilles de Gennes, CS 10030 – 92261 Antony Cedex

²École des Ponts ParisTech

Cité Descartes, Champs-sur-Marne - 77455 Marne- la- Vallée cedex 2

³LIMSI-CNRS, UPR3251

Rue J. von Neumann, bât 508, campus – 91403 Orsay Cedex

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

Résumé - La réfrigération secondaire (distribution de froid dans de grandes installations via une boucle où circule un fluide neutre pour l'environnement) apporte une réponse durable aux contraintes toujours plus restrictives que les régulations imposent aux systèmes frigorifiques afin de réduire leur impact environnemental négatif (actuellement : 8% de toutes les émissions de gaz à effet de serre et 15 % de la consommation électrique globale).

A priori, un fluide diphasique (typiquement un coulis : solution aqueuse transportant des cristaux de glace ou bien d'hydrates) mettant en jeu un changement d'état procure une densité énergétique importante sur un écart de température très réduit. Comparés aux coulis eau-glycolée+glace, connus depuis longtemps, les coulis d'hydrates sont des matériaux innovants, d'abord par leurs températures de fusion, supérieures à 0°C, ensuite par le degré de liberté supplémentaire. En effet, la température de fusion peut être modifiée, éventuellement en changeant la composition de la solution, surtout en changeant la pression du CO₂ dans le cas d'hydrates (éventuellement mixtes) de CO₂.

Dans le but d'étudier l'intérêt des hydrates dans les boucles de réfrigération secondaire, un modèle de boucle a été construit. Si la boucle est réduite à l'essentiel (une production de froid, 50 m de canalisation et l'utilisation de 30 kW pour climatiser un local à 25°C alors que la température extérieure est de 40°C), elle est en revanche insérée dans un système thermodynamiquement cohérent qui inclut le groupe froid et les auxiliaires de pompage liés à la boucle secondaire. Un des critères de performance est donc la consommation électrique totale, groupe froid + auxiliaires.

Pour chaque coulis étudié (eau glycolée + glace, hydrate de CO₂, hydrate de bromure de tetra-n-butylphosphonium (TBPB), et hydrates mixtes CO₂+TBPB) l'influence du taux maximal de cristallisation opératoire est étudiée, menant à des résultats partiellement contre-intuitifs pour l'usage de fluides diphasiques. Le cas échéant, les conséquences de l'utilisation du gaz CO₂ sont explicitées. L'étude débouche alors sur l'influence de la nature du coulis sur le dimensionnement et sur la consommation totale. La température de fusion du coulis impose quasiment la température d'évaporation du groupe froid et donc son COP et la puissance électrique consommée, à condition que le dimensionnement de la boucle soit bien adapté.

Nomenclature (grandeurs autres que les notations usuelles)

<i>COP</i>	Coefficient Of Performance -		
<i>D</i>	diamètre de canalisation de la boucle, <i>m</i>	<i>Indices et exposants</i>	
ΔH	enthalpie de fusion de l'hydrate, $J.kg^{-1}$	<i>c</i>	condensation
<i>L</i>	longueur de la demi-boucle, <i>m</i>	<i>C</i>	compresseur
<i>R</i>	résistance thermique d'échangeur, $K.kW^{-1}$	<i>e</i>	évaporation
\dot{Q}	flux de chaleur, <i>W</i>	<i>E</i>	extérieur
<i>u</i>	vitesse, $m.s^{-1}$	<i>g</i>	gaz impliqué dans l'hydrate
\dot{W}	puissance mécanique, <i>W</i>	<i>I</i>	intérieur
<i>x</i>	taux massique d'additif dans la solution	<i>P</i>	pompe de circulation du coulis
<i>X</i>	taux massique de cristaux dans le coulis	<i>r</i>	réfrigérant
<i>Y</i>	taux massique dans les cristaux	<i>s</i>	coulis
<i>Symboles grecs</i>		<i>tt</i>	total
η_{Cr}	Rendement isentropique compression, -	<i>w</i>	eau

