Couplage entre rhéologie, transferts thermiques et thermodynamique dans les performances d'une boucle de réfrigération secondaire en stationnaire

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

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

*(auteur correspondant : <u>michel.pons@limsi.fr</u>)

Résumé - Le modèle stationnaire de boucle de réfrigération secondaire fonctionnant avec des coulis soit de glace, soit d'hydrate (de TBPB, de CO₂, ou mixte CO₂+TBPB) inclut les dépendances de la rhéologie des fluides non-Newtoniens, et de la qualité des transferts de chaleur à la teneur en cristaux du coulis. La boucle et les échangeurs sont dimensionnés sur un même critère d'écoulement (Re=4000) afin de comparer les diverses solutions sur une même base. L'analyse, énergétique et exergétique, montre que la température de fusion est le paramètre principal de la performance.

Nomenclature (grandeurs autres que les notations usuelles)

- COP Coefficient Of Performance
- *D* diamètre de canalisation, *m*
- ΔH enthalpie de fusion de l'hydrate, J.kg⁻¹
- *K* coefficient de la loi Ostwald-de Waele
- L longueur de la demi-boucle, m
- *n* exposant de la loi Ostwald-de Waele
- \dot{Q} flux de chaleur, W
- u vitesse, $m.s^{-1}$
- U coefficient d'échange, $W.m^{-2}.K^{-1}$
- \dot{W} puissance mécanique, W
- *x* taux massique d'additif dans la solution
- *X* taux massique de cristaux dans le coulis
- *Y* taux massique dans les cristaux

Symboles grecs

 η_{II} Rendement second principe interne du cycle du Groupe Froid

Indices et exposants

- 1-8 Points montrés sur la Figure 1
- A additif
- c condensation
- $C \quad CO_2$
- e évaporation
- f fusion
- G phase gazeuse
- *i* dissipation à travers l'isolant thermique
- *L* phase liquide
- *p* pompe de circulation du coulis
- *r* réfrigérant, compresseur Groupe Froid
- *S* phase solide
- SL coulis
- t total
- *u* utilisateur

1. Introduction

La Suisse a interdit l'utilisation dans les supermarchés de systèmes frigorifiques directs de plus de 80kW et desservant plus de trois points [1], car les grandes installations frigorifiques subissent des fuites de réfrigérant (dont le pouvoir de réchauffement global se situe entre 1500 et 3900) qui contribuent notablement aux émissions totales de gaz à effet de serre. De telles mesures ouvrent la voie au développement futur de la réfrigération secondaire, c.-à-d. de la distribution de froid dans de grandes installations via une boucle où circule un fluide qui est neutre pour l'environnement [2]. Parmi ces fluides secondaires, les coulis, solutions liquides aqueuses transportant des cristaux, ont une densité énergétique importante pour un écart de température donné voire quasi nul [3]. Les coulis de glace dans de l'eau glycolée sont connus

depuis longtemps, mais les coulis d'hydrates sont des matériaux innovants en cela qu'ils offrent un degré de degré de liberté supplémentaire : en changeant la composition de la solution aqueuse, mais surtout en changeant la pression du CO₂ dans le cas d'hydrates de CO₂ (ou d'hydrates mixtes), la température de fusion, déjà supérieure à 0°C, peut être modifiée et adaptée à l'utilisation envisagée. Afin d'explorer l'intérêt des hydrates dans les boucles de réfrigération secondaire, un modèle de boucle en régime stationnaire a été construit et étendu dans le but de comparer les performances de 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). La boucle de réfrigération secondaire est insérée dans un système thermodynamiquement cohérent qui inclut le groupe froid, les échangeurs de chaleur depuis l'utilisation jusqu'aux rejets à l'atmosphère, les auxiliaires de pompage et les dissipations thermiques liés à la boucle secondaire. Enfin, les effets de la rhéologie des coulis (rhéofluidifiants) sur les pertes de charge et les transferts de chaleur sont pris en compte.

