



Approche exergetique d'un procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates

Jérémy Oignet

► To cite this version:

Jérémy Oignet. Approche exergetique d'un procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066590 . tel-01661594

HAL Id: tel-01661594

<https://theses.hal.science/tel-01661594>

Submitted on 12 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale : Sciences mécanique, acoustique, électronique et robotique de
Paris

Irstea / GPAN

Approche exergetique d'un procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates

Par Jérémie OIGNET

Thèse de doctorat de génie des procédés

Dirigée par Anthony Delahaye et Philippe Haberschill

Présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2015

Devant un jury composé de :

Mme. Cathy Castelain	Directrice de recherche Polytech Nantes	Rapporteur
M. Patrice Paricaud	Enseignant chercheur ENSTA	Rapporteur
M. Philippe Guibert	Professeur UPMC-CNRS	Président
M. Philippe Haberschill	Maitre de conférence CETHIL-Lyon	Examineur
M. Anthony Delahaye	Ingénieur de recherche Irstea	Examineur

*A mes parents
Qui m'ont tant donné
Et mes amis
Qui ont tout partagé*

Irstea
Institut national de recherche en sciences et
technologie pour l'environnement et l'agriculture
Génie des procédés frigorifiques d'Antony
1, rue Pierre-Gilles de Gennes
CS 10030
92761 Antony cedex

UPMC – Sorbonne Universités
Ecole doctorale SMAER (ED 391)
Sciences mécaniques acoustiques
électroniques et robotiques de Paris
4, place Jussieu
BC 270
75252 Paris cedex 05

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de l'équipe Enerfri, de l'unité GPAN située sur le site d'Irstea Antony.

Je tiens avant tout à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse en commençant par Monsieur Anthony Delahaye pour sa disponibilité et pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de ces trois années. Je le remercie pour sa patience et sa gentillesse à mon égard, par sa bonne humeur quotidienne il a su me mettre en confiance pendant toute la durée de ma thèse. Je le remercie également pour ses conseils avisés qui m'ont tant apportés, mais surtout pour son expertise et son regard critique qui m'ont sans cesse permis d'améliorer mes travaux afin d'avoir pu réaliser et présenter cette thèse. Je remercie aussi Monsieur Philippe Haberschill pour avoir participé à tous mes comités de thèse et d'avoir partagé ses connaissances au travers des nombreuses discussions que nous avons eues sur l'interprétation de mes résultats.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Madame Laurence Fournaison pour avoir suivi de très près les travaux de ma thèse et d'avoir accepté de la corriger dans son intégralité. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadrante, Minh Hoang pour toutes ces nombreuses heures de travail que nous avons passées ensemble à tenter de résoudre les problèmes rencontrés lors des différentes études que nous avons réalisées, pour toute l'aide qu'elle a pu m'apporter, mais également pour avoir corrigé tous les articles de conférence et de review que j'ai pu écrire au cours de cette thèse. Je remercie également mon ancien maître de stage Pascal pour la rigueur dont il a fait preuve et l'incalculable aide qu'il m'a apportée durant mon stage mais aussi durant les premiers mois de ma thèse. Je souhaite aussi remercier Ziad Youssef pour toute l'aide et les précieux conseils qu'il m'a apportés pendant le début de ma thèse.

J'exprime toute ma gratitude à madame Cathy Castelain, directrice de recherche à Polytech Nantes et Monsieur Patrice Paricaud, enseignant chercheur à l'ENSTA pour avoir accepté de rapporter cette thèse et Monsieur Philippe Guibert, Professeur à l'institut Jean le Rond d'Alembert de Saint-Cyr l'école pour avoir présidé mon jury de thèse.

Bien évidemment, je dis un grand Merci à toute l'équipe technique pour m'avoir aidé à faire fonctionner mon montage expérimental très souvent capricieux ! Ainsi je remercie Romuald pour m'avoir aidé à dimensionner mon échangeur, Olivier pour m'avoir aidé à démonter mon réacteur et réparer l'agitateur, mais également pour son humour très proche du mien. Christophe pour avoir réparé les nombreuses fuites d'eau et de gaz présentes un peu partout sur la manip. Jérôme pour avoir étalonné tous les capteurs présents sur le montage. Joseph aujourd'hui à la retraite pour tout l'appui technique qu'il m'a apporté et le dernier arrivé dans l'équipe, Sébastien.

Je sais également tout ce que je dois à mes deux anciens stagiaires aujourd'hui doctorants, Thomas et Ronia. Ainsi je souhaite remercier Thomas pour toute l'aide qu'il m'a apportée d'un point de vue modélisation et tous les résultats dont il a abreuvé ma thèse. Toute la motivation et l'implication qu'il a eu à travailler sur ce sujet aussi bien en tant que stagiaire que doctorant, sans lui ma thèse n'aurait pas eu le même visage aujourd'hui. Je le remercie également pour tous les bons moments passés ensemble et toutes ces références que nous avons en commun. Bien sûr je remercie également ma stagiaire sfaxienne, Ronia pour l'excellent travail qu'elle a réalisé sur l'échangeur de chaleur et les résultats qu'elle a obtenus et qui ont permis d'enrichir une bonne partie de ma thèse. Je la remercie également pour

toutes les délicieuses pâtisseries tunisiennes qu'elle m'a fait découvrir, pour sa bonne humeur persistante et sa capacité à toujours avoir le sourire aux lèvres.

Je remercie également tous mes collègues doctorants qui ont dû me supporter pendant plusieurs années mais avec qui j'ai passé de très bons moments. Je remercie donc Karl, Logan, Oscar, Victor, P.E, Amokrane et la dernière arrivée Mouna pour avoir instauré la pause-café et être la seule à encore apprécier pour le moment mon sens de l'humour. Je remercie évidemment toute l'équipe GPAN pour m'avoir accueilli depuis le début de mon stage jusqu'à la fin de ma thèse et avoir su préserver une excellente ambiance de travail pendant toutes ces années.

D'un point de vue plus personnel, j'aimerais également remercier mes amis en commençant par mes très chers colocataires (Dr. Kévin et Dr. Arnaud) eux aussi doctorants ayant soutenu leur thèse quasiment en même temps que moi. Pour m'avoir supporté au quotidien au cours de ces trois dernières années, pour m'avoir partagé leurs joies et leurs peines, mais surtout pour toutes ces soirées et ces vacances que nous avons passées ensemble. Je remercie également mes amis doctorants qui ont et qui vont bientôt soutenir en commençant par Dr. Virgile, Basil, Andréa, Louise et toi aussi Jo, même si tu es encore loin d'être docteur ! Je remercie également Elodie, Gwladys, Olivia, Yann, Nassim, P.H, Djan et Prisca pour tous les bons moments passés ensemble depuis que je vous connais. Mention spéciale à Laetitia pour être venue nous voir aussi souvent que possible, m'avoir fait visiter Cahors, Linz et tenter de m'apprendre à skier. Je vous remercie tous pour ces réveillons, vacances, soirées jeux et ces moments de détente qui ont rendus plus agréables ces trois dernières années.

Pour terminer je ne pourrais jamais suffisamment dire merci à mes parents pour le soutien indéfectible dont ils ont fait preuve à mon égard tout au long de ma scolarité et dans ma vie. Pour m'avoir soutenu et supporté dans les moments difficiles, pour toujours avoir été là pour moi et pour continuer de le faire chaque jour qui passe.

Bref, je n'aurais jamais assez de place pour tous vous remercier comme il se doit et vous dire combien vous comptez à mes yeux, aussi j'aimerais simplement en un mot tous vous dire

MERCI !!!

Approche exergetique d'un procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates

Résumé

L'utilisation des coulis d'hydrates comme Fluides Frigoporteurs Diphasiques (FFD) permet de réduire l'impact environnemental des systèmes frigorifiques car ces fluides possèdent une densité énergétique élevée. Leur application pour le stockage d'énergie thermique serait une réponse à une problématique industrielle de distribution de froid (climatisation, procédés de refroidissement). Un montage expérimental constitué d'une boucle de circulation et d'un réacteur de formation a été utilisé afin d'évaluer les caractéristiques thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates de CO₂ et a permis de déterminer les viscosités et les coefficients d'échange convectif des coulis. A l'aide de ces paramètres, une étude énergétique et exergetique a été réalisée sur le système. Cette étude a permis de développer un modèle numérique capable d'évaluer la distribution de l'énergie dans différents éléments du montage expérimental (réacteur de formation des hydrates et échangeur de chaleur pour la dissociation des hydrates), ainsi que de déterminer les pertes exergetiques engendrées par ces éléments. Un bon accord entre les données expérimentales et le modèle numérique pour le suivi en température du coulis lors de sa formation et dissociation a été montré. L'étude a confirmé que les fluides diphasiques présentent une plus grande efficacité énergétique et des pertes exergetiques du même ordre voire inférieures aux fluides monophasiques.

Mots-clés : Coulis d'hydrates, stockage d'énergie, rhéologie, thermique, énergie, exergie.

Exergetic approach of a secondary refrigeration process by hydrate slurries

Abstract

Hydrates slurries as two-phase secondary refrigerants (FFD) reduces the environmental impact of refrigeration systems because these fluids have a high energy density. Their use for cold storage could be a solution to an industrial cold distribution at various temperature levels (air-conditioning, cooling process or preservation temperature). An experimental device composed of a circulation loop and a formation tank enables to characterize the thermal-hydraulic properties of CO₂ hydrates slurries in order to determine the viscosities and the convective heat transfer coefficients of hydrates slurries. With these hydraulic and thermal parameters, an energy study was carried out on the system. Within this study a numerical model was developed to evaluate the energy distribution in different experimental elements (hydrate formation tank and hydrates dissociation heat exchanger) and to determine the exergetic losses created by these components. A good agreement between the experimental data and the numerical model for the temperature evolution of the slurry has been shown. The study has confirmed that multi-phases fluids provide higher energy efficiency and less exergetic losses than one-phase fluids.

Keywords: hydrate slurries, energy storage, rheology, thermal study, energy, exergy.

Tables des matières

Remerciements	5
Nomenclature	23
Introduction	29
Chapitre I : Etat de l'art général	35
I.1 Production de froid	37
I.1.1 Machine frigorifique	37
I.1.2 Systèmes de réfrigération	38
I.1.2.1 Réfrigération primaire	38
I.1.2.2 Réfrigération secondaire	38
I.2 Différents types de fluides employés dans les systèmes frigorifiques	40
I.2.1 Fluides frigorigènes	40
I.2.2 Les fluides frigoporteurs	41
I.2.2.1 Fluides monophasiques	41
I.2.2.2 Fluides diphasiques	41
I.2.2.3 Avantages et inconvénients des frigoporteurs	42
I.3 Les hydrates	43
I.3.1 Définition	43
I.3.1.1 Différents types d'hydrates	43
I.3.1.2 Intérêts et inconvénients des Hydrates de gaz naturels	44
I.3.2 Structures des hydrates	45
I.3.3 Formation des hydrates	47
I.3.3.1 Equation de formation	47
I.3.3.2 Nombre d'hydratation	47
I.3.3.3 Mécanisme de formation des hydrates	48
I.3.3.4 Evaluation de la fraction solide	50
Chapitre II : Montage expérimental	55

II.1	Réacteur agité pour la formation d'hydrates	57
II.2	Boucle de circulation associée au réacteur agité	59
II.2.1	Eléments associés à la boucle.....	61
II.2.1.1	Capteur de pression différentielle	61
II.2.1.2	Tube chauffant	61
II.2.1.3	Echangeur de chaleur	62
II.2.2	Instrumentation.....	63
II.3	Montage associé à l'étude rhéologique des coulis avec additifs	65
II.3.1	Boucle de circulation sans réacteur	65
II.3.2	Pompe seringue	66
II.3.3	Description du SDS	67
II.4	Cycle thermodynamique et protocole opératoire.....	68
II.4.1	Cycle de formation et de dissociation des hydrates	68
II.4.2	Protocole opératoire de formation des hydrates	69
Chapitre III : Caractérisation des propriétés thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates....		75
III.1	Caractérisation des propriétés rhéologiques	77
III.1.1	Etat de l'art de la rhéologie	77
III.1.1.1	Définition de la rhéologie	77
III.1.1.2	Rhéologie des coulis	78
III.1.1.2.1	Description des fluides non-Newtoniens.....	78
III.1.1.2.2	Comportement des coulis d'hydrates	79
III.1.2	Méthodologie de caractérisation de l'écoulement.....	82
III.1.3	Résultats rhéologiques des coulis d'hydrates de CO ₂ sans additifs.....	84
III.1.3.1	Objectif de l'étude rhéologique.....	84
III.1.3.2	Validation de la méthode sur l'eau	84
III.1.3.3	Ecriture du modèle semi-empirique.....	85
III.1.3.4	Modèle rhéologique semi-empirique pour le coulis d'hydrates de CO ₂ sans additif	89

III.1.4	Rhéologie des hydrates de CO ₂ en présence de SDS	92
III.1.4.1	Présentation des objectifs de l'étude rhéologique avec additifs	92
III.1.4.2	Détermination des paramètres rhéologiques semi-empiriques avec SDS... ..	94
III.1.4.3	Modèle rhéologique semi-empirique pour le coulis d'hydrates de CO ₂ avec SDS	96
III.1.5	Comparaison des modèles rhéologiques des hydrates de CO ₂ avec la littérature ..	99
III.1.6	Conclusion sur l'étude rhéologique.....	102
III.2	Caractérisation des propriétés thermiques	103
III.2.1	Etat de l'art sur les coefficients d'échange.....	103
III.2.1.1	Coefficients d'échange thermique de différents types de fluides	103
III.2.1.2	Corrélations de la littérature sur l'eau pour les nombres de Nusselt	105
III.2.1.3	Corrélations de la littérature pour différents types de coulis	106
III.2.2	Protocole expérimental.....	107
III.2.2.1	Détermination des coefficients d'échange convectif	107
III.2.2.1.1	Détermination des nombres adimensionnels	108
III.2.2.2	Choix du flux de chaleur imposé à la paroi	109
III.2.3	Résultats expérimentaux	111
III.2.3.1	Validation de la méthode de mesure thermique sur l'eau.....	111
III.2.3.2	Coefficients d'échange des coulis à fraction solide constante.....	113
III.2.3.2.1	Coefficients d'échange en fonction de la position sur le tube	114
III.2.3.2.2	Evolution du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds	115
III.2.3.2.3	Evaluation du facteur de friction	117
III.2.3.3	Coefficients d'échange des coulis d'hydrates à fraction solide variable ...	118
III.2.3.3.1	Coefficients d'échange en fonction de la position sur le tube.....	120
III.2.3.3.2	Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds	124
III.2.3.3.3	Evaluation du facteur de friction	127
III.2.3.4	Comparaison des données expérimentales et corrélations.....	128
III.2.3.4.1	Comparaison des résultats avec et sans variation de fraction solide	128
III.2.3.4.2	Comparaison avec les corrélations de la littérature	128
III.2.3.4.3	Corrélation pour les coefficients d'échange des coulis d'hydrates de CO ₂	129

III.2.4	Conclusion sur la partie thermique.....	131
Chapitre IV : Approche système.....		133
IV.1	Etat de l'art sur les approches énergétiques et exergetiques.....	135
IV.2	Modélisation énergétique du système.....	140
IV.2.1	Etude du réacteur de formation.....	140
IV.2.1.1	Modélisation du réacteur.....	140
IV.2.1.1.1	Approche adimensionnelle.....	140
IV.2.1.1.2	Approche nodale.....	144
IV.2.1.2	Formation des hydrates.....	146
IV.2.1.3	Modélisation des paramètres du système.....	147
IV.2.1.3.1	Chaleur due à la formation des hydrates et pertes thermiques par la boucle...	147
IV.2.1.3.2	Gonflement de la phase liquide.....	148
IV.2.1.4	Résultats de l'étude énergétique sur le réacteur.....	149
IV.2.1.4.1	Validation des modèles sur l'eau.....	149
IV.2.1.4.2	Etude énergétique sur les hydrates.....	151
IV.2.1.4.3	Détermination des rendements.....	156
IV.2.1.4.4	Distribution de l'énergie et des pertes au sein du système.....	157
IV.2.1.5	Conclusion sur l'étude énergétique du réacteur.....	162
IV.2.2	Etude d'un échangeur de chaleur.....	163
IV.2.2.1	Etude énergétique de l'échangeur.....	163
IV.2.2.1.1	Dimensionnement de l'échangeur.....	163
IV.2.2.1.2	Bilan énergétique sur l'échangeur.....	169
IV.2.2.2	Modèle numérique de l'échangeur.....	171
IV.2.2.2.1	Objectif de l'étude.....	171
IV.2.2.2.2	Méthode numérique.....	172
IV.2.2.3	Résultats expérimentaux sur l'échangeur.....	175
IV.2.2.3.1	Résultats sur un fluide monophasique (eau).....	175
IV.2.2.3.2	Etude sur les coulis d'hydrates.....	177
IV.2.2.3.3	Comparaison eau / coulis d'hydrates.....	184
IV.2.2.4	Validation du modèle numérique.....	186
IV.2.2.4.1	Validation du modèle sur de l'eau.....	186
IV.2.2.4.2	Validation du modèle pour les coulis d'hydrates.....	187

IV.2.2.5	Conclusion sur l'étude énergétique de l'échangeur de chaleur.....	188
IV.3	Approche exergetique	189
IV.3.1	Bilan et modèle exergetique	189
IV.3.2	Etude exergetique du système	192
IV.3.2.1	Etude exergetique du réacteur.....	192
IV.3.2.1.1	Evaluation de l'entropie générée pour un fluide monophasique	192
IV.3.2.1.2	Résultats de l'étude exergetique sur la formation des coulis hydrates en réacteur	194
IV.3.2.2	Etude exergetique de l'échangeur	198
IV.3.2.2.1	Evaluation de l'entropie générée pour un fluide monophasique	198
IV.3.2.2.2	Résultats de l'étude exergetique sur la dissociation des coulis d'hydrates	202
IV.3.2.2.3	Comparaison énergie / exergie dans le cas de l'échangeur de chaleur.....	209
IV.3.3	Conclusion sur l'approche exergetique	211
	Conclusion et perspectives	213
	Valorisation	217
	Bibliographie	221
	ANNEXE 1 : Structures des hydrates	237
	Différents types de cavités	237
	Structure cubique I	238
	Structure cubique II	238
	Structure cubique H.....	238
	ANNEXE 2 : Méthode numérique de détermination des coefficients d'échange.....	239
	Présentation de la méthode.....	239
	Exploitation de la méthode sur les données expérimentales	243
	ANNEXE 3 : Description des différentes vannes	247
	Les vannes deux voies.....	247
	Les vannes trois voies	248
	Les vannes quatre voies.....	249
	ANNEXE 4 : Evaluation numérique du c_p apparent	251

ANNEXE 5 : Différents types d'échangeurs	253
Définitions	253
Echangeurs à plaques	253
Echangeurs tubulaires.....	254
Echangeurs multitubulaires	255
Echangeur avec fluides à changements de phase	256
ANNEXE 6 : Application du premier principe pour un système ouvert (réacteur et échangeur)	259

Index des figures

Figure 1: Schéma d'une machine de réfrigération classique	37
Figure 2: Cycle thermodynamique d'un fluide frigorigène	38
Figure 3: Schéma d'un système de réfrigération primaire à gauche et secondaire à droite	39
Figure 4: Représentation d'un hydrate de gaz (Marum, 2009)	43
Figure 5: Présence d'hydrates de gaz à l'état naturel (Tréhu et al., 2006)	44
Figure 6: Différents types de cavités et structures pour les hydrates (Perrin <i>et al.</i> , 2013)	46
Figure 7: Diagramme de phase du mélange eau CO ₂ (Marinhas, 2006)	48
Figure 8: Modèle VBA permettant de déterminer la fraction solide dans le coulis	52
Figure 9: exemple d'application du modèle VBA	52
Figure 10: Schéma et photo du réacteur de formation d'hydrates	57
Figure 11: Schéma du montage expérimental	60
Figure 12: Photo du montage expérimental	60
Figure 13: Photo du capteur de pression différentielle	61
Figure 14: Schéma du tube chauffant	62
Figure 15: Schéma de l'échangeur	63
Figure 16: Schéma de boucle de circulation	65
Figure 17: Photo de la pompe seringue	66
Figure 18: Schéma de la molécule de SDS	67
Figure 19: Diagramme P-T de la formation des hydrates de CO ₂	68
Figure 20: Evolution de la pression et de la température dans le réacteur	70
Figure 21 : Système avant formation d'hydrates $P = P_{atm}$, $T = 10\text{ °C}$	71
Figure 22 : Système après formation d'hydrates $P = 25\text{ b}$ et $T = 2\text{ °C}$	71
Figure 23: Solution de CO ₂ et SDS avant la formation des hydrates	72
Figure 24: Solution de CO ₂ et SDS après la formation des hydrates	72
Figure 25: Représentation des différents types fluides existants	79
Figure 26: Impact du débit sur les pertes de charge d'un fluide monophasique	84

Figure 27: Mesure des débits, pressions et températures dans le réacteur en fonction du temps	85
Figure 28: Exemple de détermination de l'indice de comportement pour un coulis à 18%	86
Figure 29: Evolution de l'indice de comportement en fonction de la fraction d'hydrates	87
Figure 30: Contrainte de cisaillement à la paroi pour différentes fractions solides	88
Figure 31: Evolution de l'indice de consistance k	89
Figure 32: Comparaison entre données expérimentales et modèle rhéologique	90
Figure 33: Représentation de la viscosité apparente du coulis d'hydrates	91
Figure 34: Indice de comportement pour les hydrates en présence de SDS	94
Figure 35 : τ_p en fonction de γ_p^n pour des fractions solides comprises entre 0 et 15,5 %	95
Figure 36: Evolution de l'indice de consistance pour des coulis d'hydrates en présence de SDS	96
Figure 37: Comparaison entre modèle et données expérimentales pour l'évolution de la contrainte de cisaillement	97
Figure 38: Comparaison entre données expérimentales et modèle rhéologique pour différentes fractions solides entre 0 et 15 % en présence de SDS	98
Figure 39 : Comparaison avec les résultats obtenus par différents auteurs à 10 %	99
Figure 40: Evolution de la viscosité apparente en fonction de la fraction solide pour différents auteurs	100
Figure 41 : Evolution des coefficients d'échange thermique pour l'eau le long du tube chauffant en régime laminaire pour différents flux de chaleur imposés	110
Figure 42 : Evolution des coefficients d'échange pour différents flux de chaleur le long du tube en régime turbulent	110
Figure 43 : Evolution des températures de paroi pour plusieurs débits d'écoulement d'eau pour une puissance imposée de 350 W par le tube chauffant	111
Figure 44 : Evolution des coefficients d'échange de l'eau pour différents Reynolds	112
Figure 45 : Comparaison des nombres de Nusselt pour l'eau avec des corrélations de la littérature	113
Figure 46 : Coefficients d'échange pour un coulis à 6% de fraction solide	114
Figure 47 : Coefficients d'échange pour les coulis d'hydrates et un nombre de Reynolds de 2000	115