1. Introduction

Dans les pays industrialisés, la réfrigération contribue pour 15 % à la consommation électrique globale et pour 8 % aux émissions totales de gaz à effet de serre. Des régulations de plus en plus strictes visent à réduire ces deux impacts négatifs, en particulier en diminuant les fuites vers l'atmosphère de fluide frigorigène, soit en réduisant la taille du circuit frigorigène. Or, dans les grands équipements (hôpitaux, hypermarchés) les besoins en froid sont très distribués et localisés à plusieurs dizaines de mètres du local technique où le froid est produit. La réfrigération secondaire, en insérant une boucle de transport entre la production de froid et son utilisation, permet de centraliser la production et de distribuer le froid aux utilisateurs distribués avec un fluide, dit *secondaire*, sans risque pour l'environnement [1].

Utiliser un coulis (suspension de cristaux de « glace » dans une solution aqueuse) comme fluide secondaire permet de tirer efficacement parti de la chaleur latente de fusion [2]. Les hydrates forment toute une famille de cristaux où les molécules H₂O s'organisent en cage autour d'une ou plusieurs molécules hôtes, et dont la chaleur latente de fusion est proche de celle de la glace. Leur température de fusion peut se situer bien au-dessus de 0°C et quand un gaz (CO₂, CH₄, ...) est impliqué dans le processus elle dépend de la pression de ce gaz. La présence de trois phases (solide, liquide et gazeuse), leur couplage aux transferts de chaleur pour la cristallisation ou la fusion, et l'influence de la pression du gaz (qui constitue un degré de liberté supplémentaire), sont autant d'aspects inédits apportés par ces nouveaux coulis. Nous nous intéressons aux coulis d'hydrates impliquant le CO₂, et la recherche sur ces coulis est encore en phase de développement, que ce soit pour les mesures calorimétriques (température et chaleur de fusion) [3], ou pour les mesures de propriétés thermophysiques (conductivité, viscosité, transferts thermiques aux parois) [4-6]. La mise en œuvre dans des boucles de réfrigération reste encore une activité de laboratoire, principalement démonstrative quant à la faisabilité du processus. Or les conséquences des nouveaux aspects cités plus haut peuvent être décisives quant à l'intérêt des nouveaux hydrates pour la réfrigération secondaire. Ce travail-ci est donc un premier pas dans l'investigation et dans la quantification énergétique des aspects spécifiques de l'usage des coulis, coulis d'hydrates en particulier. Le sujet est quasiment absent de la littérature ; apparemment seuls Leiper *et al.* ont étudié l'effet du mode de production de la glace sur l'efficacité énergétique d'une boucle de coulis de glace [7]. Dans le même état d'esprit, notre but est de comparer plusieurs types de coulis, depuis les coulis de glace + eau glycolée jusqu'aux nouveaux coulis d'hydrate mixte CO₂ + TBPB

(bromure de tetra-n-butylphosphonium). Aussi nous avons réduit la boucle de réfrigération secondaire à l'essentiel ultime, et fixé un cas d'école d'utilisation. L'étude énergétique permet de mettre en évidence distinctement les influences de la température de fusion et de la chaleur latente de fusion des cristaux, avec certains résultats relativement contre-intuitifs.

2. Boucle de réfrigération secondaire modélisée

Pour cette toute première approche, nous avons considéré un fonctionnement stationnaire, hypothèse simple qui permettra d'identifier les paramètres les plus importants. La configuration de base simulée est représentée en Figure 1.