L'analyse développée ici vise à déterminer ce qui permet d'optimiser le procédé, en se reposant sur deux principes. Premièrement, un procédé strictement dissipatif (ce qu'est la boucle seule) ne mène à aucune optimisation possible. Il faut qu'il y ait conversion d'énergie. Est donc considéré ici l'ensemble de {boucle secondaire + Groupe Froid} qui, en consommant de l'énergie mécanique (compresseur plus auxiliaires), extrait à l'utilisateur un flux de chaleur qui sera rejeté à l'air extérieur. Deuxièmement, optimiser signifie minimiser une fonction coût sous des contraintes données. L'approche développée ici suit cette direction. Plutôt qu'à une simple étude paramétrique faisant varier un à un les paramètres du modèle pour en observer les effets individuels, nous nous intéressons à comparer la puissance mécanique totale consommée (notre fonction coût) de diverses configurations qui satisfont toutes aux trois contraintes suivantes :

#1 : Fournir à l'utilisateur 'Util' une puissance frigorifique fixée (ici $\dot{Q}_u = 30kW$);

#2 : Mettre en jeu la même surface totale d'échangeurs de chaleur ;

#3 : Assurer tout au long de la boucle et dans les échangeurs un niveau de turbulence suffisant pour éviter la sédimentation des cristaux, et donc leur agglomération et le bouchage des canalisations.

Au final, la démarche revient à ne comparer que des configurations délivrant la même puissance frigorifique à l'utilisateur avec une même surface totale d'échangeurs (voir cidessous pour plus de détails) et où le risque de bouchage des canalisations est le même. C'est une vraie démarche d'optimisation, renforcée par le fait que minimisation de la puissance électrique des compresseurs et pompes de circulation revient aussi à réduire leur taille. En plus du type de coulis, le paramètre à optimiser est la fraction de cristaux X que contient le coulis transportant le froid, X_1 .

2. La réfrigération secondaire, analyse et modélisation

La Figure 1 symbolise un cas générique de transport de froid sur une distance L par une boucle de coulis, éventuellement avec du CO₂. Le coulis circule dans la boucle 12345, transférant la chaleur de l'utilisateur au Groupe Froid 'GrFd'. L'énergie mécanique \dot{W}_p

fournie à la pompe de circulation P, plus le flux de chaleur \dot{Q}_i que la boucle reçoit à travers son isolation thermique doivent aussi être évacués par le Groupe Froid. Le froid produit dans l'évaporateur HXe génère des cristaux dans le coulis jusqu'à une fraction massique X_1 , paramètre à optimiser. Ces cristaux fondent dans l'échangeur HXu mais pas complétement ($X_5=0,03$). Le cas échéant, du CO₂ gazeux est libéré par la fusion ; il retourne alors



Figure 1 : Transport de froid de l'utilisateur au Groupe Froid par réfrigération secondaire.

séparément vers HXe (ligne 678) grâce à une pompe spécifique Cg dont la consommation \dot{W}_G doit alors être aussi évacuée par le groupe froid. Le flux \dot{Q}_c rejeté par le Groupe Froid à l'extérieur via l'échangeur HXc englobe le froid utile, la consommation du compresseur du groupe Cr, les dissipations et l'énergie des auxiliaires P et Cg.

En introduisant le Coefficient de Performance du Groupe Froid, $COP = \dot{Q}_e / \dot{W}_r$, et la conservation de l'énergie dans la boucle $\dot{Q}_e = \dot{Q}_u + \dot{Q}_i + \dot{W}_p + \dot{W}_G$, la consommation totale en énergie mécanique pour fournir \dot{Q}_u à l'utilisateur s'écrit :

$$\dot{W}_{t} = \dot{W}_{r} + \dot{W}_{p} + \dot{W}_{G} = (\dot{Q}_{u} + \dot{Q}_{i}) \cdot COP^{-1} + (\dot{W}_{p} + \dot{W}_{G}) \cdot (1 + COP^{-1})$$
(1)

2.1. Rhéologie des coulis, pertes de charge et puissance de pompage

Les coulis d'hydrate sont des fluides rhéofluidifiants, où la contrainte visqueuse s'exprime en fonction du taux de cisaillement par une loi en puissance (Ostwald-de Waele) : $\tau = K.\dot{\gamma}^n$. Pour ces fluides, le nombre de Reynolds est donné par [4] :

$$Re_{SL} = \frac{u^{2-n} \cdot D^n \cdot \rho}{K \cdot 8^{n-1}} \cdot \left(\frac{4n}{3n+1}\right)^n \tag{2}$$