Figure 48 : Evolution du Nusselt en fonction du Reynolds pour différentes fractions solides	116
Figure 49 : Nombre de Nusselt en fonction du Reynolds de Metzner-Reed.....	117
Figure 50: Facteur de friction pour différentes fractions solides en fonction du Re_{MR}	118
Figure 51: Evolution de la fraction pour un coulis d'hydrates à 12% de fraction solide initiale et différents Reynolds.....	121
Figure 52: Méthode de sélection des données pour obtenir une fraction solide constante	122
Figure 53: Coefficients d'échange en fonction de la position du tube pour une fraction de 6,5%	123
Figure 54: Coefficients d'échange pour plusieurs fractions solides à $Re = 1200$	124
Figure 55: Evolution du nombre de Nusselt en fonction du Reynolds pour différentes fractions	124
Figure 56: Nombre de Nusselt en fonction du Reynolds de Metzner-Reed.....	125
Figure 57: Comparaison des nombres de Reynolds coulis et Metzner-Reed pour trois différentes fractions.....	126
Figure 58: Facteur de friction des coulis d'hydrates comparé au modèle de Darcy.....	127
Figure 59: Comparaison des valeurs de Nusselt pour les hypothèses de fractions constantes et variables	128
Figure 60 : Corrélations de la littérature pour différents types de coulis	129
Figure 61: Comparaison entre Nusselt expérimentaux et Nusselt obtenus par la corrélation	130
Figure 62: Schéma d'une boucle de circulation utilisant des coulis de glace (Abbassi et al., 2010).....	136
Figure 63 : Répartition entre énergie, exergie et anergie (Lallemand, 2007)	137
Figure 64 : Système de stockage par chaleur latente (Ezan et al., 2011)	137
Figure 65 : Schéma de la boucle de circulation étudiée (Pons et al., 2015).....	138
Figure 66 : Schéma des flux de chaleur et des énergies présents sur le réacteur	141
Figure 67: Représentation schématique des transferts de chaleur sur les parois du réacteur.	142
Figure 68 : Segmentation du réacteur en différentes zones	145
Figure 69: Gonflement de la phase liquide	148
Figure 70 : Modèle adimensionnel sur de l'eau dans le cas d'un réacteur non –agité	149

Figure 71 : Modèle nodal sur de l'eau dans le cas d'un réacteur non –agit	149
Figure 72 : Modèle adimensionnel sur de l'eau dans le cas d'un réacteur agité	150
Figure 73 : Utilisation du modèle nodal sur de l'eau dans le cas d'un réacteur agité	150
Figure 74 : Température d'un coulis à 11 %	151
Figure 75 : Température d'un coulis à 14 %	151
Figure 76 : Température d'un coulis à 18 %	151
Figure 77 : Température d'un coulis à 22 %	151
Figure 78 : Distribution des erreurs de température entre valeurs expérimentales et théoriques	153
Figure 79 : Evolution du stockage énergétique au cours du temps	154
Figure 80: Représentation de l'énergie stockée dans le réacteur isolé pour de l'eau	158
Figure 81: Répartition des pertes sur les parois du réacteur	158
Figure 82: Représentation de l'énergie stockée dans le système (réacteur plus boucle) pour de l'eau	159
Figure 83: Répartition de l'énergie fournie au réacteur pour un coulis à 20 %.vol	160
Figure 84: Répartition des pertes sur le système boucle plus réacteur	161
Figure 85: Section du tube de l'échangeur de chaleur	164
Figure 86: Longueur de tube nécessaire à la fusion des hydrates pour $T_{c,e} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	166
Figure 87: Evolution des pertes de charges au sein de l'échangeur	168
Figure 88: Coupe de l'échangeur de chaleur	169
Figure 89: Discrétisation spatiale de l'échangeur de chaleur	172
Figure 90: Evolution des températures dans l'échangeur pour un GC de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$	176
Figure 91: Evolution des chaleurs sensible et latente ainsi que la température du coulis	178
Figure 92: Evolution des chaleurs sensible et latente ainsi que la fraction solide	179
Figure 93: Evolution des chaleurs sensible et latente pour différentes températures de GC	180
Figure 94: Chaleur sensible et latente pour différentes fractions solides	182
Figure 95: Chaleur sensible et latente pour différentes températures de groupe froid	183
Figure 96: Evolution des températures pour l'eau et un coulis d'hydrates à 12%	184
Figure 97: Evolution de la puissance en fonction du temps pour l'eau et un coulis d'hydrates à 12 %	185

Figure 98: Comparaison entre les données de températures expérimentales et celles obtenues par le modèle numérique pour de l'eau	186
Figure 99: Comparaison des températures expérimentales / numérique pour un coulis d'hydrates	187
Figure 100: Schéma global simplifié de l'échangeur de chaleur et du réacteur	189
Figure 101: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée dans le réacteur ..	192
Figure 102: Pertes exergetiques du système « réacteur » lors d'un refroidissement d'eau....	194
Figure 103: Contributions de l'entropie générée dans le réacteur pour un coulis d'hydrates à 12%.....	195
Figure 104: Pertes exergetiques du réacteur pour un coulis d'hydrates à 12%	196
Figure 105: Comparaison des pertes exergetiques entre l'eau et un coulis à 12%	197
Figure 106: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée pour de l'eau.....	198
Figure 107: Pertes exergetiques pour de l'eau $T_{GC} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{GF} = -3^{\circ}\text{C}$	199
Figure 108: Evolution des pertes exergetiques pour de l'eau avec trois différentes T_{GC}	200
Figure 109: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée pour plusieurs T_{GC} sur de l'eau	201
Figure 110: Différentes contributions de l'entropie générée pour un coulis d'hydrates	202
Figure 111: Pertes exergetiques pour un coulis à 12% avec $T_{GC} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_{GF} = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$	203
Figure 112: Pertes exergetiques pour des coulis d'hydrates à 12% et plusieurs T_{GC}	204
Figure 113: Evolution des contributions de l'entropie générée pour plusieurs T_{GC} sur des hydrates	205
Figure 114: Influence de la fraction solide et comparaison avec de l'eau.....	206
Figure 115 : Comparaison entre puissance délivrée et pertes exergetiques pour l'eau et un coulis à 12%	207
Figure 116 : Pertes exergetiques cumulées au cours du temps pour l'eau et un coulis à 12 %	208
Figure 117: Puissance utile pour l'eau et le coulis à 12 %	209
Figure 118: Représentation 3D des différents types de cavités. Illustrations réalisées par Andrzej Falenty	237
Figure 119: Représentation 3D des trois différents types de structures (Momma <i>et al.</i> , 2011)	238

Figure 120: Représentation schématique de l'écoulement dans le tube	239
Figure 121: Comparaison entre données expérimentales et modèle mathématique	244
Figure 122: Photo des trois types de vannes présentes dans le montage	247
Figure 123: Schéma de fonctionnement d'une vanne deux voies.....	247
Figure 124: Schéma de fonctionnement d'une vanne trois voies	248
Figure 125: Schéma de fonctionnement d'une vanne 4 voies	249
Figure 126: Evolution du $c_{p,app}$ en fonction de la température pendant un changement de phase	252
Figure 127: Schéma d'un échangeur à plaques (Sarraf et al., 2015)	254
Figure 128: Schéma d'un échangeur de chaleur tubulaire (Álvarez <i>et al.</i> , 2007)	255
Figure 129: Echangeur à tubes séparés (Bontemps et al., 1994).....	255
Figure 130: Echangeurs à tubes rapprochés (Bontemps et al., 1994)	256
Figure 131: Schéma d'un échangeur multitubulaire avec chicanes (Gao et al., 2015).....	256

Index des tableaux

Tableau 1: information concernant les produits utilisés dans cette étude	67
Tableau 2: Comportement des différents types de fluides	79
Tableau 3: Revue des différentes études réalisées sur les coulis d'hydrates (en gras les études du laboratoire)	80
Tableau 4: Coefficients d'échange pour différents types de coulis / fluides et différents appareillages.....	103
Tableau 5: Comparaison des différentes méthodes de mesure des coefficients d'échange ...	104
Tableau 6: Corrélations pour les nombres de Nusselt moyens pour l'eau en régime laminaire et turbulent	105
Tableau 7 : Corrélations de la littérature pour le nombre de Nusselt pour différents types de coulis	106
Tableau 8 : Comparaison entre les données de température expérimentale et numérique.....	152
Tableau 9: Energies stockées et fournies pour différentes fractions solides.....	155
Tableau 10: Evaluation des rendements en fonction du taux d'hydrates dans le système.....	157
Tableau 11: Puissance nécessaire à la fusion des hydrates pour $T_{c,e} = 30\text{ °C}$	166

Nomenclature

Alphabet latin

A	Aire	$[m^2]$
a	Nombre moyen de molécules de CO_2 présent par cage	-
b	Nombre moyen de molécules d'eau nécessaire pour former une cage	-
c_p	Chaleur spécifique	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
D	Diamètre	$[m]$
E	Energie interne	$[J]$
e	Energie interne spécifique	$[J.kg^{-1}]$
e	Epaisseur	$[m]$
f	Facteur de friction	-
f_D	Facteur de friction de Darcy	-
g	Accélération de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$
h	Coefficient d'échange convectif	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h	Enthalpie spécifique	$[J.kg^{-1}]$
k	Indice de consistance	$[Pa.s]$
L	Longueur	$[m]$
l	Longueur d'une maille	$[m]$
M	Masse molaire	$[g.mol^{-1}]$
$\dot{m}$	Débit massique	$[kg.s^{-1}]$
m	Masse	$[kg]$
n	Indice de comportement	-
n	Quantité de matière	$[mol]$
nb_h	Nombre d'hydratation	$[mol.mol^{-1}]$
P	Pression	$[bar]$ ou $[Pa]$
P	Périmètre	$[m]$
$\dot{Q}$	Puissance	$[W]$
Q	Energie	$[J]$
Q	Débit volumique	$[m^3.s^{-1}]$

r	Rayon	[m]
R	Constante des gaz parfait	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R	Résistance thermique	[K.W ⁻¹]
S	Surface	[m ²]
S	Entropie	J.K ⁻¹
s	Entropie spécifique	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
T	Température	[K] ou [°C]
t	Temps	[s]
u	Vitesse	m.s ⁻¹
V	Volume	[m ³]
wt	Fraction massique	-
x	Position axiale	[m]
Z	Facteur de compressibilité	[Pa ⁻¹]
z	Hauteur	[m]

Alphabet grec

$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	[s ⁻¹]
ΔG	Variation d'énergie libre	[J]
ΔG_s	Variation d'énergie libre due à l'apparition de l'interface gaz-liquide	[J]
ΔG_v	Variation de l'énergie libre due à l'apparition d'une nouvelle phase	[J]
Δ_g	Variation d'énergie libre par unité de volume de produit formé	[J]
ΔH	Enthalpie de formation	[J.kg ⁻¹]
ΔP	Variation de pression	[bar] ou [Pa]
ΔT	Variation de température	[K] ou [°C]
Δt	Pas de temps	[s]
ε	Efficacité	-
η	Rendement	-
θ	Angle	-
λ	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
μ	Viscosité dynamique	[Pa.s ⁻¹]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
σ	Energie de surface pour le système hydrate-eau	[J.m ⁻²]
σ	Solubilité	[mol.mol ⁻¹]
τ	Contrainte de cisaillement	[Pa]
τ_0	Contrainte de cisaillement minimale à la paroi	[Pa]
ϕ	Fraction volumique	-
φ	Flux de chaleur	[W]

Indice et exposant

<i>a</i>	Ambiant	<i>i</i>	Initial
<i>accu</i>	accumulée	<i>int</i>	Intérieur
<i>app</i>	Apparente	<i>iso</i>	Isolant
<i>C</i>	Coulis	<i>lat</i>	Latent
<i>c</i>	Chaud	<i>liq</i>	Liquide
<i>cc</i>	Commencement de la cristallisation	<i>loc</i>	Local
<i>cond</i>	Conductif	<i>MR</i>	Metzner-Reed
<i>conv</i>	Convectif	<i>m</i>	Moyen
<i>cu</i>	Cuve	<i>mat</i>	Matériau
<i>DE</i>	Double Enveloppe	<i>max</i>	Maximal
<i>diss</i>	Dissociation	<i>min</i>	Minimal
<i>e</i>	Entrée	<i>0</i>	Référence
<i>ext</i>	Extérieur	<i>p</i>	Paroi
<i>f</i>	Froid	<i>S</i>	Solide
<i>fin</i>	Final	<i>s</i>	Sortie
<i>F</i>	Fluide	<i>sen</i>	Sensible
<i>g</i>	Gaz	<i>sp</i>	Spire
<i>GC</i>	Groupe chaud	<i>st</i>	Steel / Acier
<i>GF</i>	Groupe froid	<i>tot</i>	Total
<i>hyd</i>	Hydrate	<i>vap</i>	Vapeur

Abréviations

CMC	Concentration Micellaire Critique
DTLM	Différence de température logarithmique moyenne
FFD	Fluide frigoporteur diphasique
HC	Hydrocarbure
MCP	Matériau à Changement de Phase
PCM	Phase Change Material
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
TBAB	Tetra -n-Butyl Amonium Bromide
TBPB	Tetra -n-Butyl Phosphonium Bromide

Nombres adimensionnels

Re	Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho u D}{\mu}$
Re _{MR}	Nombre de Reynolds de Metzner-Reed	$Re_{MR} = \frac{D^n u^{2-n} \rho_H}{k \left(\frac{1+3n}{4n} \right)^n 8^{n-1}}$
Pr	Nombre de Prandtl	$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$
Pe	Nombre de Peclet	$Pe = Re Pr$
Nu ₀	Nombre de Nusselt	$Nu_0 = \frac{h D}{\lambda}$
Nu	Nombre de Nusselt corrélé à la viscosité	$Nu = Nu_0 \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0.14}$
Gz	Nombre de Graetz	$Gz = \frac{\pi Pe D}{4x}$

Introduction

De nos jours la production de froid a un impact important sur l'environnement. Elle représente 8 % des rejets de gaz à effet de serre à l'échelle mondiale, dont 80 % sont dus à la consommation d'énergie par les installations frigorifiques et 20 % au relargage des gaz frigorigènes dans l'atmosphère. Les systèmes de réfrigération nécessitent en effet l'utilisation de fluides réfrigérants possédant un fort pouvoir à effet de serre comme les HCFC, HFC. Après les protocoles de Montréal et Kyoto, leur utilisation a été très limitée et souvent interdite. Il est ainsi devenu nécessaire de trouver des fluides frigorigènes à faible émission de gaz à effet de serre ou tout du moins de réduire fortement leur emploi. Une des solutions pour réduire la quantité de fluide frigorigène utilisé est la réfrigération secondaire. En effet, en réfrigération dite à détente directe (ou primaire) de grandes quantités de fluide frigorigène sont nécessaires pour assurer la production du froid et son transport jusqu'aux lieux d'utilisation. La réfrigération secondaire quant à elle s'appuie sur une production de froid toujours assurée par le fluide frigorigène mais dont le transport est réalisé par un second fluide (fluide frigoporteur) neutre d'un point de vue environnemental (par ex. : l'eau glycolée) circulant au sein d'une boucle dite secondaire. Cela réduit fortement le volume de ces gaz à effet de serre et permet de les confiner dans les systèmes de production de froid, ce qui représente un intérêt majeur pour la réduction de leur impact sur l'environnement. Cependant la circulation de ce second fluide (frigoporteur) nécessite l'emploi de pompe et d'échangeur supplémentaires dégradant l'énergie et faisant baisser le rendement énergétique de l'installation.

Afin d'améliorer l'efficacité de ces systèmes, l'utilisation des fluides frigoporteurs diphasiques peut être une solution. En effet, contrairement aux fluides monophasiques qui transportent l'énergie par chaleur sensible, les fluides diphasiques contiennent des particules qui ont la particularité de changer de phase à des conditions de températures et pressions adaptées aux applications (ex. : passage de l'état liquide à l'état solide pour l'eau à 0 °C à pression atmosphérique). Ce processus de changement de phase nécessite de grandes quantités d'énergie que l'on appelle chaleur latente. Les fluides diphasiques ont donc la possibilité de stocker de l'énergie durant le changement de phase par chaleur latente mais également par chaleur sensible durant leur évolution en température (Zhang *et al.*, 2012;

Youssef *et al.*, 2013). Ces fluides possèdent donc une densité énergétique beaucoup plus importante que les fluides monophasiques, ce qui les rend très intéressants pour des applications de réfrigération secondaire. Les fluides diphasiques solide-liquide contiennent deux phases : une phase solide composée de matériau à changement de phase (MCP) dispersée sous forme de particules dans une phase liquide servant de phase porteuse (solution aqueuse par exemple) permettant de transporter les MCP jusqu'au lieu à refroidir. Le mélange entre la phase porteuse et les particules de MCP est appelé coulis ou sorbet (en anglais slurry). Il existe de nombreux types de coulis dont beaucoup ont été étudiés dans la littérature comme les coulis de glace (Ayel *et al.*, 2003; Bédécarrats *et al.*, 2010), les émulsions (Huang *et al.*, 2010), les fluides micro-encapsulés (Zeng *et al.*, 2009) ou encore les nano-fluides (Xuan *et al.*, 2003; Hwang *et al.*, 2009).

Cette thèse porte sur un type de coulis en particulier, les coulis d'hydrates de CO₂. Les clathrates hydrates (Sloan, 1998; Sloan *et al.*, 2008) sont des structures solides comparables à de la glace mais capables de piéger des molécules de gaz comme le CH₄ ou le CO₂ (Morgan *et al.*, 1999; Nakajima *et al.*, 2003). Ils peuvent se former à températures positives entre 0 et 10 °C et à des pressions supérieures à 1 MPa (Mao *et al.*, 2007). Ils ont également l'avantage de pouvoir se former par une simple injection de gaz au sein d'un système sans nécessiter de lourds dispositifs mécaniques (Fournaison *et al.*, 2004), contrairement au coulis de glace. Des études précédentes sur les coulis d'hydrates de CO₂ (Marinhas *et al.*, 2006) ont montré que les hydrates avaient une forte enthalpie de formation de 374 kJ.kg⁻¹, plus importante que celle de la glace (333 kJ.kg⁻¹) d'où l'intérêt d'utiliser des hydrates de CO₂ en tant que MCP dans des systèmes de réfrigération secondaire. De plus, afin de faciliter leur formation et leur stabilité des additifs peuvent également être ajoutés aux coulis d'hydrates comme des sels (TBAB, TBPB, THF) (Darbouret *et al.*, 2005; Mayoufi *et al.*, 2010) ou des surfactants (SDS) (Zhong *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2007). Pour compléter ces travaux, il est important d'étudier la mise en œuvre du procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates de CO₂ en conditions proches de l'application et ainsi d'évaluer sa faisabilité et son efficacité. Ainsi, un dispositif pré-pilote composé d'un réacteur de formation d'hydrate, d'une boucle et d'un système d'échangeur thermique a été mise en œuvre dans de précédents travaux (Jerbi *et al.*, 2009). Les premiers résultats sur ce dispositif ont permis de caractériser le mode de formation de ces coulis d'hydrates en réacteur et leurs conditions d'écoulement et de transferts thermiques en boucle de circulation.

Cette thèse s'inscrit dans la suite de ces précédents travaux puisqu'elle vise à évaluer l'efficacité globale du procédé par une approche de modélisation et de caractérisation expérimentale. L'objectif est d'une part de déterminer la capacité du système à emmagasiner l'énergie lors de la formation des hydrates au sein du réacteur de stockage. D'autre part, en se plaçant d'un point de vue utilisateur, il s'agit d'évaluer la capacité du système à restituer efficacement l'énergie lors de la dissociation des hydrates dans l'échangeur de chaleur. Pour ce faire, on s'appuiera sur une étude exergetique afin d'évaluer les irréversibilités thermodynamiques engendrées par l'ensemble du système réacteur et échangeur. Cette approche exergetique sera menée en parallèle de l'étude énergétique globale du système. Différents paramètres expérimentaux sont nécessaires pour cette étude, tels que les coefficients d'échange convectif, mais également la viscosité des coulis d'hydrates avec et sans additifs en fonction de leur taux de particules solides. Ces paramètres seront obtenus à l'aide d'études thermiques et rhéologiques réalisées sur la boucle pilote.

Après un premier chapitre traitant de l'état de l'art en rapport avec le sujet, ce document de thèse se compose de deux parties principales. La première est une caractérisation des propriétés thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates, composée d'un volet rhéologique et d'un volet thermique. L'étude rhéologique vise à déterminer dans un premier temps les viscosités des coulis d'hydrates de CO₂ seuls. Puis, dans un second temps, l'impact d'un additif sur les coulis est évalué en termes de viscosités pour différentes concentrations de particules. Enfin, ces données rhéologiques sont comparées aux données de la littérature pour différents types de coulis. L'étude thermique quant à elle a pour but d'évaluer les coefficients d'échange convectif des coulis pour différentes fractions solides et différentes vitesses d'écoulement. Les nombres de Nusselt correspondant sont calculés et comparés à des corrélations de la littérature.

Les données recueillies au cours de cette première étape de caractérisation thermo-hydraulique sont par la suite utilisées lors de l'approche système, seconde étape du document de thèse. Cette seconde étape comporte également deux volets : une évaluation des performances énergétiques des deux principaux éléments du montage expérimental, à savoir le réacteur utilisé pour la formation des hydrates et l'échangeur de chaleur pour leur dissociation ; une étude exergetique de ces différents composants. Cette approche s'appuie sur une modélisation globale du système, validée sur le dispositif expérimental, ayant pour but de

prédire le comportement thermique, énergétique et exergétique du réacteur et de l'échangeur de chaleur en régime transitoire et permanent.

Chapitre I : Etat de l'art général

Cette partie a pour but de présenter un état de l'art portant sur les systèmes de production de froid et les différents types de fluides utilisés dans ces systèmes. Puis, la bibliographie se focalisera sur les hydrates CO_2 . Leurs différentes structures, leur processus de formation mais également la méthodologie de détermination de la fraction solide contenue dans le coulis seront présentés.

I.1 Production de froid

I.1.1 Machine frigorifique

Afin de produire du froid, une machine frigorifique se compose de quatre composants principaux :

- Un compresseur ou un adsorbeur pour les cycles à sorption.
- Un condenseur.
- Un détendeur.
- Un évaporateur.

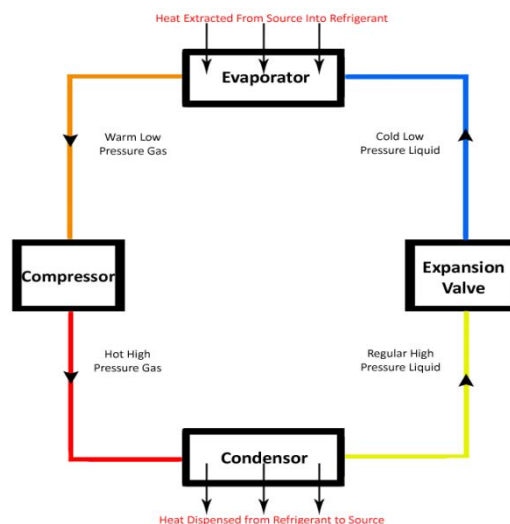


Figure 1: Schéma d'une machine de réfrigération classique

Dans une machine frigorifique un fluide frigorigène circule pour récupérer et relâcher des calories au sein de différents milieux. Pour comprendre le cycle de fonctionnement Figure 1, il faut savoir que la production de froid s'effectue au niveau de l'évaporateur. Le frigorigène à basse pression et basse température va absorber la chaleur du milieu ambiant ce qui va provoquer son évaporation, phénomène endothermique. Ceci entraîne un refroidissement du milieu à réfrigérer (enceinte du réfrigérateur, chambre à climatiser). La température et la pression du frigorigène vont ensuite augmenter lors de son passage dans le compresseur. Il restituera alors sa chaleur durant sa condensation au milieu extérieur, phénomène exothermique. Il sera ensuite détendu dans le détendeur afin de pouvoir recommencer un

nouveau cycle. Le schéma présenté en Figure 2 représente le cycle thermodynamique du fluide frigorigène au sein d'une machine frigorifique.