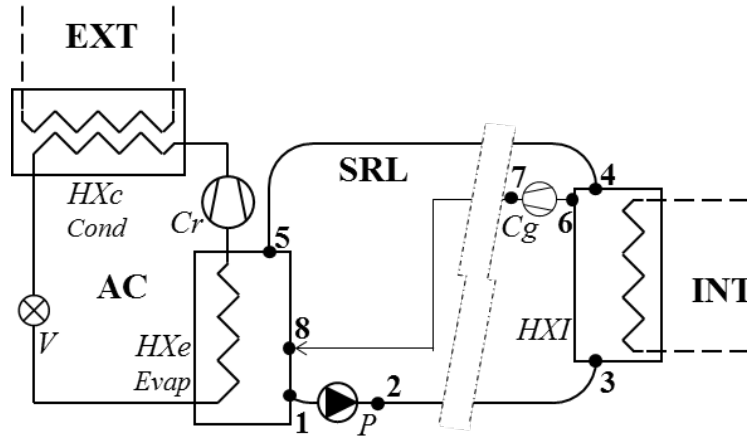


Figure 1 : Configuration de base simulée. La boucle de réfrigération secondaire SRL (123451) transfère la chaleur de l'espace intérieur climatisé distant INT à l'unité centrale de climatisation AC, laquelle rejette sa chaleur à l'air extérieur EXT. Évaporation du réfrigérant du climatiseur dans HXe, compression dans Cr, condensation dans HXC, détente dans V. La pompe P fait circuler le coulis dans la boucle SRL. Le cas échéant, le gaz libéré par la fusion des cristaux dans l'échangeur HXI est recomprimé (par Cg) pour pouvoir reformer des cristaux dans l'échangeur HXe (ligne 678).

Notre approche consiste à dimensionner raisonnablement la boucle de réfrigération secondaire, puis à évaluer la consommation énergétique de l'ensemble ainsi obtenu. En effet, la notion d'efficacité énergétique ne peut faire sens qu'en considérant l'ensemble du procédé (et non la boucle isolément) : de l'énergie mécanique est consommée pour transférer de la chaleur depuis la source INT à basse température jusqu'à la source EXT à haute température. Les paramètres suivants sont fixés pour tous les cas envisagés : la puissance de climatisation \dot{Q}_I (30 kW), les températures intérieures et extérieures (respectivement 25 et 40°C), la distance L entre les échangeurs HXI et HXe (50 m), les caractéristiques d'échange thermique (produit Surface par Coefficient d'échange) aux trois échangeurs conduisant aux résistances thermiques suivantes : 0,33, 0,33, et 0,29 $K.kW^{-1}$ respectivement pour HXI, HXe, et HXC, et le rendement isentropique du compresseur Cr, $\eta_{Cr}=0,8$. Le premier principe donne les relations (1) et (2), et l'équation (3) donne la grandeur qui quantifie l'efficacité énergétique du procédé, c.à.d. la consommation totale d'énergie mécanique \dot{W}_{tt} , somme des puissances du compresseur Cr, de la pompe de circulation P, et le cas échéant du compresseur Cg.

$$\dot{Q}_e = \dot{Q}_I + \dot{W}_P + \dot{W}_{Cg} \quad (1)$$

$$\dot{Q}_c = \dot{Q}_e + \dot{W}_{Cr} = \dot{Q}_e(1 + 1 / COP) \quad (2)$$

$$\dot{W}_{tt} = \dot{W}_{Cr} + \dot{W}_P + \dot{W}_{Cg} = \dot{Q}_I / COP + (\dot{W}_P + \dot{W}_{Cg})(1 + 1 / COP) \quad (3)$$

Le COP du cycle frigorifique dépend des températures du réfrigérant à l'évaporation et à la condensation. Les puissances \dot{W}_P et \dot{W}_{Cg} dépendent des conditions d'écoulement du coulis et du gaz dans leurs canalisations respectives, vitesses, coefficients de friction, débits volumiques et pertes de charge. En cas d'implication d'un gaz (ici le CO₂) dans les cristaux d'hydrate, il est supposé que le gaz extrait du coulis lors de la fusion dans HXI est ramené séparément vers l'échangeur HXe ; le débit massique $\dot{m}_6 = \dot{m}_{s3} - \dot{m}_{s4}$ est donc formé exclusivement de ce gaz.

3. Conditions d'écoulement du coulis

Le cadre décrit ci-dessus laisse un certain nombre de degrés de liberté dans le choix des conditions opératoires. Parmi eux et contrairement à d'autres études, la valeur du $\Delta X = X_3 - X_4$ subi par le coulis lors de la fusion dans l'échangeur HXI n'est pas fixée *a priori* (X_i est la masse de cristaux par unité de masse de coulis au point i de la boucle SRL). Par ailleurs, il est préférable que le coulis revenant vers l'unité centrale AC contienne toujours une quantité X_4 faible mais non-nulle de cristaux. En effet, ces cristaux résiduels forment des germes de nucléation dont la présence facilite, et surtout accélère nettement le processus de cristallisation dans l'échangeur HXe [8]. Nous avons fixé cette valeur minimale à 0,02. Une fois X_3 fixé, les deux débits massiques de coulis se déduisent facilement des bilans de masse de gaz et d'énergie pour la fusion :