Les différentes valeurs de *n* et *K* utilisées ont été déterminées à partir de mesures réalisées par [5-8]. Avec cette définition du Reynolds, le coefficient de Fanning *f* pour les écoulements laminaires ($Re_{SL} \le 2000$) a la même expression que pour les fluides Newtoniens : $f = 16 / Re_{SL}$. Pour les écoulements turbulents ($Re_{SL} \ge 4000$), ce coefficient *f* est solution de :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = \frac{4}{n^{0.75}} \cdot \log_{10} \left(Re_{SL} \cdot f^{1-n/2} \right) - \frac{0.4}{n^{1.2}}$$
(3)

La perte de pression par unité de longueur de tube s'écrit alors : $-dp/dz = 2f \cdot \rho \cdot u^2/D$. Le diamètre des canalisations D est choisi de telle façon que l'écoulement soit à la limite de la turbulence (Re = 4000) lorsque la fraction solide est la plus forte $X = X_1$ (Contrainte #3 et la turbulence est assurée pour tout $X < X_1$), ce qui permet d'éviter le dépôt des particules tout en limitant les pertes de charge. Le même critère est imposé à l'échangeur HXe, là où les cristaux sont générés, et ce en envisageant deux configurations d'échangeur. <u>Configuration No2</u> : le courant de coulis est distribué entre deux tubes, afin d'étudier l'effet de la séparation du fluide

sur une surface plus développée. Dans l'échangeur HXu l'apport de chaleur fait fondre les cristaux, ce qui réduit à quasi-zéro le risque de bouchage des tubes, le critère y est donc moins contraignant, avec un Reynolds imposé à 2000 ; la perte de charge y sera aussi plus faible.

La puissance mécanique pour la circulation du coulis dans la boucle s'écrit :

$$\dot{W}_p = \left(\dot{m}_1 / \rho_1\right) \cdot \left(\Delta P_{23} + \Delta P_{HXu} + \Delta P_{45} + \Delta P_{HXe}\right) \tag{4}$$

Les pertes de pression ΔP_{23} et ΔP_{45} peuvent être calculées car la longueur *L* est connue, mais le calcul de ΔP_{HXe} et ΔP_{HXu} nécessite de fixer la longueur de tube dans ces échangeurs.

2.2. Transferts thermiques, échangeurs de chaleur et COP du Groupe Froid

Le diamètre hydraulique de l'écoulement aux échangeurs étant fixé comme indiqué cidessus, les échanges thermiques aux échangeurs HXe et HXu peuvent être dimensionnés. Pour l'échangeur HXu, est considéré l'écart total de température entre la température de l'air intérieur à refroidir (25°C) et la température de fusion du coulis en fusion (voir Tableau 1). La résistance thermique globale entre l'air et le coulis réside essentiellement aux interfaces coulis-tube et tube-air. Sur ce dernier côté, l'hypothèse est celle d'une convection forcée sur une surface augmentée par des ailettes ($U_{eq} = 400 \text{ W.m}^{-2}$.K⁻¹). Les échanges coulis-tube tiennent compte de la présence de particules solide dans le coulis (éq. (5) établie pour les coulis de glace [9]), et aussi de la forte variation de la fraction solide au long de l'échangeur. Chaque échangeur est donc discrétisé en fractions, non pas de longueurs égales, mais dans lesquelles la même quantité de cristaux est fondue/générée, et donc le même flux de chaleur est échangé. La notion de taux volumique moyen de cristaux, ϕ , peut donc être utilisée pour chaque fraction, et donc de coefficient d'échange moyen, donné par :

$$U_{SL} = \left(0.024.Re_L^{0.8}.Pr^{0.3}\right) \cdot \left(1 + 0.103\phi - \frac{2\phi^{339 \times 10^{-7}Re_{SL}}}{Re_{SL}^{64 \times 10^{-4}(30-\phi)}}\right) \cdot \frac{k_{SL}}{D}$$
(5)

La résistance globale $(1/U_{SL} + 1/U_{eq})$ de chaque fraction d'échangeur étant connue ainsi que l'écart de température, la surface d'échange totale de HXu, A_u , peut alors être déterminée.