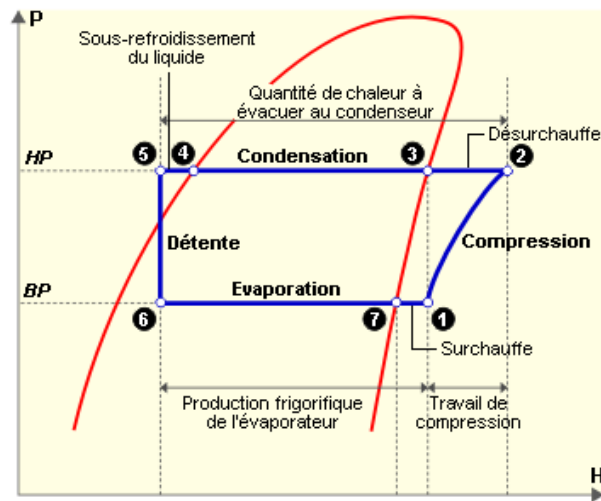


Figure 2: Cycle thermodynamique d'un fluide frigorigène

Certains systèmes n'utilisent pas de compresseur, mais une énergie annexe comme le solaire et un deuxième fluide caloporteur, on les appelle des cycles à sorption.

I.1.2 Systèmes de réfrigération

I.1.2.1 Réfrigération primaire

La réfrigération primaire (ou système à détente directe) Figure 3 est représentée par un fonctionnement classique, comme décrit précédemment, utilisant un fluide frigorigène pour produire et transporter le froid puis le transférer via l'évaporateur. L'avantage de ce type de système est sa simplicité de réalisation. Son principal inconvénient est l'utilisation pour le transport du froid d'importantes quantités de fluide frigorigène néfastes pour l'environnement circulant dans l'ensemble de la boucle. Une solution permettant le confinement de ces fluides frigorigènes est la réfrigération secondaire.

I.1.2.2 Réfrigération secondaire

En réfrigération secondaire (système indirect) Figure 3, le froid produit par l'évaporation du fluide frigorigène est transmise à un fluide frigoporteur (caloporteur) neutre d'un point de vue environnemental comme l'eau. Ce caloporteur a pour rôle de distribuer le froid jusqu'au lieu d'utilisation. L'avantage de ce type de système est le confinement du fluide frigorigène, puisque qu'il ne sert plus qu'à la production de froid, ce qui réduit fortement les quantités

utilisées. Pour fonctionner, la réfrigération secondaire nécessite un échangeur de chaleur supplémentaire et une pompe afin de mettre le fluide caloporteur en circulation. Ces différents équipements nécessitent un apport d'énergie supplémentaire diminuant l'efficacité globale du système. Cette thèse s'intéresse uniquement aux systèmes de réfrigération secondaire.

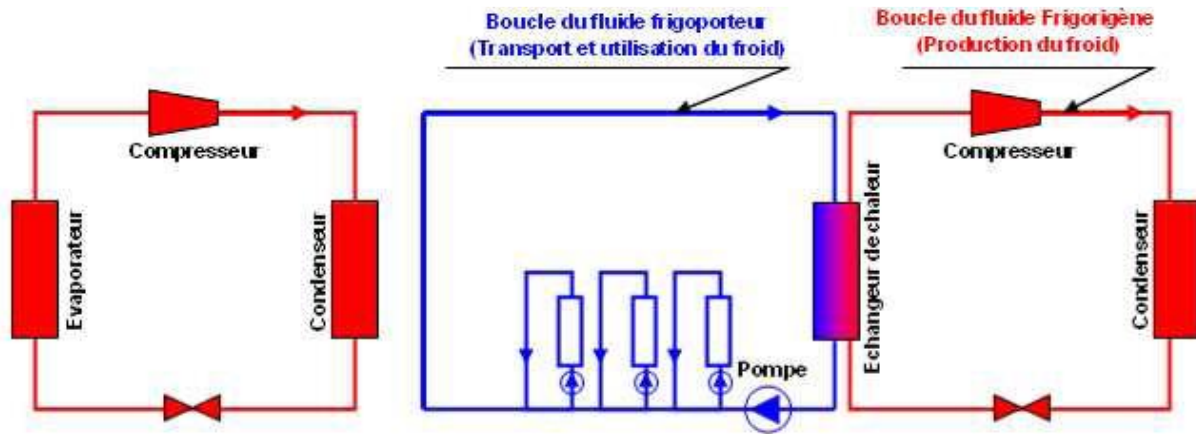


Figure 3: Schéma d'un système de réfrigération primaire à gauche et secondaire à droite

I.2 Différents types de fluides employés dans les systèmes frigorifiques

Le fonctionnement des machines frigorifiques requiert l'emploi de différents types de fluides : Les fluides frigorigènes pour la fabrication du froid et les fluides frigoporteurs pour son stockage et transport jusqu'au lieu d'utilisation dans les systèmes de réfrigération secondaire.

I.2.1 Fluides frigorigènes

Ils sont utilisés pour produire le froid dans les systèmes de réfrigération. Afin d'être performants, ils doivent posséder des propriétés thermodynamiques leur permettant de s'évaporer et de se condenser aux températures et pressions requises par les applications visées. Il en existe différents types, parmi lesquels :

- les ChloroFluoroCarbures (CFC) : gaz fluorés interdits depuis le protocole de Montréal de 1987 en raison de leur impact sur la couche d'ozone ;
- les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) : gaz fluorés utilisés en remplacement des CFC, moins stables ce qui les rend un peu moins nocifs que ces derniers, néanmoins ayant un impact sur la couche d'ozone et étant considérés comme gaz à effet de serre ; appelés à une disparition d'ici 2030 (protocole de Copenhague) ;
- les HydroFluoroCarbures (HFC) : gaz non fluorés donc sans impact sur la couche d'ozone, mais présentant un potentiel de réchauffement (gaz à effet de serre) ; moins dangereux que ses prédécesseurs, il doit cependant rester sous contrôle et être confiné le plus possible de manière à éviter au maximum tout type de fuites
- les HydroFluoro-Oléfines (HFO) : nouveaux composés, non saturés (double liaison C-C), les rendant très réactifs dans l'atmosphère et avec une durée de vie très limitée (inférieure à un mois), ce qui diminue fortement leur impact sur l'environnement ; leur pouvoir de réchauffement global (GWP) de l'ordre de 5 est nettement inférieur à celui des HFC (entre 100 et 8000) ; son principal inconvénient vient des produits issus de sa dégradation puisque sa décomposition forme de l'acide trifluoroacétique (TFA) potentiellement dangereux pour l'environnement lorsqu'il passe dans l'hydrosphère.

I.2.2 Les fluides frigopORTEURS

Bien que les propriétés environnementales des fluides frigorigènes soient en constante amélioration ils ne sont pas encore neutres, d'où l'intérêt des fluides frigopORTEURS. Ces derniers ont pour but de transporter le froid du lieu de production vers le lieu d'utilisation. Afin de remplir cet objectif, ils doivent posséder une forte densité énergétique et de bons coefficients de transfert de manière à emmagasiner et restituer facilement de grandes quantités de chaleur. Ils doivent de plus être non polluants et avoir une viscosité suffisamment faible pour diminuer les pertes par frottement le long des canalisations. Il en existe deux sortes (Fournaison *et al.*, 2000) : les monophasiques et les diphasiques.

I.2.2.1 Fluides monophasiques

Les fluides monophasiques échangent de la chaleur sensible avec le milieu à refroidir. Ils sont actuellement les plus utilisés en réfrigération secondaire. Il en existe de plusieurs types tels que les gaz comme l'azote pour le transport à basse température, ou encore les solutions aqueuses saturées en sels (saumures) comme le chlorure de sodium. Des mélanges d'eau et d'alcool comme le mono-éthylène glycol et le propylène glycol peuvent également être trouvés.

I.2.2.2 Fluides diphasiques

Ces fluides ont la particularité d'avoir simultanément deux phases en présence. Il en existe deux sortes : les mélanges liquide-vapeur et les mélanges liquide-solide comme les coulis de glace ou d'hydrates. Seuls les mélanges liquide-solide seront abordés dans cette thèse.

Dans le cas des fluides liquide/solide, la phase solide est constituée de particules en suspension dans une phase liquide. Le transport des calories s'effectue ainsi de deux manières : par chaleur latente lors de la formation et la dissociation de la phase solide, mais également par chaleur sensible lors de l'élévation ou la diminution de température du fluide. Ils peuvent ainsi transporter beaucoup plus de chaleur par unité de volume que les fluides monophasiques. Par exemple, dans le cas des coulis de glace, l'enthalpie de fusion de la glace est de 333 kJ.kg^{-1} , tandis que la chaleur sensible de l'eau liquide est de $4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La quantité de chaleur dégagée par chaleur latente est donc 80 fois plus importante que celle par chaleur sensible (pour une variation de température de 1 K). On comprend ainsi l'intérêt qu'apportent les fluides diphasiques par rapport aux monophasiques. La chaleur latente de

fusion mise en œuvre lors de leur changement de phase en fait ainsi de bons candidats pour les systèmes de réfrigération secondaire.

1.2.2.3 Avantages et inconvénients des frigopORTEURS

Les frigopORTEURS monophasiques possèdent l'avantage d'être faciles à utiliser puisqu'ils circulent simplement dans la boucle du circuit secondaire en échangeant de l'énergie par chaleur sensible au niveau de l'échangeur. Les systèmes à frigopORTEURS monophasiques ont une efficacité globale assez faible et nécessitent l'emploi de canalisations possédant un diamètre élevé et des débits importants pour assurer un échange thermique suffisant.

Les frigopORTEURS diphasiques possèdent quant à eux une plus grande densité énergétique (Malek *et al.*, 1991; Fournaison *et al.*, 2000) ce qui permet de réduire les débits de circulation des fluides ainsi que le diamètre des canalisations. Selon la nature du fluide, les températures de changement de phase sont variées, leur permettant ainsi de s'adapter à des applications nécessitant des températures très différentes allant de la conservation des aliments (-5 °C) à la climatisation domestique (10 °C). Par contre, ces fluides présentent un inconvénient lié au procédé de formation de la phase solide, qui nécessite un surcout à la fois économique et énergétique. Il est ainsi possible de citer les matériaux à changements de phase microencapsulés, les coulis de glace mais également les coulis d'hydrates de CO₂ qui vont être plus amplement détaillés dans la suite de cette partie.

Il existe plusieurs types de fluides frigopORTEURS diphasiques, parmi lesquels les coulis de glace et les coulis d'hydrates. La différence entre ces coulis réside dans les procédés de fabrication et leurs propriétés thermophysiques. Les coulis de glace sont formés à pression atmosphérique par des échangeurs de chaleur spéciaux. La formation des cristaux de glace qui en résulte est ensuite collectée par brossage ou raclage. Ils sont déjà utilisés dans certains secteurs comme le stockage du froid dans l'alimentaire. Les coulis d'hydrates de gaz peuvent quant à eux être formés par injection de gaz ou par refroidissement, à pressions modérées (1-2 MPa). Ils peuvent donc s'affranchir des procédés de raclage brossage (énergivores et peu fiables), mais nécessitent une production et un fonctionnement sous pression. Néanmoins, les hydrates de CO₂ présentent une chaleur latente de fusion (374 kJ.kg⁻¹) supérieure à celle de la glace (333 kJ.kg⁻¹), ce qui les rend très attractifs pour le stockage et le transport de froid.

I.3 Les hydrates

I.3.1 Définition

I.3.1.1 Différents types d'hydrates

Les hydrates également appelés clathrates, dont le nom provient du grec Klathron signifiant "barrière", sont des structures cristallines possédant la capacité de piéger des molécules. Ils sont composés de molécules liées entre elles par des liaisons hydrogènes formant des cages lors de leur cristallisation Figure 4. Ils sont alors capables lors de ce processus de piéger un grand nombre d'espèces moléculaires différentes.

Les hydrates se forment généralement à basses températures et pressions élevées. La structure des cages formées dépend de la molécule piégée, également appelée molécule invitée (Jeffrey *et al.*, 1967; Englezos, 1993; Sloan, 1998; Sloan *et al.*, 2008). En règle générale, la molécule hôte formant la cage est de l'eau cristallisée comparable à de la glace. La molécule piégée est souvent un gaz comme le méthane CH_4 , dans le cas des hydrates de gaz naturels. Ces hydrates peuvent se trouver à l'état naturel au fond des océans mais peuvent également se former dans les pipelines bloquant ainsi le passage du gaz. Dans ce cas les hydrates sont néfastes et l'objectif va être d'empêcher leur formation. Une autre molécule formant des hydrates est le CO_2 (Delahaye *et al.*, 2008; Jerbi *et al.*, 2010). Il existe d'autres hydrates de sel qui se forment à pression atmosphérique, tels que le TBAB, TBPB et THF (Martinez, 2008; Mayoufi *et al.*, 2010; Clain *et al.*, 2011; Mayoufi *et al.*, 2011). Il est également possible de les combiner avec des gaz, ils sont alors nommés hydrates mixtes.

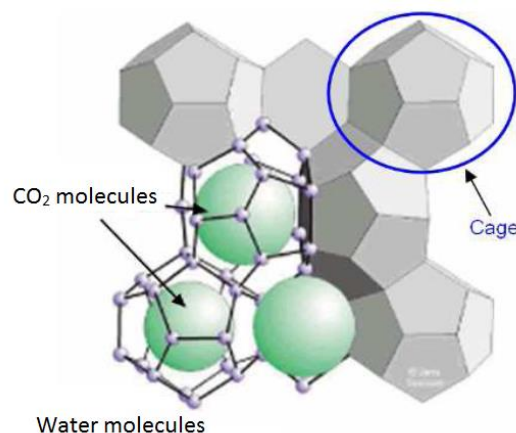


Figure 4: Représentation d'un hydrate de gaz (Marum, 2009)

I.3.1.2 Intérêts et inconvénients des Hydrates de gaz naturels

Contrairement aux hydrates de CO_2 formés dans un dispositif expérimental comme présenté dans ce rapport, certains types d'hydrates peuvent se former à l'état naturel comme les hydrates de CH_4 . Ce type d'hydrate se forme principalement dans les fonds marins (Davidson *et al.*, 1978; Tréhu *et al.*, 2006) où la température est basse et la pression élevée. En effet, le méthane contenu dans les hydrates provient de la décomposition des matières organiques qui se déposent dans les sédiments marins sous forme de strates. Ces roches étant poreuses, elles contiennent de l'eau de mer et de la matière organique. Lorsque ces bulles de méthane se forment dans la phase liquide et se déplacent dans une zone où la température et la pression sont adéquates, les hydrates se forment. Les hydrates de méthane sont ainsi plus nombreux dans les zones sédimentaires à forte porosité. La carte ci-dessous représente les différentes zones off-shore et on-shore à fortes concentrations d'hydrates de CH_4 .

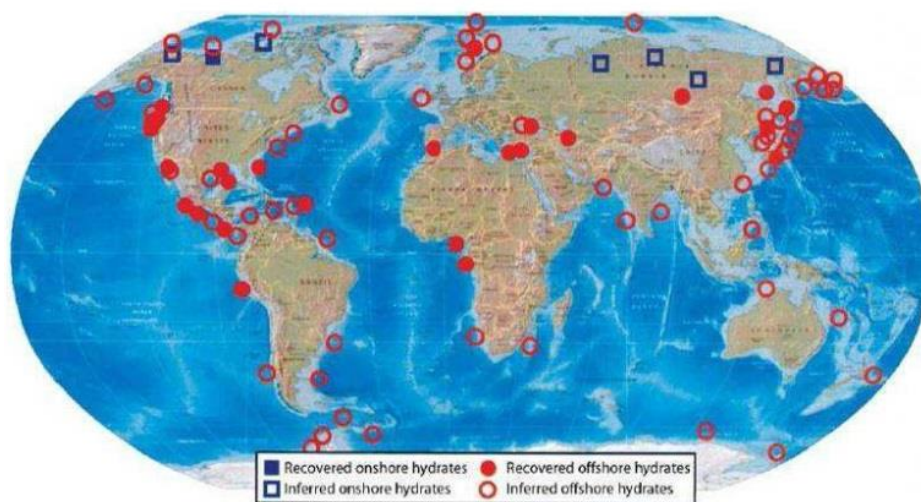


Figure 5: Présence d'hydrates de gaz à l'état naturel (Tréhu *et al.*, 2006)

A l'échelle mondiale, les hydrates de méthane à l'état naturel sont estimés entre 500 et 2500 Gt. Le principal intérêt de ces réserves d'hydrates est le gaz qu'elles contiennent, ainsi de nombreux auteurs se sont intéressés aux moyens d'exploiter ces gisements (Holder *et al.*, 1988; Taylor *et al.*, 2007). De plus, de nombreuses études ont été réalisées sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz (Herri *et al.*, 1999; Anderson, 2003) afin de récupérer le gaz contenu dans ces réserves naturelles. De nouveaux procédés de séparation au sein d'un milieu poreux ont ainsi vu le jour comme la dépressurisation (Kelkar *et al.*, 1998; Sloan, 2000) consistant à diminuer la pression du système en dessous de la pression de dissociation pour une température constante. Mais également la stimulation thermique (Kelkar *et al.*,

1998), procédé consistant à élever la température du système au-dessus de la température de formation des hydrates de manière à entraîner leur dissociation. D'autres auteurs ont également étudié les hydrates pour des applications de dessalement de l'eau de mer (Parker, 1942) et de traitement des eaux usées (Garett *et al.*, 1989).

Cependant, bien que très intéressant pour le stockage de gaz, la formation de ces hydrates de CH₄ peut également se révéler problématique en particulier dans l'industrie pétrolière lorsque ces derniers se forment dans les pipelines (Hammerschmidt, 1934; Deaton *et al.*, 1946), obstruant les conduites de gaz. Ainsi de nombreuses études consistant à inhiber leur formation ont été réalisées. La principale solution consiste à ajouter des additifs dans les pipelines afin de prévenir leur formation. Trois types d'additifs ont été étudiés : les additifs thermodynamiques (alcools, électrolytes) (Englezos *et al.*, 1988; Makogon *et al.*, 1997; Sun *et al.*, 2001) dont le but est de modifier les conditions d'équilibres des hydrates. Bien qu'efficace cette méthode nécessite l'ajout de grande quantités d'additifs, ce qui a freiné son développement. Les additifs cinétiques (polymères) (Lederhos *et al.*, 1996; Gaillard *et al.*, 1999; Kelland *et al.*, 2000) ayant pour objectif d'empêcher le grossissement et donc l'agglomération des hydrates. Enfin les additifs dispersifs (antiagglomérants) (Koh, 2002; Kelland *et al.*, 2009; Talaghat *et al.*, 2009) ont pour objectif de favoriser l'écoulement des hydrates sous forme de coulis et ainsi limiter la formation d'agglomérats.

I.3.2 Structures des hydrates

Les clathrates hydrates, couramment appelés hydrates, présentent des structures cristallines sous la forme de polygones plans, la molécule invitée ayant une influence sur ces structures.

La molécule hôte étant généralement de l'eau de formule H₂O, les liaisons H-O-H forment un angle de 109°, ce qui implique un arrangement de type pentagonal pour la formation des cages. Ainsi, l'association de 12 pentagones peut conduire à la formation de dodécaèdres réguliers (5¹²).

On compte en fait 5 types de cavités polyédriques de base (5¹², 5¹²6², 5¹²6⁴, 5¹²6⁸ et 4³5⁶6³) formées par les molécules d'eau comme le montre la Figure 6. L'assemblage de ces différentes cavités conduit à former trois types de structures dénommées: structure «cubique I», «cubique II» ou structure «hexagonal H». La structure I (Pauling *et al.*, 1952) se forme avec des petites molécules invitées de diamètre compris entre 4,2 et 6 Å (CO₂, CH₄, H₂S). La structure II (Claussen, 1951) se forme avec des petites molécules invitées de diamètre

inférieur à 4,2 Å (O_2 , N_2) pouvant occuper les petites et les grandes cages, ou des molécules de diamètre compris entre 6 et 7 Å (C_3H_8 , iso- C_4H_{10}) ne pouvant occuper que les grandes cages. Les structures I et II peuvent se former par l'occupation de la petite ou de la grande cavité, ou bien des deux, et par un seul ou plusieurs types de molécule de gaz. En revanche la structure H (Ripmeester *et al.*, 1998) nécessite que tous les types de cage soient occupés et requiert ainsi deux molécules invitées de taille différentes. Le détail des cavités et structures des clathrates hydrates est fourni en Annexe 1.

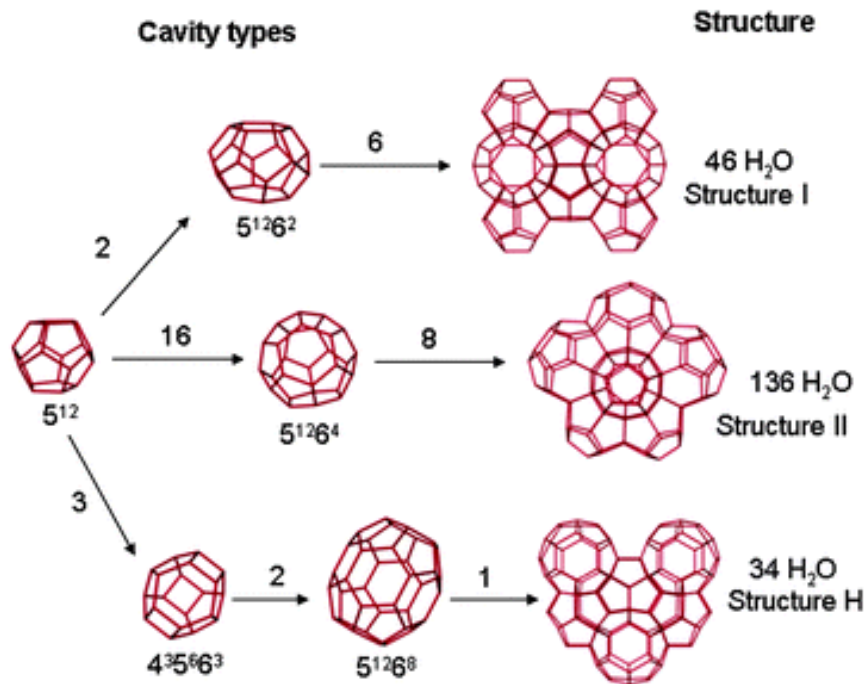


Figure 6: Différents types de cavités et structures pour les hydrates (Perrin *et al.*, 2013)

Lorsque les cavités sont occupées par un seul type de molécule, on parle d'hydrate simple. En revanche, si deux types de molécules différentes occupent les cavités, on parle alors d'hydrate mixte. Les hydrates étant des composés non stœchiométriques, il arrive qu'ils se forment sans que toutes les cavités soient remplies. La composition de l'hydrate dépend alors de paramètres extérieurs comme la température et la pression. Afin d'étudier la composition des hydrates, il est important de définir leur équation de formation ainsi que leur nombre d'hydratation.