$$\dot{m}_{s3} - \dot{m}_{s4} = Y_g (\dot{m}_{s3} X_3 - \dot{m}_{s4} X_4) \quad (4)$$

$$\dot{m}_{s3} X_3 - \dot{m}_{s4} X_4 = \dot{Q}_I / \Delta H \quad (5)$$

Le choix du diamètre des canalisations de la boucle SRL est un autre degré de liberté. Dans cette étude, ce diamètre s'avère être de quelques centimètres. On peut donc considérer que la valeur exacte de ce diamètre ne modifie pas le coût d'investissement total. Une fois ce diamètre D fixé, la vitesse du coulis dans ces canalisations est $u = 4\dot{m}_s / (\rho_s \pi D^2)$. Le Reynolds de l'écoulement $Re = \rho_s u D / \mu_s$ est calculé avec la viscosité apparente du coulis déterminée par des modèles rhéologiques pseudo-plastiques [5, 6]. Le coefficient de friction f est calculé classiquement [$f = 16Re^{-1}$ en laminaire, $f = 0.079Re^{-1/4}$ en turbulent, avec une transition pour $2000 < Re < 4000$]. La perte charge subie par le fluide est alors : $-dp / dx = 2f \rho_s u^2 / D$. La viscosité du coulis dépend du taux de cristaux X ; ce calcul est donc fait pour chaque partie de la canalisation. La sommation donne la perte de charge totale subie par le fluide dans toute la boucle SRL ΔP_{tt} . La puissance mécanique de la pompe P s'en déduit facilement : $\dot{W}_P = \dot{m}_s \Delta P_{tt} / \rho_s$. Par ailleurs, ce développement permet de quantifier deux caractéristiques importantes de la boucle : sa pression maximale (P_2) et la qualité de l'écoulement du coulis, laminaire ou turbulent, dans la branche 123 (où le taux X et le risque de dépôt sont les plus forts). En effet, puissance de pompage et qualité de l'écoulement conduisent à un compromis sur la vitesse du coulis. D'un côté, une trop forte vitesse de coulis augmenterait les pertes de charge, et donc la puissance de pompage, ce qui réduirait l'efficacité énergétique du procédé. De plus la perte de charge totale fixe directement la pression maximale de toute la canalisation. Dans la boucle SRL, la pression est minimale juste en amont de la pompe de circulation P, c.-à-d. dans l'échangeur HXe. Cette pression P_1 , au moins égale à la pression atmosphérique, dépend donc des conditions de génération des cristaux, surtout quand un gaz y est impliqué. La pression est alors maximale juste en aval de

la pompe P, et vaut : $P_2 = P_1 + \Delta P_{tt}$. Il vaut mieux que cette pression soit aussi faible que possible. D'un autre côté, une trop faible vitesse (en dessous de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ d'après [9]) permet la présence de particules suffisamment grosses (plus que $150 \mu\text{m}$) qui peuvent alors se déposer au fond de la canalisation, accumulation qui finit par boucher la canalisation.

Pour éviter ces deux écueils, nous avons donc fixé des conditions d'écoulement dites *bonnes* : une perte de charge totale ΔP_{tt} de l'ordre du bar, moins si possible ; une vitesse d'écoulement comprise autour de 1 m.s^{-1} ; un Reynolds légèrement turbulent (autour de 4000) ; et une puissance totale de pompage qui ne dépasse pas 100 W si possible.

Enfin, la perte de charge subie par le gaz dans sa canalisation de retour vers HXe ne peut être évaluée que grossièrement. Nous supposons que le gaz circule à la vitesse de 2 m.s^{-1} et qu'il doit vaincre une surpression de 0,25 bar afin de pouvoir être réinjecté. La même méthode que celle décrite ci-dessus (calcul du Reynolds, du coefficient de friction, de la perte de charge) mène à la puissance du compresseur Cg. Les résultats montrent que cette puissance est toujours très faible, ce qui réduit fortement l'influence des hypothèses ci-dessus.