La même approche est suivie pour l'échangeur HXe, avec les différences suivantes. Le coefficient d'échange côté évaporation reçoit une valeur qui, bien que conservative (1500 W.m⁻².K⁻¹), place la résistance principale du côté coulis. La surface d'échange totale de HXe est imposée (contrainte #2), et l'écart de température entre coulis et réfrigérant en évaporation en est déduite. Les longueurs de ces deux échangeurs, déduites des surfaces et des diamètres hydrauliques, mènent au calcul des pertes de pression ΔP_{HXe} et ΔP_{HXu} .

L'écart de température à l'échangeur HXc, condenseur du Groupe Froid, est calculé en appliquant une formule basée sur la notion de Delta-T moyen logarithmique, avec d'une part le coefficient U_{eq} donné ci-dessus (comme pour HXu l'échange se fait entre un changement de phase et de l'air à température proche de l'ambiante pulsé par convection forcée.) et d'autre part une surface d'échange imposée par la condition suivante : $A_c = A_t - A_u$, la surface totale A_t étant fixée en vertu de la contrainte#2. Fixer ainsi la surface totale A_t permet, lorsque la température de fusion du coulis est basse, de réduire la surface d'échange A_u et d'augmenter d'autant la surface A_c .

Ces calculs d'échanges thermiques permettent de déterminer les températures internes à l'évaporateur et au condenseur du Groupe Froid, T_e et T_c . Le COP du Groupe Froid dépend du rendement second principe interne du cycle à compression, η_{II} , selon : $COP = \eta_{II} \cdot T_e / (T_c - T_e)$.

2.3. Bilans de masse et d'enthalpie

La fraction solide dans le coulis à la sortie de l'échangeur HXe, X_1 , est un paramètre important du système. En effet, la puissance fournie à l'utilisateur, \dot{Q}_u , de valeur fixée, s'exprime aussi en fonction des débits et enthalpies massiques aux points 3, 4 et 6 : $\dot{Q}_u = \dot{m}_4 . h_4 + \dot{m}_6 . h_6 - \dot{m}_3 . h_3$, où \dot{m}_6 est le débit de CO₂ gazeux produit par la fusion de l'hydrate dans l'échangeur HXu. En outre, comme la température de fusion dépend aussi du taux d'additif contenu dans la partie liquide du coulis, l'enthalpie du coulis met aussi en jeu une partie chaleur sensible, en plus de la chaleur latente de fusion des cristaux. Cette équation non-linéaire est résolue itérativement en introduisant un débit de référence, \dot{m}_0 , qui donne la quantité de solution liquide dite *initiale*, coulis complétement fondu et juste à l'équilibre de cristallisation. Connaissant la concentration x_0 d'additif A dans cette solution *initiale* et les stœchiométries Y_A et Y_C d'additif et de CO₂ dans la phase solide, peuvent alors être définies en fonction de la fraction solide X, les masses adimensionnelles X' de solide, de liquide et de CO₂ gazeux ainsi que la concentration résiduelle x d'additif dans la phase liquide du coulis :

$$X'_{S} = m_{S} / m_{0} = X / (1 - Y_{C} \cdot X) ; \qquad X'_{L} = m_{L} / m_{0} = 1 - (1 - Y_{C}) \cdot X'_{S}$$
$$X'_{G} = m_{G} / m_{0} = Y_{C} \cdot [X'_{S1} - X'_{S}] ; \qquad x = (x_{0} - Y_{A} \cdot X'_{S}) / [1 - (1 - Y_{C}) \cdot X'_{S}]$$

Les débits massiques de coulis en chaque point s'expriment aisément, par exemple : $\dot{m}_1 = \dot{m}_0.(1 + Y_C.X'_{S1})$. Ce cadre permet d'écrire des bilans d'enthalpie complets (incluant la phase gazeuse si nécessaire), ils font intervenir les chaleurs sensibles de chaque phase et la chaleur latente de fusion, soit pour l'échangeur HXe :

$$\dot{Q}_{e} = \dot{m}_{0} \cdot \int_{X'_{S1}}^{X'_{S5}} \left[\left(X'_{L} \cdot C_{pL} + X'_{S} \cdot C_{pS} + X'_{G} \cdot C_{pG} \right) \cdot \left(\frac{\partial T_{f}}{\partial x} \right)_{P=P_{C}} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}x'} \right) - \Delta H_{f} \right] \cdot \mathrm{d}x' \tag{6}$$

À partir des valeurs de \dot{Q}_u (30 kW), X_5 (0,03) et X_1 , la résolution du système d'équations se fait itérativement, en ajustant au fur et à mesure les différentes dissipations \dot{Q}_i , \dot{W}_p et \dot{W}_G .