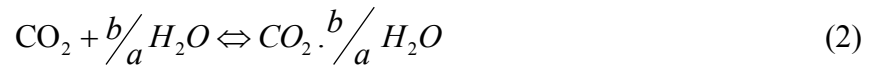
I.3.3 Formation des hydrates

I.3.3.1 Equation de formation

Afin de définir l'équation de formation des hydrates, le cas général d'un hydrate de CO_2 est pris comme exemple. Ainsi, en présence d'eau et de CO_2 , le processus de formation des hydrates s'écrit de la manière suivante.



Si l'on est en présence d'une seule mole de CO_2 , il suffit de diviser par a l'équation précédente, et l'on obtient alors l'équation suivante.



A partir de ces équations, il est possible de connaître le nombre de moles de chaque espèce nécessaire à la formation des hydrates de CO_2 et ainsi d'en déduire le nombre d'hydratation nb_h , représenté par le ratio b/a .

I.3.3.2 Nombre d'hydratation

La connaissance de la structure de l'hydrate permet de déterminer son nombre d'hydratation représentatif de sa composition. Cette grandeur représente le nombre moyen de moles d'eau par moles de gaz. Le nombre d'hydratation s'écrit ainsi de la manière suivante :

$$nb_h = \frac{\text{moles d'eau}}{\text{moles de gaz}} \quad (3)$$

Concernant l'hydrate de CO_2 de structure I, la valeur du nombre d'hydratation utilisé dans la présente étude est de 7,23 comme défini par Kang *et al.* (2001). A partir de cette grandeur, il est possible de déterminer certaines propriétés des hydrates comme la fraction d'hydrates présents dans le système ou leur masse molaire utilisées pour évaluer la quantité d'énergie disponible dans le coulis d'hydrates (Yang *et al.*, 2008).

I.3.3.3 Mécanisme de formation des hydrates

Les hydrates se forment sous certaines conditions de pression et de température, comme le montre la Figure 7 représentant le diagramme de phase des hydrates de CO_2 . Il existe 5 zones de cohabitation diphasiques, 6 courbes d'équilibres tri-phasiques et deux points quadruples. Ainsi, dans le cadre de cette étude qui s'intéresse au changement de phase liquide-solide des systèmes hydrates-liquide aqueux, il est nécessaire de se placer entre les points quadruples Q_1 et Q_2 . Un système dont la pression est comprise entre 1,2 et 4,4 MPa sous une température comprise entre 273,15 et 283,15 K est donc favorable à la formation d'hydrates en phase liquide aqueuse.

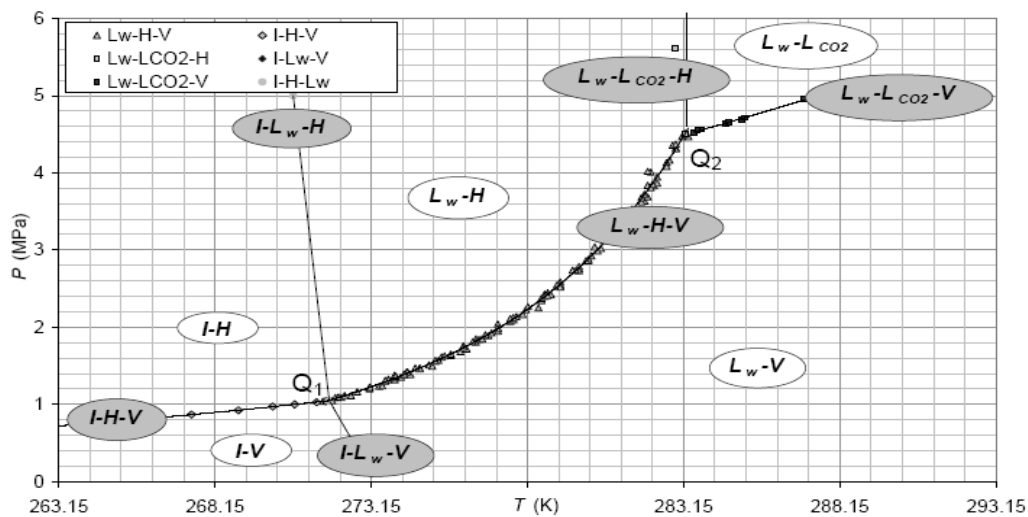


Figure 7: Diagramme de phase du mélange eau CO_2 (Marinhas, 2006)

Contrairement aux coulis de glace dont la température de formation est limitée à 273 K, les coulis d'hydrate se forment à des températures plus élevées permettant ainsi d'élargir la gamme de température d'application en réfrigération secondaire.

La formation de cristaux d'hydrates obéit au processus classique de cristallisation et se déroule ainsi en deux étapes principales : la nucléation et le grossissement (Vysniauskas *et al.*, 1983; Vysniauskas *et al.*, 1985). A partir d'une certaine pression à une température donnée, le système se situe dans une zone favorable à la cristallisation des hydrates (exemple : zone diphasique liquide-hydrate L_w-H , en excès d'eau, Figure 7). La formation d'un cristal (nucléation) entraîne une variation de l'énergie libre du système, à cause de la nouvelle phase en formation. Comme montré par Englezos *et al.* (1987), cette variation d'énergie libre s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = A_p \sigma + \Delta_g V_p \quad (4)$$

où ΔG est la variation d'énergie libre, ΔG_s , la variation d'énergie libre due à l'apparition de l'interface gaz-liquide, ΔG_v , la variation d'énergie libre due à l'apparition d'une nouvelle phase, Δ_g , la variation d'énergie libre par unité de volume, A_p la surface des cristaux, V_p leur volume. ΔG va dépendre de la taille des nucleus, et particulièrement de leur rayon. Cette variation passe par un maximum défini à partir de la relation suivante :

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta_g} \quad (5)$$

Si le nucleus a un rayon inférieur à ce rayon critique, il sera instable et sera amené à disparaître. Par contre, s'il est supérieur, il sera stable et pourra se développer. Cette seconde étape s'appelle le grossissement.

La durée de la phase précédant la cristallisation ne peut être prédite à l'avance étant donné que la nucléation dépend de la probabilité qu'un germe au moins égal à la taille critique ne se forme. Cette taille dépend du réarrangement cinétique des molécules d'eau et de l'énergie nécessaire à la formation d'un nucleus de taille critique (Vysniauskas et al., 1985). Cette durée est appelée le temps d'induction. Des travaux réalisés sur ce temps d'induction tendent à prouver que la nature de l'eau, sa température ou le fait qu'elle soit agitée ont un impact sur le temps d'induction (Hammerschmidt, 1934). Il est intéressant de signaler qu'une eau ayant déjà servi à la formation d'hydrates présente un temps d'induction beaucoup plus court, ce qui suggère un effet mémoire de l'eau (Herri et al., 1999; Link *et al.*, 2003; Linga *et al.*, 2007).

Le grossissement se fait de deux manières différentes. Soit par consommation du gaz dissous dans l'eau, soit par agglomération de particules. Afin de quantifier le grossissement par consommation de gaz, il est possible de procéder de deux manières différentes : mesurer la quantité de gaz d'appoint nécessaire pour maintenir une pression constante ; calculer la quantité de gaz consommée pour la formation d'hydrates grâce à la chute de pression observée.

Comme mentionné précédemment, la baisse de pression est significative de la formation d'hydrates. Ceci est un effet macroscopique, mais il découle de phénomènes à l'échelle microscopique, la diffusion moléculaire et l'adsorption à la surface de la particule d'hydrate.

1.3.3.4 Evaluation de la fraction solide

La connaissance du taux de solide au sein d'un fluide frigoporteur diphasique est un élément essentiel à la maîtrise des écoulements et à la détermination de l'énergie disponible dans le coulis. C'est pourquoi, un modèle de conversion théorique permettant de déterminer la fraction d'hydrate dans un coulis à partir de grandeurs mesurées comme la pression, la température ou la quantité de gaz injectée a été utilisé (Marinhas et al., 2006).

Ce modèle de conversion en hydrates est basé sur un bilan des quantités de CO₂ mises en jeu dans les différentes phases du système, à l'état vapeur, en phase aqueuse liquide ainsi que dans la phase hydrate. En effet, à partir de la quantité de matière totale de CO₂ injectée dans le système, du nombre d'hydratation et de la solubilité, il est possible d'en déduire la quantité de dioxyde de carbone contenue dans chacune des trois phases par le bilan suivant :

$$n_{CO_2,tot} = n_{CO_2,liq} + n_{CO_2,vap} + n_{CO_2,hyd} \quad (6)$$

Avec n, la quantité de matière de CO₂ présente dans les différentes phases en mole.

La quantité totale de CO₂ injectée est connue initialement (par exemple à l'équilibre liquide-vapeur à l'état initial) et les quantités de CO₂ en phase vapeur et liquide sont définies en fonction de la pression, température et solubilité, en supposant l'équilibre atteint :

$$n_{CO_2,tot} = (\sigma_{CO_2,H_2O})(n_{H_2O,tot}) + \left(\frac{P_{CO_2}}{ZRT} \right) V_{vap} + n_h \quad (7)$$

Avec: σ_{CO_2,H_2O} , la solubilité du CO₂ dans l'eau en $mol_{CO_2} \cdot mol_{H_2O}^{-1}$.

V, volume en m³.

R, constante des gaz parfait, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Z, facteur de compressibilité en Pa⁻¹.

n_h , quantité d'hydrate, égale à la quantité de CO_2 dans l'hydrate $n_{\text{CO}_2, \text{hyd}}$ (pour un hydrate de formule $\text{CO}_2 nb_h \text{H}_2\text{O}$, avec nb_h le nombre d'hydratation, cf. partie I.3.3.2).

Ainsi, après développement et réarrangement des différents termes, il est possible de définir la quantité d'hydrates formée n_h par ce bilan de matière. Ces différentes opérations ont été obtenues dans le cadre d'une précédente thèse (Marinhas, 2006). L'équation finale définissant la quantité d'hydrates formée est présentée ci-dessous :

$$n_h = \frac{n_{\text{CO}_2, \text{tot}} - \sigma_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}, \text{tot}} - \frac{P_{\text{CO}_2}}{ZRT} \left(V_{\text{tot}} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}, \text{tot}} (M_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} M_{\text{CO}_2})}{\rho_{\text{liq}}} \right)}{1 - \sigma_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} nb_h + \frac{P_{\text{CO}_2}}{ZRT} \left(\frac{nb_h (M_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} M_{\text{CO}_2})}{\rho_{\text{liq}}} - n_{\text{H}_2\text{O}, \text{tot}} \left(\frac{M_{\text{hyd}}}{\rho_{\text{hyd}}} \right) \right)} \quad (8)$$

Avec, ρ_{liq} , la masse volumique de liquide en kg.m^{-3} .

M , la masse molaire de l'espèce considérée en g.mol^{-1} .

nb_h , le nombre d'hydratation qui dans le cas présent est égal à 7,23.

L'intérêt principal de ce modèle est qu'il permet de connaître la quantité d'hydrates formée simplement à partir de la mesure de la pression et de la température au point d'équilibre final.

Il est désormais possible à partir de la quantité d'hydrates formée d'en déduire des grandeurs associées comme les fractions solides massique et volumique.

$$wt_S = \frac{m_S}{m_S + m_{\text{liq}}} = 1 - wt_{\text{liq}} \quad (9)$$

$$\phi_S = \frac{V_S}{V_S + V_{\text{liq}}} = 1 - \phi_{\text{liq}} \quad (10)$$

Avec : wt_S , la fraction massique de la phase solide.

ϕ_S , la fraction volumique de la phase solide.

Afin de déterminer la fraction solide du coulis durant l'étude expérimentale, un programme a été créé sous Visual-Basic (Figure 8).

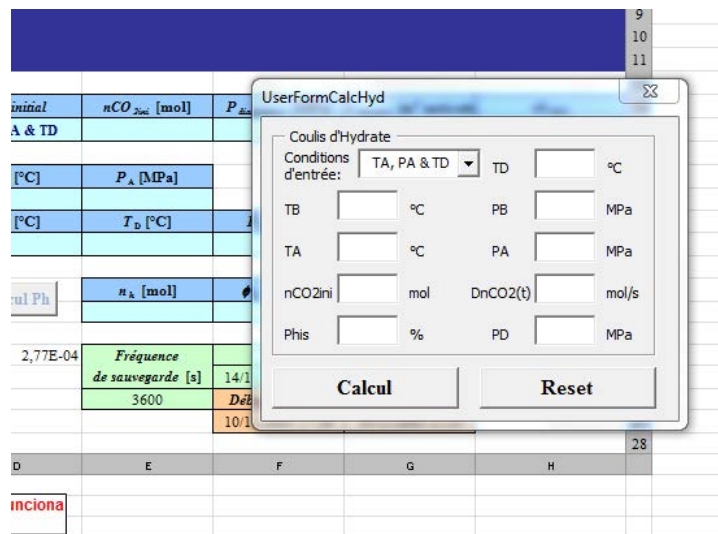


Figure 8: Modèle VBA permettant de déterminer la fraction solide dans le coulis

Pour ce faire, le modèle a besoin de trois paramètres afin de déterminer la fraction solide du coulis. La pression et la température du système à l'état initial liquide-vapeur (notées TA et PA) ainsi que la température finale atteinte par le coulis lorsque le système est à l'équilibre (notée TD). Le volume d'eau contenue dans le réacteur ainsi que le volume total de ce dernier sont également des paramètres à renseigner dans le modèle.

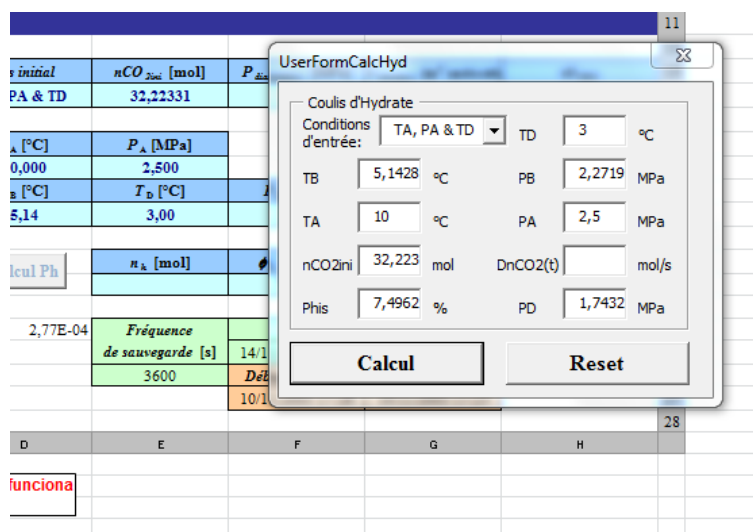


Figure 9: exemple d'application du modèle VBA

La Figure 9 montre un exemple d'utilisation du code VBA ou pour une température initiale de 10 °C et une pression de 25 bar avec une température finale estimée à 2 °C : le modèle donne une fraction solide volumique d'environ 7,5 %.

Chapitre II : Montage expérimental

Afin de réaliser les études rhéologiques, thermiques et énergétiques sur les coulis d'hydrates de CO₂ présentées dans ce rapport, un montage expérimental composé d'un réacteur de formation ainsi que d'une boucle de circulation a été mis en place. Un second dispositif constitué d'une boucle simple a également été utilisé pour évaluer les propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'un additif. Ce chapitre présente tout d'abord les éléments constitutifs de ces deux dispositifs expérimentaux. Les cycles thermodynamiques de formation et dissociation d'hydrates et les protocoles expérimentaux associés sont décrits dans une seconde partie.

II.1 Réacteur agité pour la formation d'hydrates

Le réacteur (Figure 10) est en acier inoxydable d'un diamètre de 273 mm sur une hauteur de 495 mm et possède des parois d'épaisseur de 5 mm. Il a un volume interne de 26,4 l et est dimensionné pour résister à une pression de fonctionnement limitée à 3,5 MPa et une pression d'épreuve de 5 MPa. Une double enveloppe lui est associée pour permettre la circulation du fluide réfrigérant (eau glycolée) venant du groupe froid. Cet apport de froid est nécessaire pour la formation des hydrates. Un système d'agitation mécanique à entraînement magnétique est également présent pour assurer l'homogénéisation du coulis au sein du réacteur.

Deux hublots de visualisation à 90° permettent d'observer la formation des hydrates de CO₂ dans le réacteur, au niveau de l'interface eau-gaz. Les parois métalliques du réacteur sont recouvertes à l'extérieur d'une couche d'isolant de type Armaflex afin de limiter les déperditions thermiques du système vers l'ambiance. L'injection de gaz dans le réacteur s'effectue par l'intermédiaire de tubes capillaires en acier inoxydable de diamètre extérieur 3,17 mm et d'épaisseur 0,71 mm, reliés à la bouteille de dioxyde de carbone via un manodétendeur. Des vannes manuelles permettent le dégazage et le remplissage du réacteur. Une soupape de sécurité permet de dégazer à partir d'une pression de 3,6 MPa pour éviter tout risque de sur-pressurisation pouvant endommager le réacteur.

Afin de mesurer la température et la pression à l'intérieur du réacteur, ce dernier est équipé de PT100, de capteurs de pression et d'un manomètre afficheur (0-4 MPa). Les caractéristiques de ces équipements sont données dans la partie II.2.2 de ce rapport.

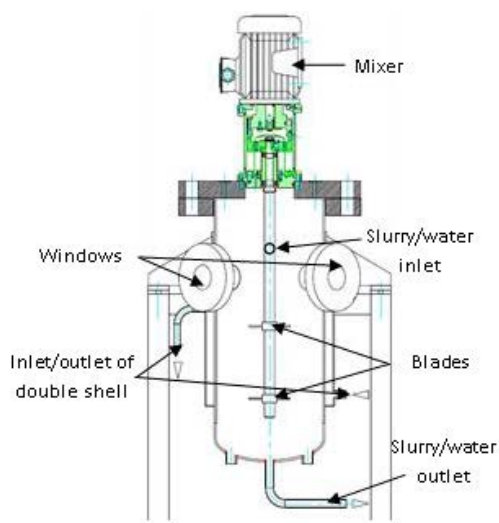


Figure 10: Schéma et photo du réacteur de formation d'hydrates

Enfin, le réacteur possède un orifice d'entrée et deux de sorties pour permettre l'écoulement du coulis dans la boucle de circulation.

II.2 Boucle de circulation associée au réacteur agité

La boucle expérimentale est constituée d'éléments tubulaires en acier inoxydable de diamètre intérieur de 7,74 mm et de diamètre extérieur de 9,52 mm. La connexion avec le réacteur se fait par un système de vannes trois voies, ce qui permet l'utilisation indépendante de la boucle ou du réacteur mais aussi de faire fonctionner les deux ensemble. Une description plus détaillée de ces vannes est donnée en annexe 3. Le fluide circule grâce à une pompe 220-type Axflow Micro Pump (pression différentielle 0,4 MPa, pression statique 10 MPa) à vitesse réglable, équipée d'un variateur de fréquence. Deux débitmètres sont également présents : un de type Coriolis et un de type électromagnétique placés respectivement après et avant le réacteur de formation. Cela permet ainsi d'avoir une vérification du débit par une double mesure. Le débitmètre Coriolis (massique) est plus précis mais le débitmètre électromagnétique (volumique) est plus résistant aux changements de phase et permet ainsi vérifier la valeur donnée par le débitmètre Coriolis. Le débit maximum (pour l'eau) est de 203 l.h^{-1} ce qui correspond à une vitesse d'écoulement de $1,2 \text{ m.s}^{-1}$, soit un $Re_{\text{max}} \sim 7383$ pour de l'eau à 10°C . Ainsi des études en régime laminaire et turbulent peuvent être réalisées au sein de cette boucle.

La boucle comporte un tube chauffant nécessaire à la détermination des coefficients d'échange, un capteur de pression différentielle nécessaire à la mesure des pertes charge pour l'étude rhéologique et un échangeur de chaleur utilisé pour dissocier les hydrates et quantifier l'énergie relâchée lors de cette dissociation (cf. II.2.1).

Enfin, comme c'est le cas pour le réacteur, la boucle expérimentale est isolée thermiquement par un isolant de type Armaflex. Afin d'avoir un suivi en température et en pression de l'ensemble du système, 18 PT100 et thermocouples ainsi que 4 capteurs de pression sont répartis sur l'ensemble du montage comme montré sur la Figure 11.

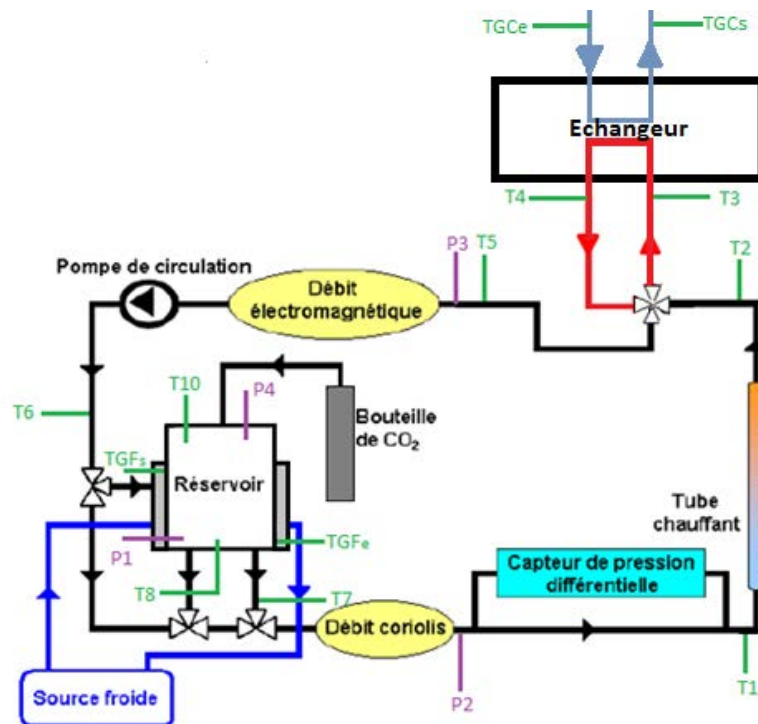


Figure 11: Schéma du montage expérimental

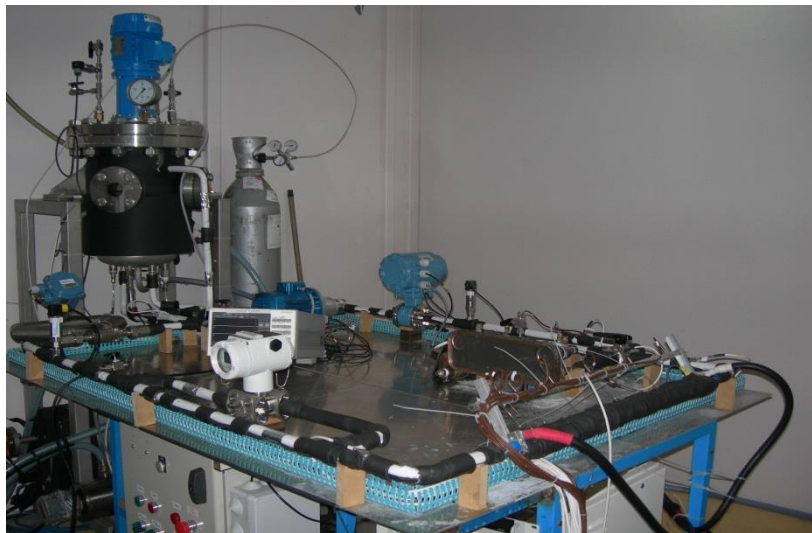


Figure 12: Photo du montage expérimental

La photo ci-dessus représente l'ensemble des éléments constitutifs du dispositif expérimental à l'exception de l'échangeur de chaleur qui n'est pas visible sur cette photo.