4. Échangeurs de chaleur et cycle frigorifique de l'unité AC

Dans chacun des échangeurs HXI, HXe, et HXc, un fluide au moins subit un changement d'état : fusion des cristaux du coulis dans HXI, cristallisation dans HXe où d'ailleurs le réfrigérant de l'unité AC s'évapore, condensation de ce réfrigérant dans HXc. La relation entre écart de température moyen entre les deux fluides et la puissance échangée peut donc se réduire à $\overline{\Delta T} = R\dot{Q}$. Les valeurs des résistances R fixées pour cette étude assurent environ les mêmes ΔT à chacun des trois échangeurs, arbitrairement autour de 10 K. La répartition de l'investissement global entre ces trois échangeurs, à coût total constant, devra évidemment être optimisée, mais les technologies optimales pour la cristallisation étant mal connues, les outils manquent encore pour entamer cette étude. L'échangeur HXI est suffisamment dimensionné pour assurer l'échange de la charge \dot{Q}_I dans tous les cas étudiés ici. Les équations reliant flux échangé et écart de température aux deux autres échangeurs définissent les températures d'évaporation et de condensation du réfrigérant, T_e et T_c :

$$T_e = T_4 - R_e \dot{Q}_e \quad \text{et} \quad T_c = T_E + R_c \dot{Q}_c \quad (6)$$

À partir des températures d'évaporation et de condensation du réfrigérant données par les équations (6), le COP de Carnot du cycle frigorifique endoréversible, COP_0 , peut être défini. Comme la production d'entropie à la vanne de détente d'un cycle frigorifique est habituellement négligeable, la seule production d'entropie restant à analyser est celle due à la compression. Une simple algèbre conduit alors au COP du cycle irréversible : $\text{COP} = \eta_{Cr} \text{COP}_0$.

Toutes les équations mentionnées ou évoquées ci-dessus permettent de résoudre le problème pour un coulis donné. Nombre d'équations étant non-linéaires, en particulier pour l'équation d'état, la résolution est itérative, réalisée par un code « maison » écrit sous Matlab.

5. Coulis étudiés et données thermophysiques

Cette étude compare quatre coulis différents, depuis le coulis de glace dans une solution de mono-propylène-glycol jusqu'au coulis d'hydrate mixte $\text{CO}_2 + \text{TBPB}$, en passant par les coulis d'hydrate de CO_2 et de TBPB. La composition des cristaux n'étant pas la même que celle de

la solution (p.ex. 32,4 moles d'eau pour une mole de TBPB contre 75,5 dans la solution), le taux de glycol ou de TBPB dans la solution en présence d'hydrate, x , diffère du taux *initial* dans la solution sans cristaux, x_0 . En introduisant, Y_w et Y_g , masses d'eau et de CO₂ par unité de masse d'hydrate, les lois de conservation de masse conduisent à :

$$x = \frac{x_0(1 - XY_g) - X(1 - Y_w - Y_g)}{1 - X} \quad (7)$$

Dans ce cas, le changement de phase se réalise sur une petite gamme de température (T_1 et T_4 différent de quelques degrés). En présence de CO₂, la température de fusion dépend aussi de la pression de gaz, qui d'ailleurs est tout à fait comparable à celle dans les systèmes frigorifiques à détente directe. Nous avons choisi des valeurs de x_0 et de la pression de CO₂ telles que deux, voire trois coulis différents puissent avoir la même température de fusion, afin de bien discriminer les différents effets. Chaque coulis simulé est repéré par un code :