3. Résultats et discussion

3.1. Échangeurs de chaleur

Leurs dimensionnement et performances, indépendants de la boucle de transport, sont présentés à part. L'échangeur le plus délicat à étudier est évidemment celui dans lequel le coulis est cristallisé, HXe. La Figure 2 présente les valeurs de diamètre de tube (déterminé par la contrainte #3), des pertes de charge côté coulis et de l'écart de température entre coulis et réfrigérant (cf. sections 2.1 et 2.2) dans le cas avec deux tubes en parallèle (« configuration No2 » en section 2.1), et pour les trois types de solution liquide : eau glycolée (coulis de glace I), eau pure (coulis d'hydrate de CO₂ C) et solution aqueuse de TBPB (coulis d'hydrate de

TBPB ou mixte CO₂+TBPB **M**). La fraction solide à la sortie de l'échangeur, X_1 , est déterminante, car c'est elle qui fixe ...

1°/ le débit massique \dot{m}_0 qui permettra de transmettre la puissance \dot{Q}_u , $\dot{Q}_u \approx \dot{m}_0 \Delta H_f (X'_{S1} - X'_{S5})$,

 2° / la gamme de viscosité du coulis dans l'échangeur, et donc le diamètre hydraulique pour maintenir la turbulence, et puis la perte de pression qui en résulte (cf. section 2.1),

 3° / et la gamme de coefficient d'échange thermique dans l'échangeur, d'où se déduit l'écart de température entre coulis et réfrigérant (cf. section 2.2). Les résultats de la Figure 2 montrent qu'en doublant la valeur de X_1 , ce qui divise le débit massique de coulis environ par deux, le diamètre hydraulique doit diminuer d'un facteur quatre, la perte de pression dans l'échangeur augmente de plus qu'un ordre de grandeur voire deux, mais aussi l'écart de température diminue d'un facteur compris en 1.4 et 2. Un optimum apparaîtra probablement pour les performances de l'ensemble de la boucle.

3.2. Ensemble de la boucle

La Figure 3 montre, pour le cas de l'hydrate de CO_2 à 3,03 MPa, les variations en fonction de la fraction solide X_1 , de la puissance totale demandée par le procédé, de la perte de pression totale dans la boucle et de l'écart de température à l'échangeur HXe. Un minimum de la puissance mécanique totale apparaît clairement, un mauvais choix de X_1 pouvant se traduire par une surconsommation de 10 % au moins. Toutefois, lorsque la perte de pression est aussi prise en compte, un choix préférable apparaît qui diminue notablement cette perte de pression au prix d'une surconsommation extrêmement légère. Ces choix sont ceux qui sont entourés par les cercles. Il est remarquable que les deux configurations d'échangeur étudiées conduisent à des performances globales semblables. Les résultats pour tous les autres coulis étudiés sont qualitativement semblables à ceux présentés ici.



0.12

0.14

0.16

Figure 2 : Performances thermique et hydraulique de l'échangeur HXe en configuration No2 pour trois coulis : I = coulis de glace ; C = coulis d'hydrate de CO₂ ; M = coulis d'hydrate mixte CO_2 +TBPB.

Figure 3 : Performances énergétiques de la boucle avec le coulis d'hydrate de CO₂ pour les configurations Nos 1 et 2.