II.2.1 Eléments associés à la boucle

II.2.1.1 Capteur de pression différentielle

Le capteur de pression différentielle est un instrument permettant de mesurer les pertes de charge sur une section droite de la boucle entre deux points. Cette différence de pression représente les frottements du fluide le long de la boucle.



Figure 13: Photo du capteur de pression différentielle

Ce capteur est doté d'une membrane oscillante vibrant en fonction du débit de fluide qui la traverse et le déplacement de la membrane engendré par cette vibration est ensuite converti en force de pression. Ainsi, plus le fluide circule rapidement, plus les frottements sont importants et plus la perte de charge sera élevée entre les deux points de la boucle. Par ailleurs le débitmètre Coriolis associé au capteur de pression différentielle permet de réaliser l'étude rhéologique et forment ce que l'on appelle un viscosimètre d'Ostwald (cf. 0).

II.2.1.2 Tube chauffant

Il s'agit d'un dispositif inséré sur la boucle de circulation constitué d'un tube en acier inoxydable de 620 mm de long. Il permet de mesurer les coefficients de transfert de chaleur. La méthodologie mise en œuvre pour estimer ces coefficients d'échange s'appuie sur les travaux de la littérature (Ionescu *et al.*, 2007; Wenji *et al.*, 2009). Ces travaux ont ainsi pu montrer qu'il était possible de déterminer les coefficients d'échange locaux et moyens sur un tube chauffé par effet Joule (Ma *et al.*, 2013; Mameli *et al.*, 2014). Le principe consiste à faire circuler un courant électrique dans un tube de manière à chauffer ce dernier. L'échauffement génère une différence de température entre le tube et le coulis d'hydrates qui est mesurée en différents points répartis sur la surface extérieure du tube chauffant. Cela permet de caractériser les coefficients d'échange en ces différents points le long du tube et de déterminer

ainsi la zone d'établissement thermique. En déterminant cette zone d'établissement, il est alors possible de caractériser les valeurs de coefficients d'échange locaux, c'est-à-dire les valeurs stabilisées, indépendantes de la position sur le tube. Dans la présente étude, le tube est équipé de sept thermocouples soudés de type T (avec une précision de $\pm 0,3$ K étalonnés entre 273 et 293 K) situés à 0,02 m, 0,08 m, 0,29 m, 0,42 m and 0,56 m de l'entrée du tube.

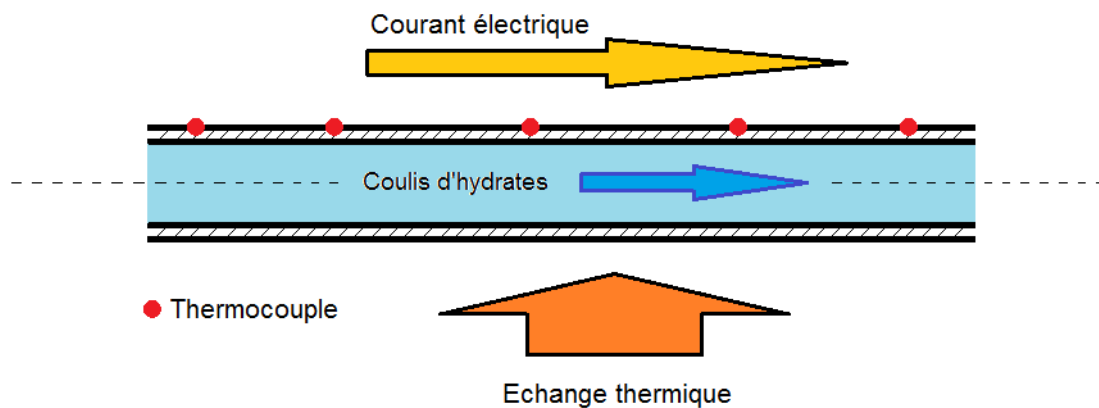


Figure 14: Schéma du tube chauffant

II.2.1.3 Échangeur de chaleur

L'échangeur de chaleur (Figure 15) est constitué d'un serpentin en cuivre d'une longueur de 10 m plongé dans une cuve cylindrique en acier inoxydable d'une hauteur de 60 cm et d'un diamètre de 25 cm. Le coulis d'hydrates circule à l'intérieur du serpentin avec des dimensions équivalentes à celles de la boucle. La cuve dans laquelle est plongé le serpentin contient de l'eau en circulation chauffée à l'aide d'un groupe chaud (nommé vulcatherm) afin de simuler un apport de chaleur contrôlé permettant la dissociation des hydrates. Un cylindre de guidage est également présent au centre de la cuve et a pour but de canaliser l'eau de manière à favoriser l'écoulement et les transferts thermiques autour des spires du serpentin. Le détail de fonctionnement de cet échangeur est fourni dans la section IV.2.2.1.

L'échangeur est relié à la boucle par une vanne quatre voies afin d'avoir la possibilité de le court-circuiter ou non si besoin (voir annexe pour l'explication de la vanne). La circulation de l'eau chaude est assurée par une pompe dont le débit est réglable. Elle possède un débit maximum de $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Deux PT100 sont placées à l'entrée et à la sortie du serpentin ainsi que deux thermocouples au niveau de l'arrivée et la sortie de la cuve. Un débitmètre électromagnétique est également présent pour mesurer le débit d'eau chaude circulant dans la

cuve. L'étude réalisée pour le dimensionnement du système ainsi que le calcul des pertes de charge engendrées par cet équipement est plus amplement détaillée dans la suite de ce rapport.

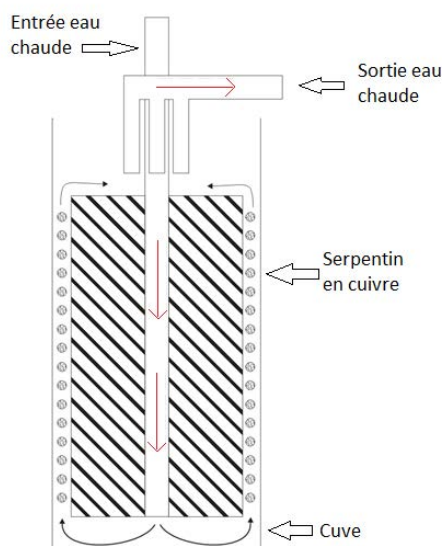


Figure 15: Schéma de l'échangeur

II.2.2 Instrumentation

Le dispositif expérimental complet est équipé d'un ensemble de capteurs de température et de pression.

En ce qui concerne la pression, 4 capteurs de pression de type transmetteur de pression E910 possédant une erreur relative de 0,2 % et une gamme de mesure allant de 0 à 600 bar permettent de mesurer les variations de pression au sein du montage. 2 sont situés sur le réacteur dans la phase gazeuse et la phase liquide, 2 autres sont sur la boucle situés en amont et en aval de l'échangeur.

En ce qui concerne la température, le dispositif expérimental est équipé de 18 capteurs de température : 9 PT100 et 9 thermocouples. Les thermocouples sont de type T avec une précision de 0,3 K étalonnés entre 273 et 293 K et sont situés principalement sur la surface du tube chauffant (au nombre de 7) ainsi qu'à l'entrée et la sortie du fluide chaud de l'échangeur et de la double enveloppe. Les PT100 sont réparties sur l'ensemble de la boucle en entrée et sortie de chaque composant du système, mais également dans le réacteur à différentes hauteurs.

au sein de la cuve afin d'avoir un suivi précis de l'évolution en température du coulis lors du refroidissement et de la formation des hydrates.

Tous ces capteurs, ainsi que les débits mètres et le capteur de pression différentielle sont reliés à une centrale d'acquisition.

II.3 Montage associé à l'étude rhéologique des coulis avec additifs

II.3.1 Boucle de circulation sans réacteur

Cette boucle de circulation est uniquement utilisée lors de l'étude rhéologique (cf. III.1.4) sur les coulis d'hydrates avec additifs. La boucle est principalement composée de conduites en acier inoxydable possédant un diamètre interne de 8 mm (10 mm en diamètre externe). Un schéma du montage expérimental est présenté sur la Figure 16. Le volume total de la boucle est de 265 cm^3 . Les températures peuvent varier dans une gamme de 268 à 293 K et les pressions jusqu'à 3,5 MPa. La boucle comprend une cellule de visualisation d'un volume de 30 cm^3 , un capteur de pression différentielle (ABB 265 DS, up to 0,02 MPa, $\pm 0,04 \%$), une pompe (220-type, le débit maximum est de $0,17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et un débit mètre électromagnétique (IFM6080K-type Variflux, $\pm 0,5 \%$). La boucle est placée à l'intérieur d'une chambre réfrigérée permettant un contrôle de la température ambiante. La cellule de visualisation permet d'observer les changements de phase du coulis lors de la formation et de la dissociation des hydrates. Le capteur de pression différentielle mesure les pertes de charge engendrée par la circulation du coulis. Son débit est contrôlé par la pompe et mesurée par le débitmètre. L'ensemble du montage est instrumenté avec 6 thermocouples de type T ainsi que 2 capteurs de pression (gamme : 0-5 MPa, précision 0,05 %). Le liquide est initialement contenu dans une ampoule de 500 ml et l'injection dans la boucle est réalisée par une mise sous vide du système.

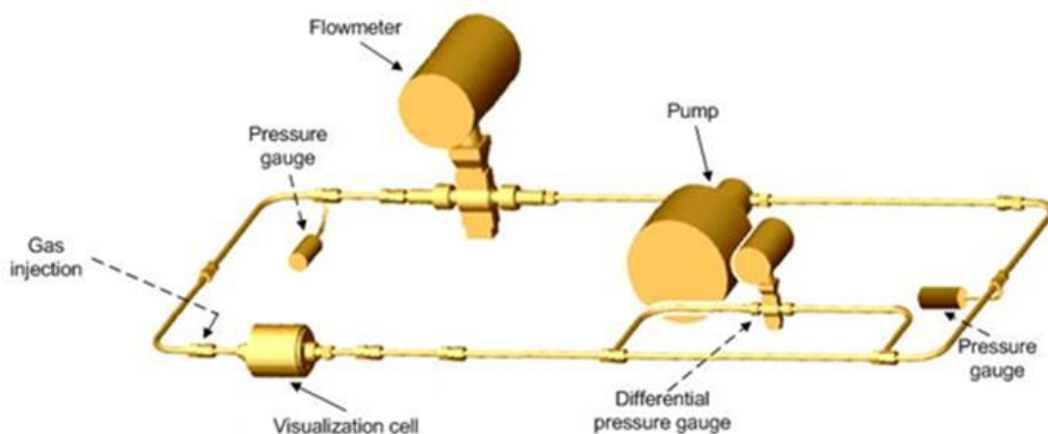


Figure 16: Schéma de boucle de circulation

II.3.2 Pompe seringue

Une pompe seringue (1000D ISCO) est utilisée pour contrôler l'injection de CO₂ dans la boucle. Initialement, le gaz est directement injecté dans la pompe seringue qui est composée d'un cylindre de volume 1000 cm³. Le volume, la température et la pression de gaz à l'intérieur sont des paramètres contrôlés, ce qui autorise la détermination de la quantité de CO₂ initiale injectée dans le système, $n_g^{pompe,i}$, par l'utilisation de l'équation des gaz réels.

$$n_g^{pompe,i} = \frac{PV}{ZRT} \quad (11)$$

Ainsi, lorsque le gaz est injecté dans la boucle, la pression à l'intérieur de la pompe diminue (le volume est constant) et s'équilibre avec celle de la boucle, et la quantité de gaz restant dans la pompe $n_g^{pompe,fin}$, peut également être déterminée de la même manière que la quantité initiale. La quantité de gaz injectée dans la boucle n_g^i , peut être calculée en faisant la différence entre la quantité initiale de CO₂ contenue dans la pompe et la quantité finale présente dans la pompe une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

$$n_g^i = n_g^{pompe,i} - n_g^{pompe,fin} \quad (12)$$



Figure 17: Photo de la pompe seringue

II.3.3 Description du SDS

Afin de réaliser l'étude rhéologique, de l'eau, du dioxyde de carbone et un additif chimique ont été utilisés ; les informations les concernant sont présentées dans le Tableau 1 suivant :

Tableau 1: information concernant les produits utilisés dans cette étude

Produits	Symbole	Fournisseur et Pureté
sodium dodecyl sulfate	SDS	Sigma-Aldrich $\geq 99,0 \%$
Dioxyde de carbone	CO ₂	Linde Gas 99,995 %

Le Sodium dodecyl sulphate (SDS) est un surfactant anionique et un additif cinétique utilisé dans de nombreux produits d'entretien. Il est également utilisé dans différentes études sur les hydrates (voir chapitre résultats à III.1.4). C'est un composé organique de formule chimique CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na. Sa masse molaire est de 288,4 g.mol⁻¹ et il possède une densité de 1,01 g.cm³.

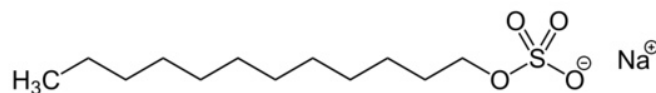


Figure 18: Schéma de la molécule de SDS

Le SDS a un point de Kraft autour de $285 \pm 4K$ (Watanabe *et al.*, 2005). Le point de Kraft permet de définir la température à laquelle la concentration micellaire critique (CMC) est égale à la limite de solubilité. La concentration micellaire critique est la concentration en surfactant au-dessus de laquelle les micelles (agrégats composés de molécules possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur) se forment spontanément. La plupart des tensioactifs ioniques possède un point de Kraft (Schott, 2005). La CMC augmente avec la température mais si cette dernière est trop basse, un tensioactif possédant une température de Kraft ne forme plus de micelle, même au-dessus de la CMC (Paula *et al.*, 1995). En-dessous de la température de Kraft, le tensioactif précipite au lieu de former des micelles. Ainsi lorsque la température d'une solution contenant du SDS est au-dessus du point de Kraft, la solution est transparente. Lorsqu'elle est au-dessous, la solution devient translucide.

II.4 Cycle thermodynamique et protocole opératoire

II.4.1 Cycle de formation et de dissociation des hydrates

Dans le cadre de ces travaux, les hydrates sont formés en boucle avec ou sans réacteur par refroidissement à quantité de gaz et d'eau constante. Dans le cas de la boucle avec réacteur, le refroidissement du coulis est réalisé via la double enveloppe du réacteur, la boucle étant isolée thermiquement. Dans le cas de la boucle simple utilisée pour l'étude avec additifs, la boucle est refroidie par la chambre réfrigérée dans laquelle elle est placée. Le processus de formation et de dissociation d'hydrates se déroule en plusieurs étapes. La Figure 19 montrant l'évolution de la pression en fonction de la température traduit les étapes de formation et de dissociation des hydrates en système fermé.

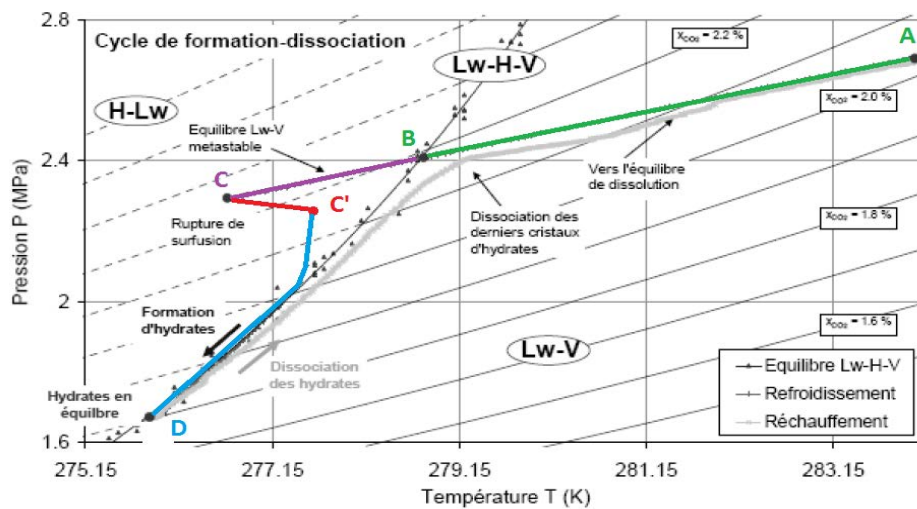


Figure 19: Diagramme P-T de la formation des hydrates de CO₂

Au point A, après que l'eau et le CO₂ ont été introduits dans le réacteur et / ou la boucle, la dissolution du CO₂ dans l'eau s'est effectuée et les deux phases ont atteint l'équilibre thermodynamique dans la zone liquide-vapeur (Lw-V). La pression et la température dans le système sont donc constantes. La première étape allant du point A au point B sur la Figure 19 est une étape de refroidissement imposée au système liquide-vapeur. La température suit une rampe négative de même que la pression, jusqu'à atteindre la courbe d'équilibre liquide-hydrate-vapeur (L_w-H-V). Dans un second temps, du point B au point C, le refroidissement du système liquide-vapeur se poursuit dans le domaine diphasique susceptible de voir apparaître les hydrates de CO₂ (hydrate-liquide, H-Lw). Le système entre alors dans un état d'équilibre métastable liquide-vapeur sans présence d'hydrates.

Survient alors au point C une rupture de surfusion provoquée par un apport d'énergie (une perturbation) dû à une agitation du milieu entraînant la cristallisation des hydrates. Elle est marquée par une élévation de température et une baisse de pression. En effet, la cristallisation est un phénomène exothermique et la formation des hydrates consomme du gaz. Le refroidissement du système contenant des hydrates se poursuit alors jusqu'au point D. La pression et la température se rapprochent alors de la courbe d'équilibre et la suivent jusqu'à atteindre la température finale imposée. Le système se retrouve alors dans un nouvel état d'équilibre liquide-hydrate-vapeur à température et pression constantes. Après la formation des hydrates, la dernière étape consiste à dissocier les hydrates. Des points D à A, une rampe de température positive est imposée (réchauffement), ce qui entraîne la fusion des hydrates provoquant un fort dégagement de CO_2 , d'où une élévation de pression jusqu'à ce que le système retourne à ces conditions initiales.

II.4.2 Protocole opératoire de formation des hydrates

Cette partie a pour but de préciser les différentes étapes à réaliser expérimentalement, afin de former un coulis d'hydrates. Il est important de préciser que le montage expérimental est placé dans une pièce thermostatée (à 10°C dans le cas de la boucle et réacteur, à une température plus basse pour la boucle simple) afin de maintenir la température ambiante constante durant toute la durée de la formation. Dans un premier temps, il est nécessaire de remplir le dispositif avec de l'eau dont la masse a préalablement été pesée à l'aide d'une balance. Le dispositif est ensuite mis sous vide, puis l'eau est aspirée par différence de pression via un tube de remplissage. Environ 15 litres d'eau sont ainsi injectés dans le réacteur. Ce volume correspond à une interface liquide-gaz au niveau du cylindre de visualisation facilitant l'observation. Concernant la boucle simple, le système est rempli de telle sorte à prévoir un volume libre (sans liquide) pour autoriser le gonflement de la solution liquide lors de l'injection de gaz. Le CO_2 est ensuite injecté dans le système jusqu'à atteindre la pression souhaitée. Cette quantité de gaz injectée est préalablement évaluée via un bilan massique sur les différentes phases (modèle de Marinho et al. (2006)), tenant compte en particulier de l'équilibre de dissolution du CO_2 dans la phase liquide. Le système est ensuite laissé au repos pour garantir cet état d'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, le dispositif est ensuite refroidi (via le système frigorifique) afin de former les hydrates. Une fois les hydrates formés, le système atteint alors un nouvel état d'équilibre (pression et température). La durée de ce processus dépend de la température et de la pression initiale dans le réacteur, mais également de la consigne de température imposée au groupe frigorifique. L'évolution de la

température et de la pression dans le réacteur pendant une phase de refroidissement est observable sur la Figure 20.

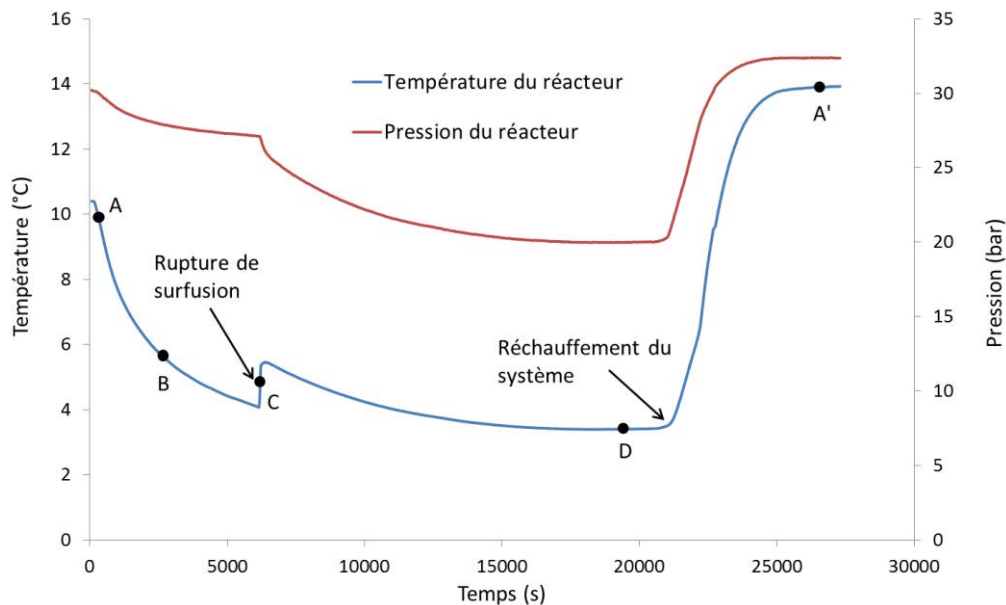


Figure 20: Evolution de la pression et de la température dans le réacteur

Sur la Figure 20, les différents points A, B, C et D présentés sur la Figure 19 ont été ajoutés afin de pouvoir suivre le processus thermodynamique de la formation des hydrates. Un point A' a également été ajouté afin de définir les nouvelles conditions une fois que le système a été chauffé dans le but de dissocier les hydrates (cas de la boucle et réacteur). Concernant l'évolution de la température un pic est observé lors du refroidissement du système. Cette augmentation témoigne du dégagement de chaleur dû à la rupture de surfusion (réaction exothermique). Concernant l'évolution de la pression, une rupture de pente est observée lors de la rupture de surfusion, ce qui traduit la consommation de gaz dans la phase liquide pour former les hydrates. Une fois les hydrates formés et l'équilibre atteint, le système est chauffé (à l'aide de l'échangeur de chaleur dans le cas boucle et réacteur, à l'aide d'un réchauffement de la chambre réfrigérée dans le cas de la boucle simple) pour dissocier les hydrates et atteindre de nouvelles conditions d'équilibre.