- WG008 : glace dans solution contenant 8% en masse de mono-propylène-glycol ($\Delta H = 333,6 \text{kJ.kg}^{-1}$).
- WG000 : glace dans eau pure, coulis irréaliste étudié à titre de comparaison pour sa température de fusion à 0°C ($\Delta H = 333,6 \text{kJ.kg}^{-1}$).
- CO120 : hydrate de CO₂ (eau pure) sous 12,0 bars de CO₂ ($\Delta H = 374 \text{kJ.kg}^{-1}$).
- CO303 : hydrate de CO₂ (eau pure) sous 30,3 bars de CO₂ ($\Delta H = 374 \text{kJ.kg}^{-1}$).
- TB020 : hydrate de TBPB dans solution à 20% en masse de TBPB ($\Delta H = 204 \text{kJ.kg}^{-1}$).
- Mx100 : hydrate mixte de TBPB+CO₂ dans solution à 16,1% en masse de TBPB et sous 1,00 bar de CO₂ ($\Delta H = 220 \text{kJ.kg}^{-1}$).
- Ma720 : hydrate mixte de TBPB+CO₂ dans solution à 20% en masse de TBPB et sous 7,20 bars de CO₂ ($\Delta H = 223,6 \text{kJ.kg}^{-1}$).

Les propriétés thermophysiques des trois hydrates étudiés ici proviennent de [5, 6, 10]. Tous les cas sont calculés avec un débit de coulis adapté pour que la puissance frigorifique \dot{Q}_f égale 30 kW. Vitesse u et diamètre D sont donc liés. La Figure 2 montre les résultats pour le coulis noté CO120. Qualitativement, tous les coulis donnent le même type de résultats.

Les fortes valeurs de X_3 (ici 0,30) réduisent le débit massique de coulis (la puissance \dot{Q}_f est donnée), mais la forte viscosité du coulis fait que l'écoulement ne peut être turbulent qu'avec des vitesses assez fortes (ici jusqu'à 2 m.s⁻¹), c.-à-d. des faibles diamètres (14 mm). De telles configurations conduisent à des pertes de charge et des puissances de pompage importantes comparées aux autres cas (ici 3 bars et 150 W respectivement).

À l'inverse, pour les faibles valeurs de X_3 (ici 0,11), la viscosité du coulis est partout faible et l'écoulement est facilement turbulent. Cependant, maintenir une *bonne* vitesse de circulation (1 m.s⁻¹) avec un débit de coulis important induit des pertes de charge et des puissances de pompage qui ne sont pas favorables (supérieures à 1 bar et 100 W resp.).

En revanche, pour une valeur intermédiaire de X_3 (ici 0,17), un compromis est possible qui permet à la fois une vitesse de coulis de l'ordre de 1 m.s⁻¹, un écoulement clairement turbulent, une perte de charge un peu inférieure à 1 bar, et une puissance de pompage plus faible que dans les deux autres cas : 60 W, soit seulement 0,2 % du flux thermique extrait.

En résumé, ce modèle, simple mais qui intègre dans une même analyse température de fusion, enthalpie de fusion et viscosité du coulis, parvient à démontrer que l'utilisation dans la boucle d'un coulis trop peu chargé en cristaux (X_3 autour de 0,1) n'est pas favorable, à cause