0.18

X₁ [kg_cristaux / kg_coulis]

0.2

0.22

0.24

	Phase Solide	Additif	xo	$P_{\rm CO2}$	T_{f}	ΔH_f
Code	$\mathbf{H} = \mathbf{hydrate}$	dans eau	kg.kg ⁻¹	MPa	°C	kJ.kg ⁻¹
WG008	Glace	MPG	0.080	-	-2.7	333.6
WG000	Glace	-		-	0.0	333.6
CO120	$H CO_2$	-		1.20	0.0	374.0
CO303	$H CO_2$	-		3.03	7.2	374.0
TB020	H TBPB	TBPB	0.200	-	7.3	204.0
Ma720	H TBPB+CO ₂	TBPB	0.200	0.72	12.1	223.6

Tableau 1 : Description des coulis étudiés ici. \mathbf{x}_{0} est la fraction massique d'additif dans la solution fondue. L'enthalpie de fusion ΔH_{f} est donnée par unité de masse de cristal.

3.3. Comparaison des coulis et analyse exergétique

Les différents coulis étudiés ici sont décrits dans le tableau 1. Les fonctionnements optimaux des différents coulis sont rassemblés sur la Figure 4, où sont reportées, en plus de la consommation mécanique totale, les températures de fusion et d'évaporation du Groupe Froid, et le diamètre retenu pour les canalisations de la boucle de coulis. Ce graphe montre que plus la température de fusion est proche de la température consigne $(25^{\circ}C)$, plus la consommation totale baisse. Cette température est bien le paramètre principal de la performance du procédé. Ce graphe montre aussi que le dessin optimal dépend de la nature du coulis : le diamètre doit être augmenté pour les coulis avec TBPB, parce qu'ils sont plus visqueux que le coulis d'hydrate de CO2. Les bilans d'exergie, tels qu'établis dans [10], permettent de quantifier les contributions des diverses sources d'irréversibilité à la consommation totale. Le résultat est montré sur la Figure 5. La puissance frigorifique délivrée étant la même pour tous les cas, il en est de même pour l'énergie qui serait à fournir à un procédé réversible (exergie produite \bigcirc). La consommation réelle (correctement retrouvée comme l'exergie fournie \blacktriangleright) est principalement due aux écarts de température aux trois





Figure 4 : Performances globales \dot{W}_t du procédé de réfrigération secondaire pour chaque type de coulis. Indications des températures de fusion et d'évaporateur et des diamètres pour la boucle.

Figure 5 : Résultats de l'analyse exergétique montrant les coûts en travail mécanique de chaque irréversibilité (de bas en haut : échangeur HXu, Pertes de charge et dissipation le long de la boucle, échangeur HXe, Groupe Froid, en échangeur HXc).

échangeurs de chaleur, HXu, HXc et HXe, ainsi qu'au Groupe Froid. Les pompes et la dissipation thermique sont minoritaires. La primauté de la température de fusion de l'hydrate apparaît via les variations de l'écart de température à l'échangeur HXu.

4. Conclusion

L'efficacité énergétique du procédé de réfrigération secondaire dépend principalement de la température de fusion de la phase solide. D'autres propriétés, telles que chaleur latente ou la rhéologie, ont une influence notablement moindre en particulier parce qu'un dimensionnement adapté permet d'en atténuer notablement les effets. Les caractéristiques à bien dimensionner (voire optimiser) sont, bien-sûr les organes d'échange et de transmission (échangeurs de chaleur, canalisations, pompes), mais aussi la gamme de variation de la fraction solide dans le coulis. Ce travail a aussi permis d'établir des bilans de masse et d'enthalpie cohérents.

Remerciements :

Ce travail est financé par le projet ANR Crisalhyd No ANR-14-CE05-0045.

Références

[1] 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)

[2] I. Bellas et S. A. Tassou, Present and future applications of ice slurries, *Int J Refrig*, 28-1 (2005), 115-121.

[3] 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.

[4] A. B. Metzner et J. C. Reed, Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions, *AIChE Journal*, 1-4 (1955), 434-440.

[5] 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.

[6] 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.

[7] P. Clain, A. Delahaye, L. Fournaison, N. Mayoufi, D. Dalmazzone et W. Furst, Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow, *Chemical Engineering Journal*, 193 (2012), 112-122.

[8] 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, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56-6 (2011), 2987-2993.

[9] P. W. Egolf, A. Kitanovski, D. Ata-Caesar, E. Stamatiou, M. Kawaji, J. P. Bedecarrats et F. Strub, Thermodynamics and heat transfer of ice slurries, *Int J Refrig*, 28-1 (2005), 51-59.

[10] 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.