La formation des hydrates dans le réacteur peut être confirmée par une observation directe au travers des visualisations présentes sur les parois du réservoir comme montré sur la Figure 21 et la Figure 22 avant et après la formation :

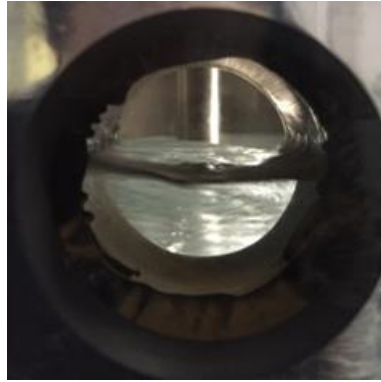


Figure 21 : Système avant formation d'hydrates $P = P_{\text{atm}}$, $T = 10\text{ °C}$

Avant formation, le réacteur contient de l'eau sans CO_2 , le système présente un aspect translucide (Figure 21). Une fois le gaz injecté et les conditions de températures et de pression atteintes, les hydrates se forment ; le système devient alors opaque comme montré sur la Figure 22.

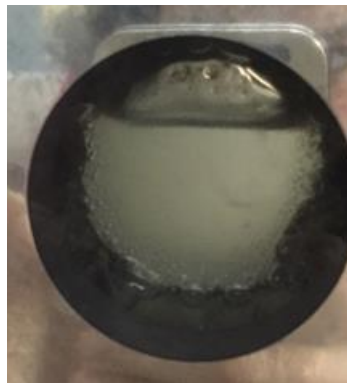


Figure 22 : Système après formation d'hydrates $P = 25\text{ b}$ et $T = 2\text{ °C}$

Une fois les hydrates formés, le volume contenu dans le réacteur est également plus important à cause du gonflement de l'eau dû à l'ajout de CO_2 (dissolution) dans le réservoir.

Concernant la formation des hydrates de CO_2 avec additif, dans la boucle simple, quelques éléments supplémentaires par rapport au protocole défini précédemment sont à prendre en compte. La boucle (rhéologique) est remplie de la solution aqueuse d'eau et de SDS préparée à une température de 293,2 K. La solution contient de la mousse, ce qui est normal en présence de SDS. Le dioxyde de carbone est injecté à 283,2 K et après solubilisation la température est ensuite abaissée à 274-275 K permettant ainsi la formation des hydrates. D'après les résultats, (voir section III.1.4) il est montré que la présence de SDS n'impacte pas les conditions de formation des hydrates. Il est possible de visualiser distinctement la

formation du coulis via le cylindre de verre de la boucle comme le montrent les Figure 23 et Figure 24.

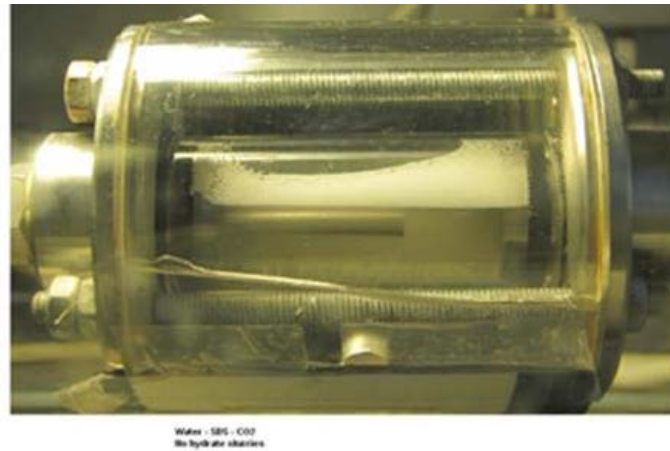


Figure 23: Solution de CO₂ et SDS avant la formation des hydrates

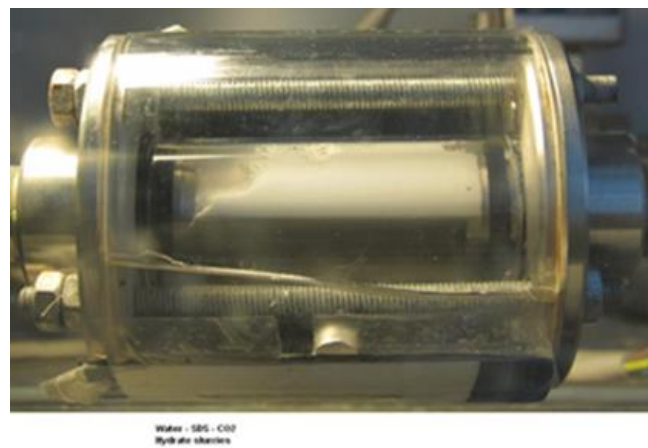


Figure 24: Solution de CO₂ et SDS après la formation des hydrates

La présence d'hydrates dans le système peut être observée sur la Figure 24 où le coulis présente un aspect beaucoup plus opaque que sur la Figure 23 sans hydrates. Dans les essais réalisés, il est intéressant de noter que le débit du coulis est significativement amélioré en présence de SDS. Aucune agglomération des hydrates ne s'est produite dans les 48 heures après la formation du coulis, contrairement aux essais sans additifs où des agglomérations se produisaient quelques heures après la formation. Une fois l'équilibre thermique entre les différentes phases (L-H-V) atteint, les pertes de charge, débit, température, pression et puissance de chauffe (cas du tube chauffant et de l'échangeur) du coulis sont mesurés en fonction du temps selon le cas d'étude.

Chapitre III : Caractérisation des propriétés thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates

L'objectif de cette partie est de présenter les études ayant permis de caractériser les propriétés thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates comme la viscosité des coulis ou leur coefficient d'échange convectif. Pour ce faire, cette partie se décompose en deux principales études. La première est une étude rhéologique réalisée sur les coulis d'hydrates afin de pouvoir déterminer la viscosité des coulis et comparer les résultats obtenus aux données de la littérature pour différents types d'écoulement diphasique. La seconde étude quant à elle est une étude thermique ayant pour objectif d'évaluer les coefficients d'échange thermique pour des coulis à différentes fractions solides et différentes vitesses d'écoulement. Les résultats obtenus ont également été comparés aux données de la littérature pour plusieurs types de coulis. Pour ces deux études, des modèles semi-empiriques ont également été développés dans le but de pouvoir suivre l'évolution du paramètre étudié (viscosité, coefficient d'échange) en fonction de la fraction solide contenue dans le coulis.

III.1 Caractérisation des propriétés rhéologiques

L'évaluation de la viscosité des coulis d'hydrates est nécessaire pour la compréhension des puissances de pompes mises en jeu pour faire circuler ces coulis dans les systèmes de distribution de froid. Ainsi, cette partie va proposer une méthode expérimentale de détermination de la viscosité des coulis et un modèle semi-empirique afin de modéliser l'évolution de la viscosité pour différents taux de particules solides et différentes vitesses de cisaillement. L'étude va tout d'abord se porter sur les coulis d'hydrates de CO₂, puis dans un second temps sur les coulis d'hydrates associés à un additif utilisé dans le but de faciliter l'écoulement des fluides diphasiques.

III.1.1 Etat de l'art de la rhéologie

III.1.1.1 Définition de la rhéologie

La rhéologie vise à déterminer la déformation de la matière soumise à une contrainte. Elle permet ainsi de caractériser les propriétés d'écoulement d'un fluide. Il s'agit de déterminer différents paramètres comme sa viscosité par l'intermédiaire de sa vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ exprimée en s⁻¹, et de sa contrainte de cisaillement τ en Pa. Il est ainsi possible à partir de ces informations de caractériser les différents types de fluides en fonction de leur comportement et de les classer en trois grands groupes.

- Les fluides non-visqueux, appelés fluides de pascal ou fluides parfaits, dont la contrainte de cisaillement est nulle, et ne présentent pas de déformation lors de leur circulation.

- Les fluides newtoniens, dont la contrainte de cisaillement varie linéairement avec la vitesse de déformation via une constante nommée viscosité dynamique μ en Pa.s qui dépend du fluide et de la température. L'eau est un exemple classique de fluide Newtonien. Ces fluides répondent à la loi suivante :

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (13)$$

- La dernière catégorie regroupe les fluides non-Newtoniens, dont la contrainte de cisaillement ne varie pas linéairement avec la vitesse de déformation. Ils peuvent dépendre ou

non du temps et de l'angle de cisaillement. Le coulis est considéré en première approche non-Newtonien et indépendant du temps et répond ainsi à l'équation suivante :

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \quad (14)$$

III.1.1.2 Rhéologie des coulis

III.1.1.2.1 Description des fluides non-Newtoniens

Il existe quatre types de fluides non-Newtoniens indépendants du temps (Midoux, 1993). A chacun est associé un modèle de comportement. Il est possible de classer ces fluides en deux catégories selon qu'ils possèdent ou non une contrainte de cisaillement minimale τ_0 , également appelée contrainte seuil ou contrainte critique de cisaillement :

- Les fluides qui ne possèdent pas de contrainte seuil, autrement nommés fluides de type Ostwald-de Waele, peuvent s'écouler quelle que soit la contrainte appliquée. Deux sous-catégories se distinguent :
 - Les fluides pseudo-plastiques ou rhéo-fluidifiants, dont la viscosité apparente diminue lorsque la contrainte augmente. Le sang, les shampoings ou encore la mayonnaise en sont des exemples.
 - les fluides dilatants ou rhéo-épaississants, dont la viscosité croît avec la contrainte. Le sable mouillé en est un exemple.
- Pour ceux qui possèdent une contrainte seuil τ_0 non nulle, il est nécessaire d'exercer sur eux une contrainte au moins égale à τ_0 afin de les mettre en mouvement. Deux types de fluides se distinguent alors :
 - Les fluides plastiques de Bingham, qui possèdent un comportement Newtonien à partir de la contrainte seuil.
 - Les fluides plastiques de type Herschel-Bulkley, qui possèdent un comportement rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant au-delà de la contrainte seuil. Les exemples les plus courants sont la pâte à pain ou les boues de forage.

Les comportements de ces différents types de fluides sont résumés dans le Tableau 2 et la Figure 25 ci-dessous :

Tableau 2: Comportement des différents types de fluides

Types de fluides	expression	Exemple
Rhéofluidifiant	<i>Loi d'Ostwald</i> $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ $0 < n < 1$ and $\mu = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$	Ciment Certains polymères Savon
Rhéopaisissant	<i>Loi d'Ostwald</i> $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ $n > 1$ and $\mu = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$	Coulis avec de fortes concentrations de particules solides
Bingham	$n = 1$ $\tau \leq \tau_0, \dot{\gamma} = 0$ $\tau > \tau_0, \tau = \tau_0 + \mu_0 \cdot \dot{\gamma}$	Ciment frais Concentré de tomate Dentifrice Peinture à l'huile
Herschel-Bulkley	$\tau \leq \tau_0, \dot{\gamma} = 0$ $\tau > \tau_0, \tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$	

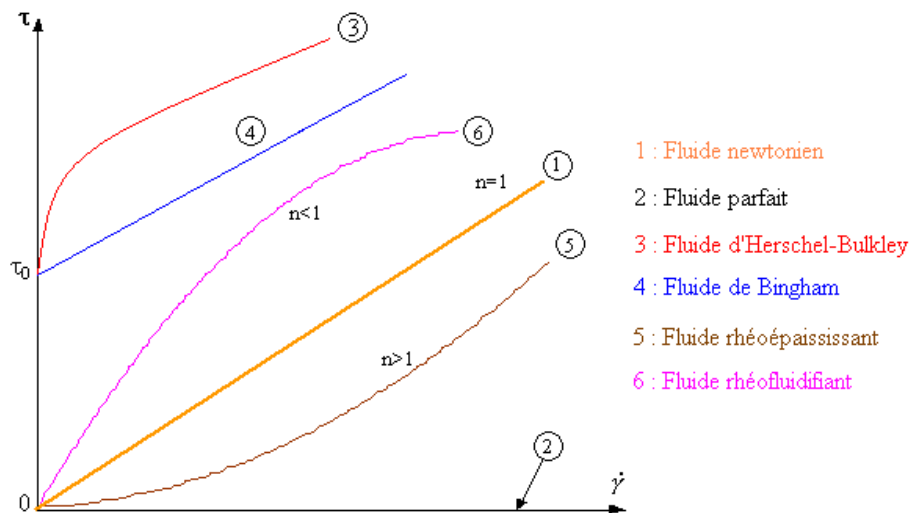


Figure 25: Représentation des différents types fluides existants

III.1.1.2.2 Comportement des coulis d'hydrates

Des études rhéologiques sur les coulis d'hydrates en phase aqueuse ont déjà été réalisées pour des applications en réfrigération secondaire (cf. Tableau 3). Les dispositifs expérimentaux

sont pour la plupart composés d'une boucle de circulation et d'un réacteur de formation. Les coulis étudiés sont composés d'hydrates de CO₂, de méthane, d'HC (Hydrocarbures), ou encore de TBPB (Bromure de tétra-n-butylphosphonium), et de TBAB (Bromure de tétra-n-butylammonium).

Tableau 3: Revue des différentes études réalisées sur les coulis d'hydrates (en gras les études du laboratoire)

Authors	Hydrate	Liquid	Viscometer	ϕ_s	Behaviour
(Pinder, 1964)	H ₂ S + THF	Aqueous	Rotating	< 0,01	Gel thixotropic, in 76 h μ_{app} : decrease to 60 at 23 mPa.s
(Austvik <i>et al.</i> , 1992)	HC	Organic	Rotating	-	No measure of τ_w
(Fukushima <i>et al.</i> , 1999)	TBAB	Aqueous	Capillary	0,22-0,31	OdW S-Thin. : μ_{app} : 30-2000 mPa.s
(Andersson <i>et al.</i> , 1999)	HC	Organic + AA	Capillary	0-0,1	Bingham : k : 3,4-5,5 mPa.s
(Andersson <i>et al.</i> , 2000)	CH ₄	Aqueous	Capillary	0,01-0,1	Bingham : k : 1-3,5 mPa.s
(Oyama <i>et al.</i> , 2002)	CO ₂	Aqueous	Magnetic (Stress)	-	μ_{app} increase before nucleation after decrease
(Fidel-Dufour <i>et al.</i> , 2002)	HC	Organic + TA	Capillary	-	μ_{app} increase before nucleation after decrease
(Peysson <i>et al.</i> , 2003)	HC	Organic	Capillary	0,1-0,3	OdW S-Thicken. $n \approx 2$, $k \approx 2.10^{-3}$ mPa.s
(Darbouret <i>et al.</i> , 2005)	TBAB	Aqueous	Capillary	0,04-0,53	Bingham : k : 8-170 mPa.s
(Xiao <i>et al.</i> , 2006)	TBAB	Aqueous	Capillary	0-0,16	OdW S-Thin. : μ_{app} : 4-42 mPa.s
(Fidel-Dufour <i>et al.</i> , 2006)	CH ₄	Organic + AA	Capillary	0,07-0,18	Newtonien : 2,5-3,5 mPa.s
(Delahaye <i>et al.</i>, 2008)	CO₂	Aqueous	Capillary	0,04-0,1 0,1-0,2	OdW S-Thicken. HB S-Thin. : μ_{app} : 4-42 mPa.s (à 400 s⁻¹)
(Wang <i>et al.</i> , 2008)	R141b	Aqueous	Capillary	0,1-0,68	OdW S-Thicken. : μ_{app} : 1,1-1,7 mPa.s (à 400 s ⁻¹)
(Delahaye <i>et al.</i>, 2011)	CO₂	Aqueous + TA	Capillary	0,04-0,1	Newtonien : μ_{app} : 3,3-16,6 mPa.s
(Ma <i>et al.</i> , 2010)	TBAB	Aqueous	Capillary	0,06-0,2	OdW S-Thin. : μ_{app} : 3-100 mPa.s
(Kumano <i>et al.</i> , 2011)	TBAB	Aqueous	Ubbelohde	0,02-0,25	OdW S-Thin. : μ_{app} : 2-5 mPa.s
(Hashimoto <i>et al.</i> , 2011)	TBAB	Aqueous	Plate	0,12-0,7	OdW S-Thin. : μ_{app} : 3,5-1000 mPa.s
	TBAF	Aqueous	Plate	0-0,42	OdW S-Thin. : μ_{app} : 10-750 mPa.s
(Clain <i>et al.</i>, 2012)	TBPB	Aqueous	Capillary	0-0,28	OdW S-Thin. : μ_{app} : 4-41 mPa.s
(Webb <i>et al.</i> , 2012)	HC	Organic	Rotating	0,2-0,45	HB S-Thin. : μ_{app} : 500-3000 mPa.s
(Webb <i>et al.</i> , 2013)	HC	Organic	Rotating	0,1-0,3	HB S-Thin. : μ_{app} : 1000-10000 mPa.s

(Webb <i>et al.</i> , 2014)	HC	Organic	Rotating	0,1-0,4	S-Thin. : μ_{app} : 100-2000 mPa.s
(Jerbi <i>et al.</i> , 2013)	CO ₂	Aqueous	Capillary	0-0,21	OdW S-Thin. : μ_{app} : 3-10 mPa.s
(Yan <i>et al.</i> , 2014)	HC	Organic	Capillary	0,06-0,35	HB S-Thin. : μ_{app} : 7-16 mPa.s
(Cameirao <i>et al.</i> , 2011)	HC	Organic	Capillary	0,1-0,5	μ_{app} : 5,2-9,6 mPa.s
(Camargo <i>et al.</i> , 2000)	HC	Organic	Rotating	0-0,5	HB S-Thin. : μ_{app} : 10-1200 mPa.s
(Gainville <i>et al.</i> , 2011)	HC	Organic	Capillary	0,05-0,30	μ_{app} : 32-220 mPa.s
(Peng <i>et al.</i> , 2012)	HC+ Esters polymers	Organic	Capillary	0,05-0,30	S-Thin. : μ_{app} : 4-70 mPa.s
(Waycuilis <i>et al.</i> , 2011)	CH ₄	Aqueous	Capillary	0-0,12	Non-Newtonian : μ_{app} : 1,26-4,8 mPa.s

Ces études ont montré que les coulis d'hydrates présentent généralement un comportement non-Newtonien quelle que soit la fraction solide, le type de coulis ou l'additif utilisé. En revanche différents types de comportement sont observés en fonction de l'auteur : rhéofluidifiant, rhéo-épaississant, ou encore fluide de Bingham. L'étude rhéologique réalisée dans ce rapport se focalise sur les coulis d'hydrates de CO₂ seuls et en présence de surfactant (SDS).

La rhéologie des hydrates de CO₂ est peu présente dans la littérature et les résultats proviennent principalement du laboratoire Irstea. Les essais ont été effectués sur deux types de montages expérimentaux :

- Le premier est la boucle de circulation simple, sans agitation, présentée dans la partie II.3.1. Cette boucle simple a été utilisée par (Delahaye et al., 2008; Martínez *et al.*, 2008) pour la rhéologie des hydrates de CO₂, ainsi que les hydrates de sels (Clain et al., 2012). Elle a également été utilisée pour la rhéologie des hydrates de CO₂ avec SDS, dont l'étude est détaillée dans la suite de ce rapport.
- le second montage est la boucle de circulation associée au réacteur de formation muni d'un système d'agitation, également présentée dans la partie II.2. Elle a été utilisée dans la présente étude pour étudier la rhéologie des hydrates de CO₂ avec agitation et sans aditifs (Jerbi et al., 2013).

III.1.2 Méthodologie de caractérisation de l'écoulement

Afin de réaliser l'étude rhéologique du coulis d'hydrates de CO₂, la méthode du viscosimètre d'Oswald a été utilisée pour les deux boucles (cf. 0Montage expérimental). Cette méthode s'appuie sur la mesure des pertes de charge (ΔP) générées par un fluide en circulation dans un tube de section droite à une vitesse débitante donnée (u). A partir de ces grandeurs, il est possible de caractériser le comportement rhéologique du fluide étudié. On s'appuie pour cela sur la relation entre le débit, le taux de déformation et la vitesse de cisaillement à la paroi représentée par l'équation de Rabinowitsch et Mooney (Metzner *et al.*, 1955) :

$$\frac{Q}{\pi r^3} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau \quad (15)$$

Expérimentalement, les valeurs de pertes de charge sont déterminées pour différents débits d'écoulement et les valeurs des contraintes de cisaillement à la paroi τ_p seront déduites à partir de la relation suivante:

$$\tau_p = \frac{D}{4} \frac{\Delta P}{L} \quad (16)$$

Où ΔP représente la variation de pression due à la perte de charge en Pa ; L et D, respectivement la longueur de la canalisation et son diamètre en mètre.

Cette méthode est couramment utilisée sur les coulis d'hydrates pour sa facilité de mise en œuvre sur une boucle expérimentale. Cependant, cette méthode nécessite la validation de cinq hypothèses :

- Ecoulement établi en régime laminaire.
- Ecoulement parallèle aux parois.
- Fluide incompressible.
- Condition de non-glissement à la paroi.
- Pas d'échauffement du fluide dû aux effets visqueux.

La vitesse de circulation du fluide u , est classiquement liée au débit par la relation classique suivante :

$$u = \frac{Q}{\left(\pi \frac{D^2}{4} \right)} \quad (17)$$

Avec Q , le débit volumique du coulis en l.h^{-1} .

A partir de la contrainte de cisaillement à la paroi τ_p et de l'expression précédente, il est possible de calculer la vitesse de déformation du fluide grâce à la relation suivante :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3}{4} \left(\frac{8u}{D} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{8u}{D} \right) \frac{\partial \left(\ln \frac{8u}{D} \right)}{\partial \left(\ln \tau_p \right)} \quad (18)$$

L'indice de comportement n est présent dans cette relation sous la forme suivante :

$$n = \frac{\partial \left(\ln \tau_p \right)}{\partial \left(\ln \frac{8u}{D} \right)} \quad (19)$$

En remplaçant cette relation dans celle de la vitesse de déformation, il est possible d'obtenir l'équation simplifiée ci-dessous :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3n+1}{4n} \frac{8u}{D} \quad (20)$$

La viscosité apparente μ est déduite du rapport entre le taux de déformation à la paroi et la vitesse de cisaillement comme montré dans l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p} \quad (21)$$

III.1.3 Résultats rhéologiques des coulis d'hydrates de CO₂ sans additifs

III.1.3.1 Objectif de l'étude rhéologique

Pour maîtriser les propriétés d'écoulement du coulis, il est important de connaître l'impact des hydrates sur la circulation du fluide au sein du système. Pour cela, une étude rhéologique du coulis s'appuyant sur la méthodologie décrite précédemment (cf. II.4.2) a été menée, afin de déduire les pertes de charge dues aux frottements le long des canalisations, et ainsi de déterminer la viscosité apparente des coulis (Mayoufi, 2010). Dans cette section (III.1.3), les résultats obtenus sur les coulis d'hydrates de CO₂ sans additifs dans le dispositif boucle + réacteur sont présentés.