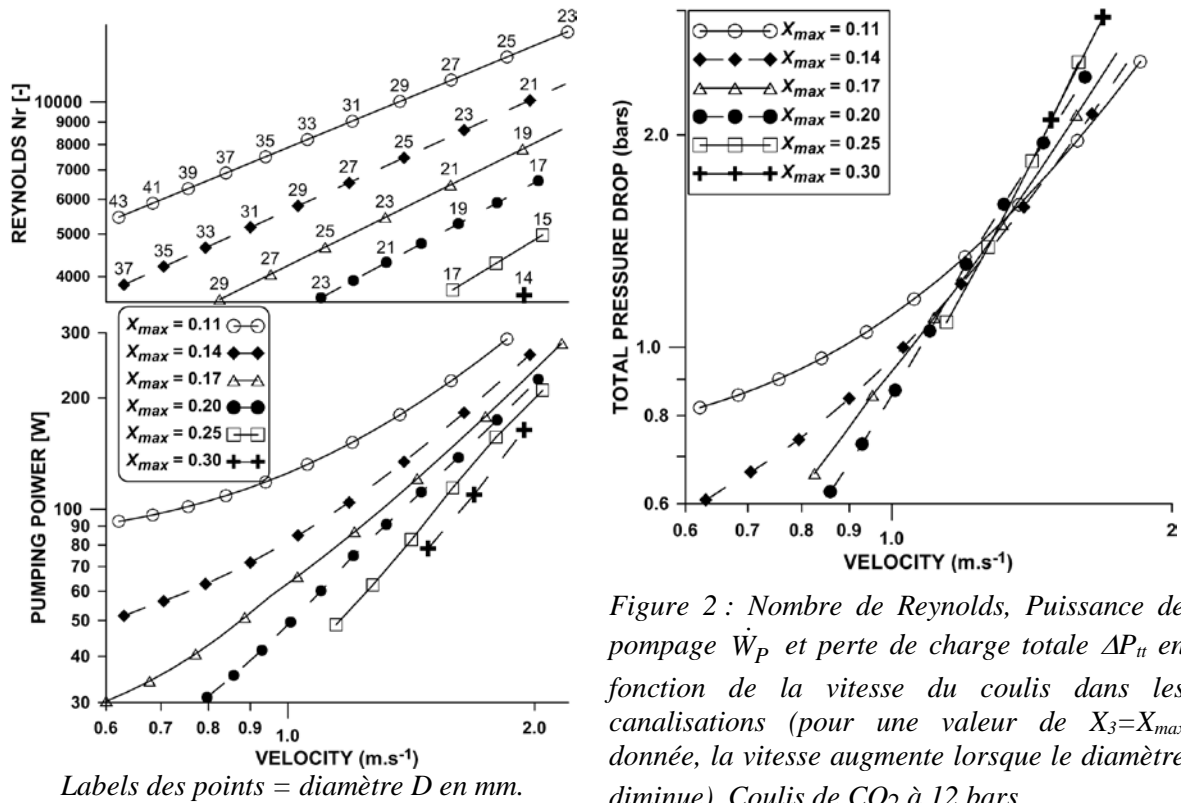


Figure 2 : Nombre de Reynolds, Puissance de pompage \dot{W}_P et perte de charge totale ΔP_{tt} en fonction de la vitesse du coulis dans les canalisations (pour une valeur de $X_3=X_{max}$ donnée, la vitesse augmente lorsque le diamètre diminue). Coulis de CO₂ à 12 bars.

du débit important qui est alors requis et de la forte perte de charge qui en résulte. Pour une même vitesse jugée *bonne*, un coulis plus chargé donnera une perte de charge plus faible. Ce premier résultat tend à démontrer l'intérêt de l'utilisation des hydrates pour la réfrigération secondaire. À l'opposé, l'utilisation d'un coulis trop chargé en cristaux ($X_3 > 0,25$) requière une énergie de pompage et une perte de charge importantes pour maintenir un écoulement turbulent malgré un débit réduit et une forte viscosité. Ce cas non plus n'est pas favorable. Ce dernier résultat, inédit à notre connaissance, est plutôt contre-intuitif.

La comparaison des sept coulis étudiés ici, Figure 3, montre que le facteur le plus important pour l'énergie mécanique consommée (principalement celle du compresseur Cr) est