III.1.3.2 Validation de la méthode sur l'eau

Les premières mesures de viscosités ont été réalisées sur un système contenant de l'eau à une température de 288,2 K à pression atmosphérique. C'est un système connu avec un comportement Newtonien qui permet d'estimer la précision des instruments de mesure et de valider la méthode utilisée. La variation des pertes de charge et du débit d'écoulement en fonction du temps est représentée sur la Figure 26.

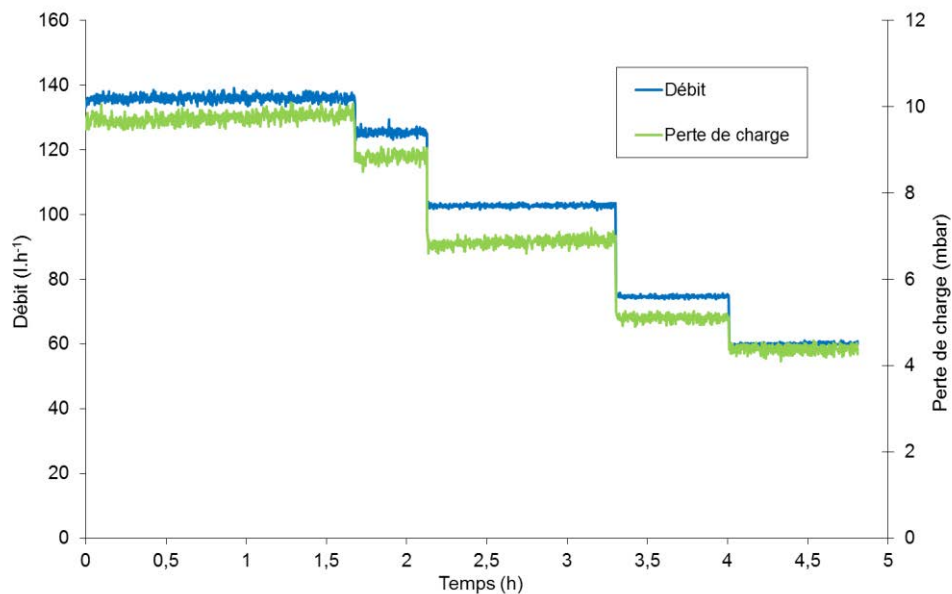


Figure 26: Impact du débit sur les pertes de charge d'un fluide monophasique

Les pertes de charge sont testées sous différents débits : 135, 125, 100, 75 et 60 l.h⁻¹. Sur la figure précédente les pertes de charges sont constantes pour chaque débit. L'indice de comportement obtenu est proche de 1 (0,98) et la contrainte seuil est égale à 0, ce qui traduit

le comportement Newtonien de l'eau liquide. Ces deux paramètres n et τ_0 sont déterminés expérimentalement par la même méthode que décrite ci-après pour les coulis d'hydrates.

III.1.3.3 Ecriture du modèle semi-empirique

La méthode validée sur l'eau est appliquée au coulis d'hydrates de CO_2 . Pour cela, le système a été chargé avec différentes concentrations de CO_2 , dans le but d'obtenir des coulis avec des fractions solides volumiques entre 0 et 22 %. Les hydrates sont formés dans la boucle par refroidissement (cf. protocole de formation partie II.4.2) et le taux de fraction solide est déterminé par un bilan de masse sur le CO_2 injecté dans ses différentes phases (cf. I.3.3.4). Pour chaque fraction solide, les propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates de CO_2 circulant dans la boucle ont été déterminées à partir de mesures expérimentales sur les pertes de charge et les débits d'écoulement (méthode du viscosimètre d'Ostwald). Différents paliers de débit d'écoulement sont appliqués (par variation de la puissance de la pompe allant de 100 % à 15 % de la pleine échelle).

La Figure 27 illustre la variation du débit d'écoulement et de la perte de charge lors d'une expérimentation de caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates de CO_2 . La température au sein du réacteur est également représentée : on constate sur cette courbe de température la rupture de surfusion déclenchant la formation des hydrates.

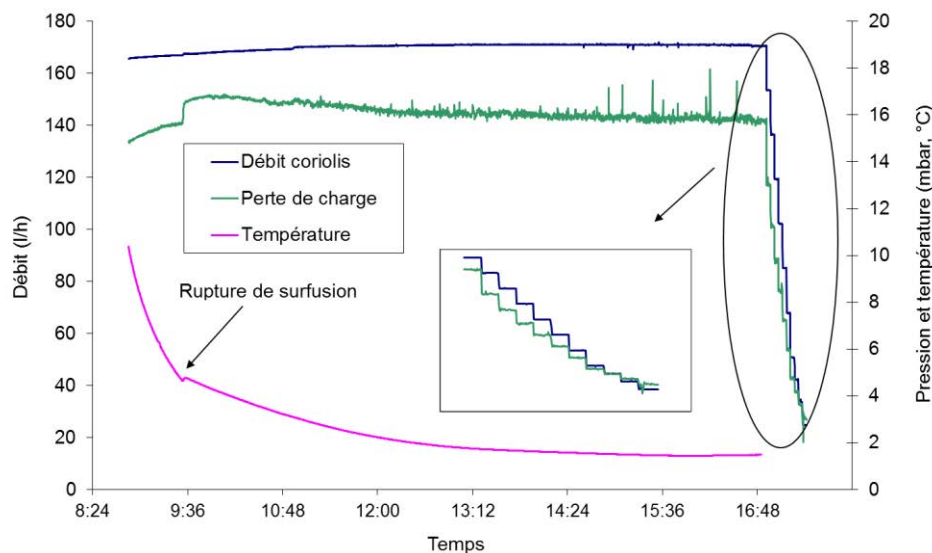


Figure 27: Mesure des débits, pressions et températures dans le réacteur en fonction du temps

On note une élévation des pertes de charge (2 bar) lors de la rupture de surfusion, ce qui témoigne également de la présence des hydrates au sein du réacteur.

Le premier paramètre rhéologique des coulis d'hydrates de CO_2 à être déterminé est l'indice de comportement n comme montré dans l'équation (19). La Figure 28 représente un exemple de détermination de l'indice de comportement pour un coulis d'hydrates à 18 % de fraction solide.

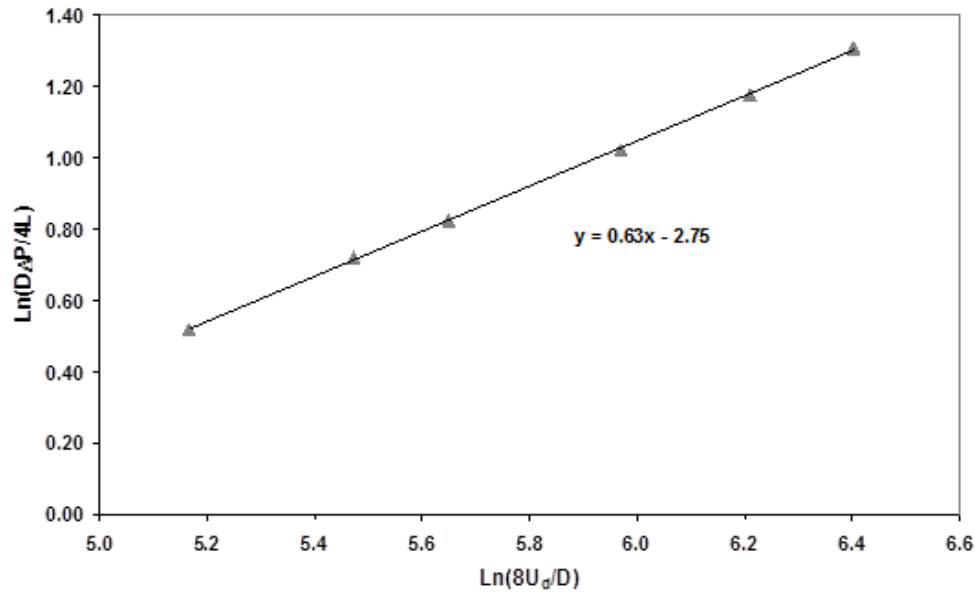


Figure 28: Exemple de détermination de l'indice de comportement pour un coulis à 18%

Les points expérimentaux de la Figure 28 peuvent être approximés par une courbe linéaire. En rapport avec l'Eq. (19), la pente de la droite donne l'indice de comportement n , 0,63. Cette opération est répétée pour chaque essai à une fraction différente, ce qui permet d'obtenir l'évolution de l'indice de comportement en fonction de la fraction solide comme montré sur la Figure 29.

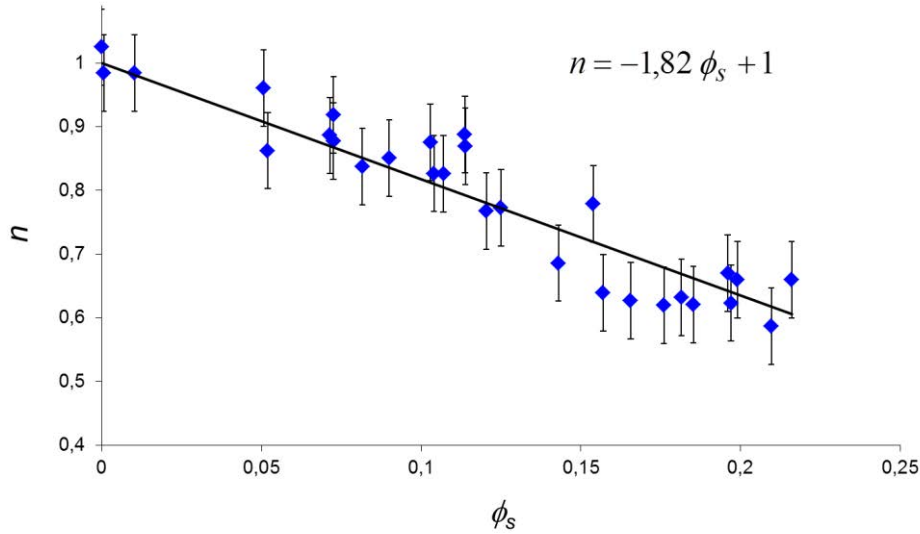


Figure 29: Evolution de l'indice de comportement en fonction de la fraction d'hydrates

Les valeurs de l'indice de comportement ont été calculées pour différentes fractions d'hydrates allant de 0 à 22 vol.% et leur évolution peut être observée sur la Figure 29. Les valeurs d'indice obtenues varient entre 1 et 0,6, ce qui indique que le coulis d'hydrates présente un comportement non-Newtonien ($n \neq 1$) de type rhéo-fluidifiant ($n < 1$). L'incertitude de calcul reportée sur la Figure 29 est liée à la précision des capteurs. La tendance rhéofluidifiante augmente avec la fraction solide, par conséquent d'après l'Eq.(21), plus la contrainte de cisaillement appliquée sur le coulis augmente, plus sa viscosité apparente diminue, comme pour la plupart des coulis d'hydrates en solution aqueuse. Cependant au-delà de 22 % de fraction solide, des bouchages de la boucle se produisent, liés à la forte concentration en particules. Finalement, à partir de l'équation linéaire de la courbe de tendance, des valeurs de n corrélés sont définies par la relation suivante :

$$n = -1,82\phi_s + 1 \quad (22)$$

La prochaine étape consiste à déterminer les autres paramètres du modèle général d'Herschel-Bulkley présenté dans le Tableau 2, l'indice de consistance k et la contrainte de cisaillement minimale τ_0 . La Figure 30 représente l'évolution de la contrainte de cisaillement τ_p , déduit de l'Eq. (16), en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_p^n$, déduit des équations (18) et (19).

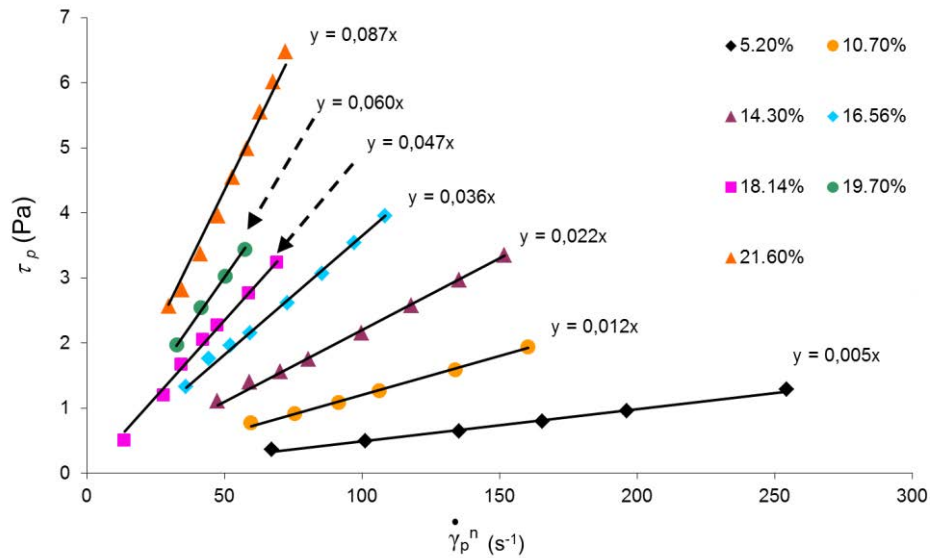
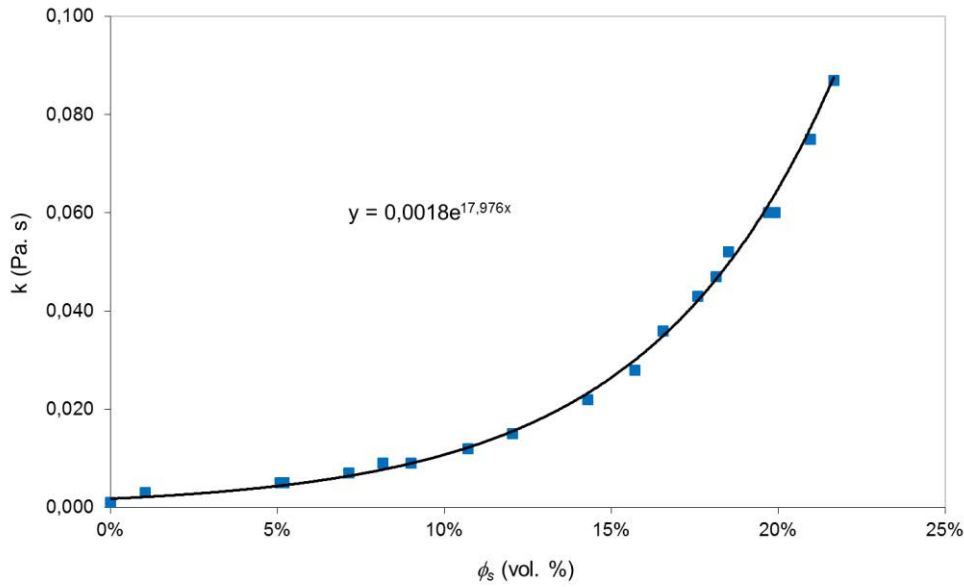


Figure 30: Contrainte de cisaillement à la paroi pour différentes fractions solides

Les données expérimentales peuvent être modélisées par une droite linéaire dans laquelle, l'indice de consistance est la pente de cette droite et la contrainte de cisaillement minimale, son ordonnée à l'origine. Dans cette étude, compte tenu de l'allure des points, il a semblé cohérent d'ajuster les droites de manière à passer par l'origine. Ceci implique que la contrainte de cisaillement minimale pour les coulis d'hydrates de CO₂ est considérée nulle, $\tau_0 = 0$.

Tous les débits n'ont pas été représentés sur la Figure 30 car pour les faibles fractions d'hydrates, un débit élevé correspond au régime turbulent. Cela est contraire aux hypothèses de départ qui stipulent que l'écoulement doit être en régime laminaire pour assurer la validité du modèle. De plus, toutes les fractions n'ont pas été tracées afin d'éviter de surcharger la figure.

A partir des valeurs de pentes de courbes de la Figure 30, il est possible de déterminer les valeurs de l'indice de consistance k et de les tracer pour chacune des fractions d'hydrates, comme montré sur la Figure 31 :


 Figure 31: Evolution de l'indice de consistance k

L'indice de consistance k augmente fortement à partir de 10 vol.% de fraction solide, ce qui signifie que la viscosité apparente augmente également de manière significative. En corrélant les données des indices de consistance k avec une courbe de tendance de type exponentielle, il est possible d'en déduire une équation permettant d'obtenir l'indice de consistance k . Comme montré ci-dessous :

$$k = 1,8 \cdot 10^{-3} e^{18,0\phi} \quad (23)$$

L'étape suivante consiste à assembler les différents paramètres rhéologiques obtenus pour en tirer une corrélation semi-empirique représentative du comportement rhéologique du coulis.

III.1.3.4 Modèle rhéologique semi-empirique pour le coulis d'hydrates de CO_2 sans additif

La détermination des paramètres rhéologiques a montré que le coulis d'hydrate présentait un caractère rhéofluidifiant. Par ailleurs, en négligeant en première approche la contrainte seuil τ_0 , le modèle de comportement rhéologique des coulis d'hydrates de CO_2 , initialement basé sur l'équation d'Herschel-Bulkley ($\tau_p = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$) peut être réduit au modèle d'Ostwald de Waele ($\tau_p = k \dot{\gamma}^n$). Ainsi, en combinant à ce modèle les équations (22) et (23), il est possible d'exprimer le modèle général semi-empirique suivant :

$$\tau_p = 1,8 \cdot 10^{-3} e^{18,0\phi} \dot{\gamma}^{-1,82\phi+1} \quad (24)$$

Afin de vérifier la pertinence du modèle à suivre l'évolution du comportement rhéologique des coulis d'hydrates, les données issues du modèle ont été comparées aux données expérimentales brutes, comme le montre la Figure 32 pour des fractions solides entre 0 et 21,6 % volumique.

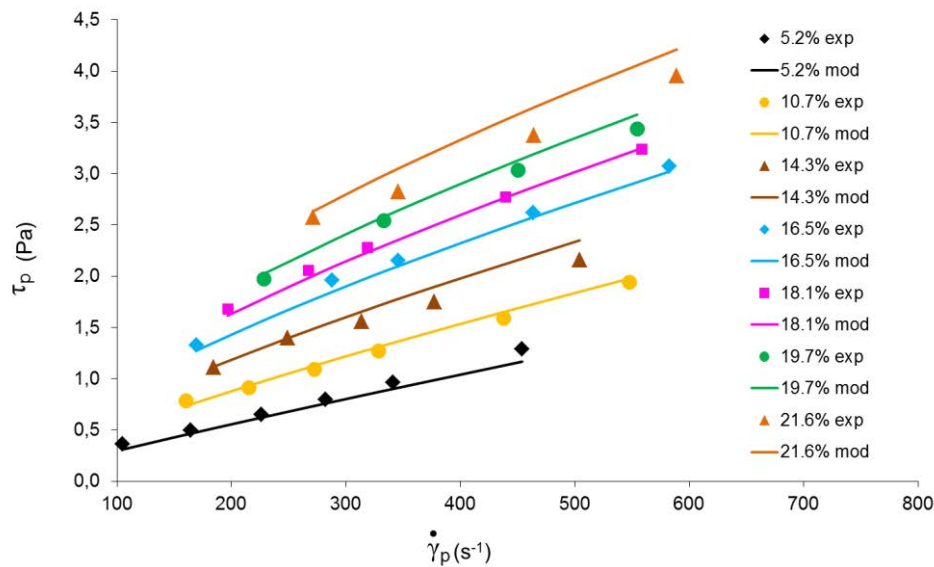


Figure 32: Comparaison entre données expérimentales et modèle rhéologique

La Figure 32 représente l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour les données expérimentales et le modèle d'Ostwald-de Waele. L'observation principale concerne le bon accord entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Ce résultat montre que pour des vitesses de cisaillement comprises entre 100 et 1200 s⁻¹ et des fractions solides allant de 0 à 21,6 vol.%, l'écart entre données expérimentales et données issues du modèle est inférieur à 5 %. Ceci est cohérent de par la nature semi-empirique du modèle. Ainsi, dans ces gammes de vitesse et de fraction, le modèle est donc bien adapté pour modéliser les paramètres rhéologiques du coulis d'hydrates de CO₂ généré à partir d'un réacteur agité et mis en circulation dans la boucle.

Afin de donner une lecture alternative, il est également intéressant de représenter l'évolution de la viscosité apparente calculée à partir de l'Eq.(21) en fonction de la vitesse de cisaillement

pour les différentes fractions calculées précédemment (Figure 33). La viscosité apparente des coulis d'hydrates de CO₂ peut être modélisée à partir des équations (21) et (24) :

$$\mu_p = 1,8.10^{-3} e^{18,0\phi} \dot{\gamma}^{-1,82\phi} \quad (25)$$

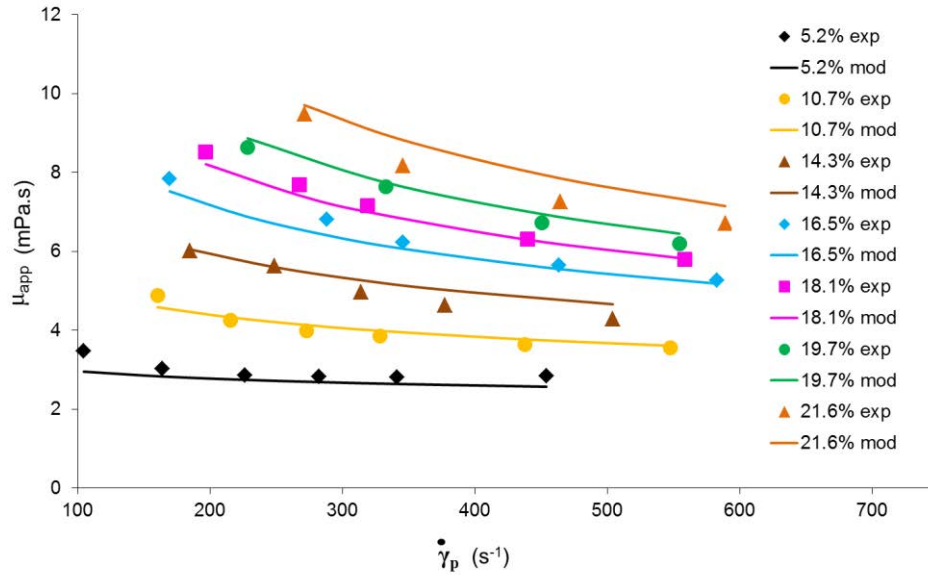


Figure 33: Représentation de la viscosité apparente du coulis d'hydrates

Cette représentation confirme que le modèle théorique semi-empirique d'Herschel-Bulkley, réduit en modèle d'Ostwald-de Waele, est pertinent pour modéliser les viscosités du coulis d'hydrates dans le domaine des fractions allant de 0 à 21,6 vol.% d'hydrates. La Figure 33 montre que la viscosité apparente décroît avec la fraction solide pendant que la contrainte de cisaillement augmente, ce qui est un résultat attendu pour les fluides de type rhéo-fluidifiant. Il n'est cependant pas permis d'extrapoler ces données pour modéliser les propriétés rhéologiques du coulis en dehors de cette gamme. La viscosité obtenue pour l'eau est d'environ 2 mPa.s, pour un fluide à 2 °C. En comparaison, la viscosité des hydrates varie entre 3 et 9 mPa.s pour des vitesses de cisaillement variant entre 100 et 1000 s⁻¹, soit une viscosité entre 1,5 et 4 fois plus importante que celle de l'eau.