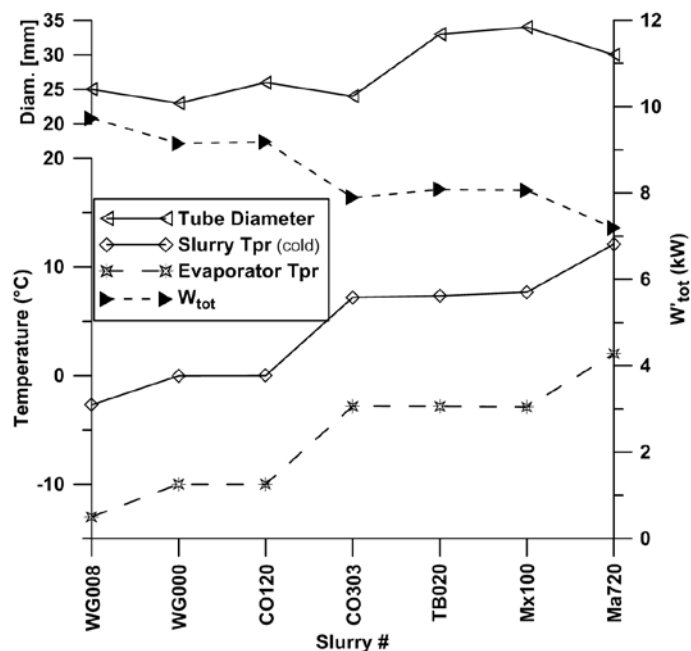


Figure 3 : Pour chaque coulis étudié : températures dans HXe (cristallisation \diamond et évaporation $*$), puissance mécanique totale \dot{W}_{tt} (\blacktriangleright) et diamètre retenu pour les canalisations (\triangleleft). C'est le choix du type de coulis qui fixe la température de cristallisation, et partant celle d'évaporation. Le COP du groupe froid en résulte, et donc la puissance mécanique totale consommée. En revanche, le diamètre des canalisations doit être adapté au coulis, à son débit volumique nécessaire et à sa viscosité.

bien la température de fusion de l'hydrate. Elle montre aussi que, s'il est bien adapté au coulis, le diamètre des canalisations n'a quasiment aucune influence sur la consommation énergétique totale. Il est à noter que l'évolution du diamètre *retenu* d'un coulis à l'autre suit en miroir celle de la chaleur latente de fusion des cristaux (valeurs données ci-dessus).

6. Conclusion

Cette analyse thermodynamique au premier ordre du procédé de réfrigération secondaire permet de tirer quelques conclusions qualitatives. Tout d'abord, l'intérêt des coulis semble avéré (ils permettent de diminuer le débit transporté). Cependant, les coulis trop chargés sont trop visqueux et risquent de *mal* circuler. L'efficacité énergétique du procédé dépend principalement de la température de fusion des cristaux, et enfin le diamètre des canalisations de la boucle doit être adapté au coulis, il est principalement fonction de la chaleur latente de fusion des cristaux. Le modèle doit maintenant être complété, en particulier sur la rhéologie.

Références

- [1] I. Bellas et S. A. Tassou, Present and future applications of ice slurries, *Int J Refrig*, 28-1 (2005), 115-121.
- [2] 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.
- [3] W. Lin, D. Dalmazzone, W. Fuerst, A. Delahaye, L. Fournaison et P. Clain, Thermodynamic properties of semiclathrate hydrates formed from the TBAB plus TBPB plus water and CO₂ + TBAB + TBPB plus water systems, *Fluid Phase Equilib*, 372 (2014), 63-68.
- [4] P. Zhang et J. Ye, Experimental investigation of forced flow and heat transfer characteristics of phase change material slurries in mini-tubes, *Int J Heat Mass Transfer*, 79 (2014), 1002-1013.
- [5] 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.
- [6] P. Clain, A. Delahaye, L. Fournaison, N. Mayoufi, D. Dalmazzone et W. Fuerst, Rheological Properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow, *Chemical Engineering Journal*, 193 (2012), 112-122.
- [7] A. N. Leiper, E. C. Hammond, D. G. Ash, D. J. McBryde et G. L. Quarini, Energy conservation in ice slurry applications, *Appl. Thermal Eng*, 51-1-2 (2013), 1255-1262.
- [8] P. Buchanan, A. K. Soper, H. Thompson, R. E. Westacott, J. L. Creek, G. Hobson et C. A. Koh, Search for memory effects in methane hydrate: Structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition, *J. Chemical Physics*, 123-16 (2005), 164507.
- [9] B. V. Balakin, A. C. Hoffmann et P. Kosinski, Experimental study and computational fluid dynamics modeling of deposition of hydrate particles in a pipeline with turbulent water flow, *Chem Eng Sci*, 66-4 (2011), 755-765.
- [10] N. Mayoufi, D. Dalmazzone, A. Delahaye, P. Clain, L. Fournaison et W. Fuerst, Experimental Data on Phase Behavior of Simple Tetrabutylphosphonium Bromide (TBPB) and Mixed CO₂ + TBPB Semiclathrate Hydrates, *J Chem Eng Data*, 56-6 (2011), 2987-2993.

Remerciements

Ce travail a été financé par le PEPS Energie du CNRS-INSIS, projet *Formhydable*.