III.1.4 Rhéologie des hydrates de CO₂ en présence de SDS

III.1.4.1 Présentation des objectifs de l'étude rhéologique avec additifs

Le développement de la technologie coulis d'hydrates dépend entre autres des énergies de pompage mises en jeu pour la distribution du coulis. Etant donné que les coulis de d'hydrates de CO₂ sont plus visqueux que l'eau, tout procédé permettant de diminuer la viscosité du coulis sera favorable au développement de la technologie.

L'étude en boucle + réacteur agité, présentée dans la section III.1.3, a montré des valeurs de viscosité pour le coulis d'hydrates de CO₂ assez faibles, entre 1,5 et 4 fois supérieures à celles de l'eau. Dans le cadre de la présente étude, il a semblé intéressant de vérifier s'il était possible d'obtenir des résultats similaires au sein d'un dispositif dépourvu de réacteur de type cuve agitée (souvent considéré comme énergivore). De précédents travaux réalisés sur une boucle simple (présentée dans la partie II.3.1) avaient déjà permis d'étudier les hydrates de CO₂ avec et sans additifs. Les résultats obtenus avaient montré des valeurs de viscosité plus importantes que celle obtenues dans le système boucle + réacteur agité. Afin de compléter cette étude, un autre additif, le sodium dodecyl sulphate (SDS), connu de la littérature dans le domaine des hydrates, a été testé en boucle simple. Cet additif a été choisi à la suite d'échange avec une équipe de recherche travaillant sur les cinétiques de stockage de gaz naturels par hydrates (Torre *et al.*, 2011).

L'objectif de cette partie est de présenter l'étude rhéologique réalisée sur les coulis d'hydrates de CO₂ en présence de ce surfactant. Cette étude doit permettre de comprendre l'impact du SDS sur la viscosité des coulis d'hydrates de CO₂. Pour ce faire, les données expérimentales (évolution en température et pression, pertes de charge et débits volumiques) sont déterminées par l'utilisation de la boucle de circulation simple précédemment utilisée pour caractériser les coulis d'hydrates de CO₂ seuls. Placée dans une enceinte réfrigérée, le montage expérimental est composé de deux parties : une boucle de circulation et un système d'injection de gaz, comme présenté dans la partie II.3. La boucle est utilisée pour la production des coulis d'hydrates mais également pour la détermination de leurs caractéristiques rhéologiques. Une pompe seringue est utilisée pour injecter le CO₂ dans la boucle et fixer la pression à l'intérieur du système.

Le Sodium dodecyl sulphate (SDS) est un surfactant anionique qui a été largement étudié avec les hydrates de méthane, en particulier pour améliorer le temps d'induction lié à leur

formation et la capacité de stockage de gaz de systèmes à base d'hydrates (Zhong *et al.*, 2000; Han *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2003; Gayet *et al.*, 2005; Ganji *et al.*, 2007; Yoslim *et al.*, 2008). Cependant, ces résultats n'ont pas été reproductibles pour des hydrates de CO₂ dans lesquels de nombreux auteurs (Torre *et al.*, 2011; Lirio *et al.*, 2012) ont montré qu'il était nécessaire d'ajouter un promoteur d'hydrates dans le but d'améliorer leur capacité de stockage.

Aujourd'hui, les mécanismes de formation d'hydrates en présence de SDS sont toujours en cours d'étude. Zhang *et al.* (2007) ont suggéré les premiers que l'anion DS⁻ est adsorbé sur l'hydrate, ce qui a été confirmé par Torre *et al.* (2012). Cela a pour conséquence de garder les particules solides dispersées les unes par rapport aux autres grâce à la répulsion électrostatique entre les particules d'hydrates. Anklam *et al.* (2008) ont montré que le SDS a des effets antiagglomérants sur les coulis d'hydrates par l'étude de leur encombrement stérique et leur force de capillarité. Ils ont mis en évidence que l'absorption de l'anion DS⁻ est responsable du comportement antiagglomérant du système. De telles observations ont déjà été mises en avant par différents auteurs (Zhang *et al.*, 2008; Lo *et al.*, 2010) respectivement pour les hydrates de THF et de cyclopentane. Ceci pourrait expliquer les propriétés antiagglomérantes du coulis en présence de SDS. Kelland (2006) a montré que ces propriétés se manifestent de deux manières différentes :

- La taille de la goutte d'eau détermine la taille de la particule d'hydrates. La présence d'antiagglomérants peut conduire à de plus petites gouttelettes d'eau, par conséquent à de plus petites particules solides.
- En empêchant l'adhésion par capillarité en réduisant suffisamment la tension de surface et en modifiant l'angle de contact entre l'hydrate et l'eau.

Différents auteurs ont montré qu'en présence de SDS, les hydrates se développent sur l'enveloppe du réacteur réfrigéré et que cette structure poreuse aspire la phase aqueuse par capillarité (Gayet *et al.*, 2005; Okutani *et al.*, 2008; Torre *et al.*, 2012). Fernandez (2012) a indiqué que le mécanisme décrit ci-dessus est privilégié lorsque la concentration en SDS est inférieure à la CMC qui est de 2300 ppm (wt) sans THF et CO₂ à une température de 298 K et à pression atmosphérique. Cette valeur de CMC avait été évaluée préalablement par Domínguez *et al.* (1997) à environ 8.10^{-3} mol.l⁻¹ (ce qui correspond à 2307 ppm wt) à 298 K et à pression atmosphérique.

En complément de ces travaux de la littérature, l'objectif de la présente étude est d'évaluer l'impact du SDS sur l'écoulement des coulis d'hydrates de CO₂ en boucle dynamique. Pour ce faire, une étude rhéologique du même type que celle décrite précédemment sur les coulis d'hydrates de CO₂ sans additifs a été menée.

III.1.4.2 Détermination des paramètres rhéologiques semi-empiriques avec SDS

Au regard des données de la littérature, la quantité de SDS utilisée est déterminante pour le comportement du fluide. En principe, pour favoriser la formation d'hydrates, la concentration en SDS doit être au-dessus de la CMC. Cependant, pour tirer avantage des propriétés antiagglomérantes du SDS, il est nécessaire d'utiliser une concentration inférieure à la CMC. Etant donné que la CMC dépend de la température et que les hydrates se forment à des températures positives, il est donc impératif d'utiliser une concentration en SDS inférieure à 2700 ppm (wt). Ainsi au cours de cette étude, il a été décidé d'utiliser des concentrations entre 1500 et 2000 ppm. Deux objectifs ont été fixés à cette étude :

- Vérifier que la présence de SDS améliore la stabilité de l'écoulement des coulis d'hydrates et ainsi diminue l'agglomération des particules solides.
- Déterminer les propriétés rhéologiques des coulis d'hydrates de CO₂ en présence de SDS.

Les essais ont été réalisés avec des fractions solides volumiques entre 0 et 15,5 %. Suivant la méthodologie décrite au §III.1.2, l'indice de comportement est calculé et est présenté en fonction de la fraction solide sur la Figure 34.

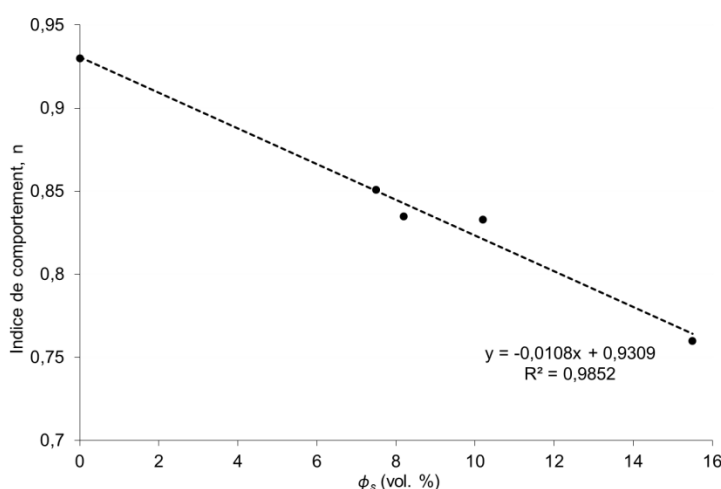


Figure 34: Indice de comportement pour les hydrates en présence de SDS

L'indice de comportement étant strictement inférieur à 1 laisse supposer un comportement rhéo-fluidifiant du coulis. L'indice n peut être représenté en fonction de la fraction solide par l'équation suivante :

$$n = -0,01\phi_s + 0,93 \quad (26)$$

La prochaine étape consiste à déterminer l'indice de consistance k et la contrainte de cisaillement minimale τ_0 . La Figure 35 représente l'évolution de la contrainte de cisaillement

τ_p en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_p^n$.

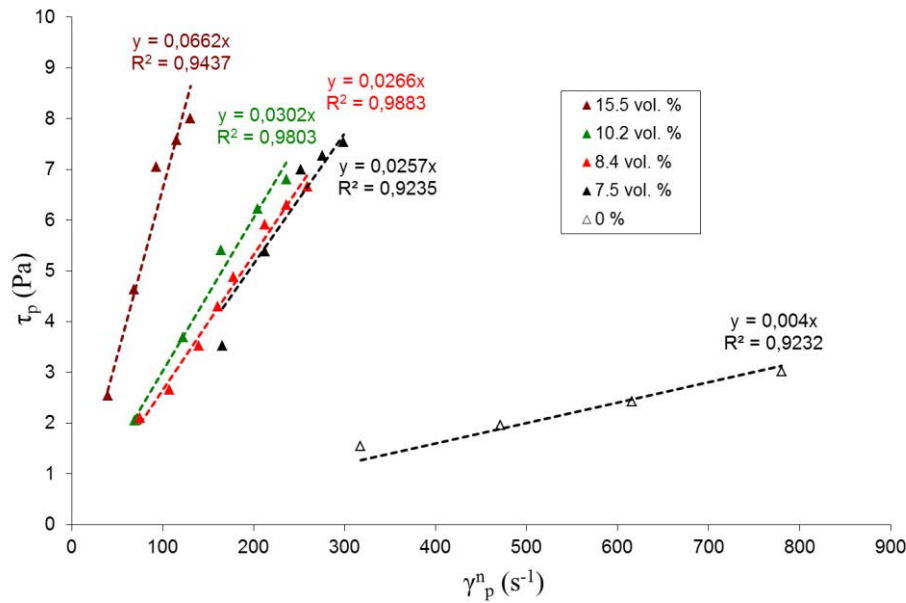


Figure 35 : τ_p en fonction de $\dot{\gamma}_p^n$ pour des fractions solides comprises entre 0 et 15,5 %

Sur la Figure 35, les points expérimentaux sont corrélés par des droites qui passent quasiment par l'origine. Ceci signifie, comme pour le cas précédent sans SDS que la contrainte seuil en présence de SDS peut être négligée. Il est ensuite possible de représenter l'évolution de l'indice de consistance k correspondant aux pentes des droites de la Figure 35 en fonction de la fraction solide.

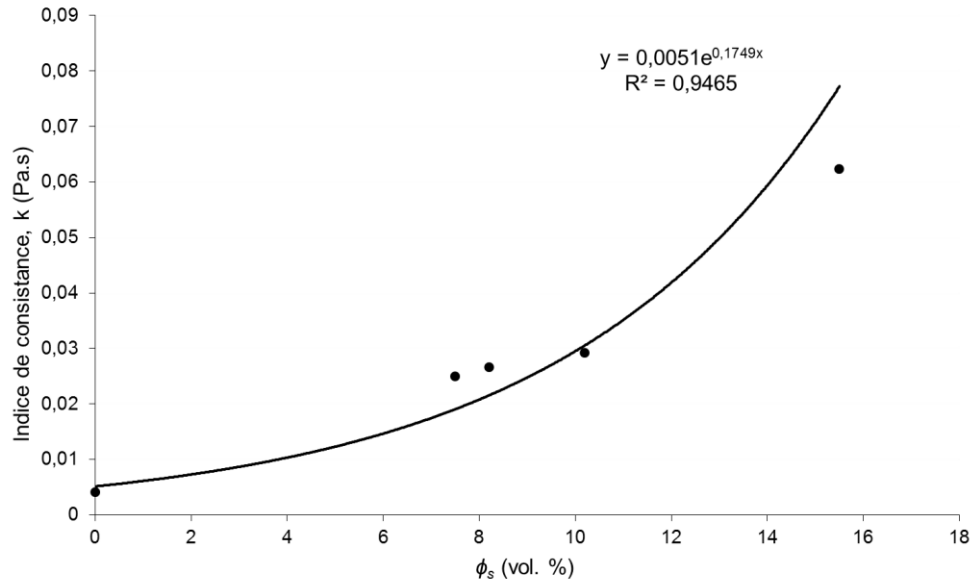


Figure 36: Evolution de l'indice de consistance pour des coulis d'hydrates en présence de SDS

Il est ainsi possible d'écrire l'équation empirique régissant l'évolution de l'indice de consistance en fonction du taux de fraction solide :

$$k = 5,1.10^{-3} e^{(0,17\phi_s)} \quad (27)$$

Où k est exprimé en mPa.s.

III.1.4.3 Modèle rhéologique semi-empirique pour le coulis d'hydrates de CO_2 avec SDS

Ainsi, le modèle rhéologique peut être écrit en intégrant les corrélations des paramètres rhéologiques n et k au modèle d'Ostwald de Waele pour des fractions entre 0 et 15,5 % :

$$\tau_p = k \cdot \gamma_p^n = 5,1.10^{-3} e^{0,17\phi_s} \gamma_p^{-0,01\phi_s + 0,93} \quad (28)$$

A partir de cette équation, la viscosité apparente peut être déduite :

$$\mu_{app} = 5,1 \cdot 10^{-3} e^{0,17\phi_s} \gamma_p^{-0,07-0,01\phi_s} \quad (29)$$

Finalement, les valeurs expérimentales de contraintes de cisaillement et de viscosités en fonction de la vitesse de cisaillement ont été comparées à celles obtenues par ces deux modèles semi-empiriques eq.(28) et (29), comme le montrent la Figure 37 et la Figure 38.

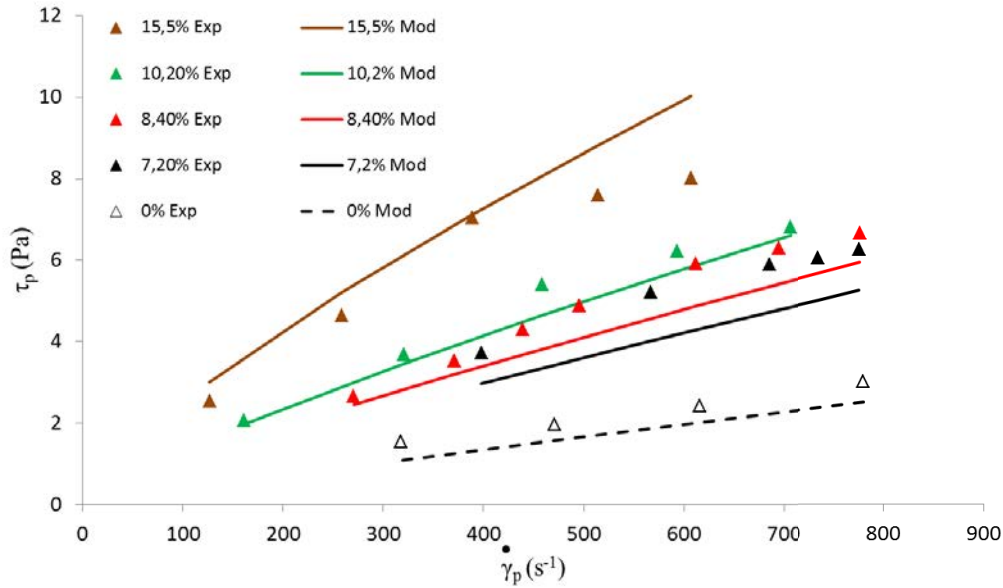


Figure 37: Comparaison entre modèle et données expérimentales pour l'évolution de la contrainte de cisaillement

Comme montré dans la Figure 37, le modèle est en adéquation avec les données expérimentales. Pour la fraction à 15,5 %, l'écart est sensiblement plus important et le modèle surestime les valeurs expérimentales pour les vitesses de cisaillement les plus élevées. Ceci peut s'expliquer en partie par les écarts entre modèle et données expérimentales en particulier pour l'indice de consistance k (Figure 38).

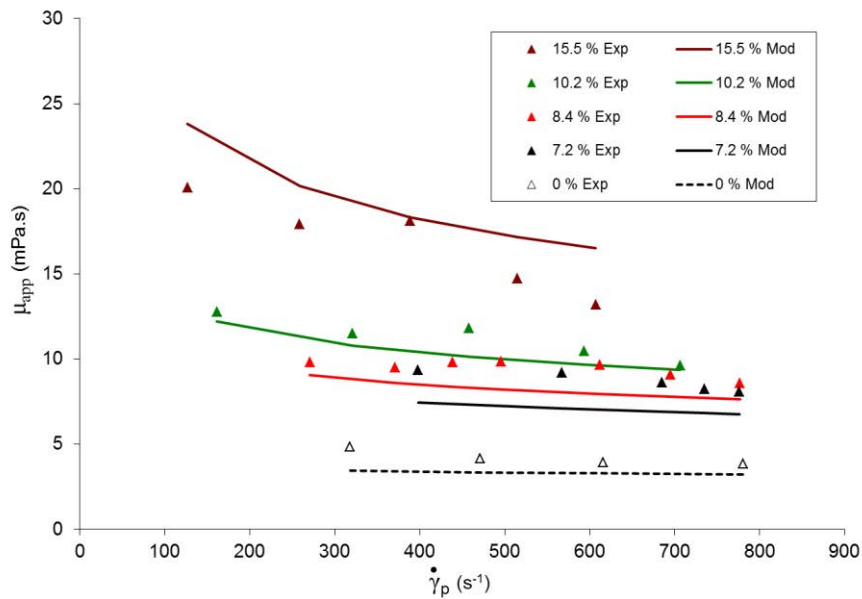


Figure 38: Comparaison entre données expérimentales et modèle rhéologique pour différentes fractions solides entre 0 et 15 % en présence de SDS

Concernant l'évolution des viscosités apparentes en fonction de la vitesse de cisaillement, on peut constater que les coulis d'hydrates de CO₂ en présence de SDS présentent un comportement de type rhéo-fluidifiant. Enfin, de la même manière que les coulis d'hydrates, la viscosité apparente augmente logiquement avec le taux de particules solides. Elle est en effet de 4,8 mPa.s avant la formation des hydrates et varie entre 8,7 mPa.s pour un taux de 7,2 % et 16,8 mPa.s pour 15,5 % pour une vitesse de cisaillement de 600 s⁻¹.

III.1.5 Comparaison des modèles rhéologiques des hydrates de CO₂ avec la littérature

Afin de vérifier la pertinence des travaux réalisés, il est nécessaire de les comparer à des données issues de la littérature.

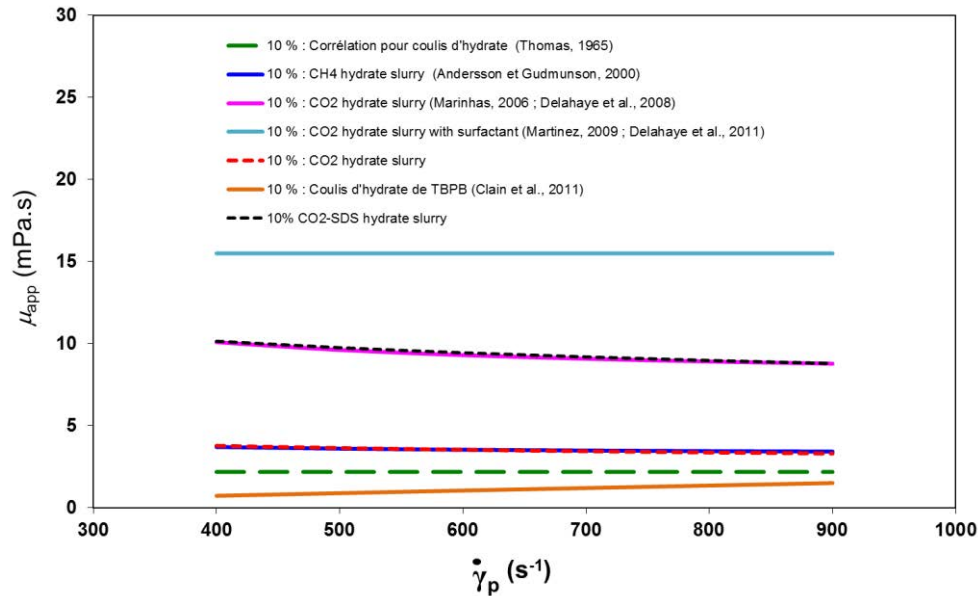


Figure 39 : Comparaison avec les résultats obtenus par différents auteurs à 10 %

La Figure 39 représente l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement réalisée par différents auteurs (Thomas, 1965; Andersson et al., 2000; Delahaye et al., 2008; Clain et al., 2011; Delahaye et al., 2011) pour une fraction solide de 10% et différents types de coulis.

Il est tout d'abord intéressant de comparer les valeurs obtenues dans la présente étude (Jerbi et al., 2013) et celles obtenues dans les précédents travaux d'Irstea pour d'autres systèmes employant les coulis d'hydrates de CO₂. On constate ainsi que les viscosités obtenues par Delahaye et al. (2008) à partir d'une formation d'hydrates de CO₂ au sein d'une boucle seule sans réacteur agité sont supérieures à celles obtenues dans la présente étude avec réacteur agité.

Il est intéressant de constater que la viscosité apparente évolue peu avec la variation de la vitesse de cisaillement, ceci étant dû en partie à l'échelle de viscosité plus large que présenté précédemment. Le coulis en présence de surfactant autre que le SDS possède une viscosité supérieure aux autres types de coulis. En revanche, l'étude effectuée sur les coulis d'hydrates en présence de SDS (présente étude) montre des résultats similaires à celle réalisée dans de

précédents travaux sur les coulis de d'hydrates de CO_2 dans la même boucle dépourvue de réacteur agité. Par ailleurs, l'étude réalisée dans ce rapport sur les hydrates de CO_2 sans additif présente des résultats proches de ceux obtenus pour les hydrates de CH_4 , obtenus également avec un réacteur agité associé à une boucle de circulation. Ainsi, le mode de production et d'utilisation des coulis d'hydrates de gaz (avec vs. sans réacteur agité) semble avoir plus d'influence sur leur viscosité que la nature même des molécules de gaz invitées (CO_2 vs. CH_4).

Les coulis d'hydrates de sels (TBPB) à une concentration de 10 % ont les viscosités les plus faibles de l'ordre de 2 mPa.s, similaire à celle de l'eau. La proportion non négligeable de sel dans la phase liquide porteuse, associée à son caractère hypothétiquement antiagglomérant, pourrait expliquer ces valeurs, bien que le système ne comporte pas de réacteur de formation agité. Il est également à noter que ce système est à pression atmosphérique, contrairement aux hydrates de gaz.

Il est aussi intéressant de tracer ces données de viscosité issues de la littérature en fonction de la fraction solide comme montré sur la Figure 40.

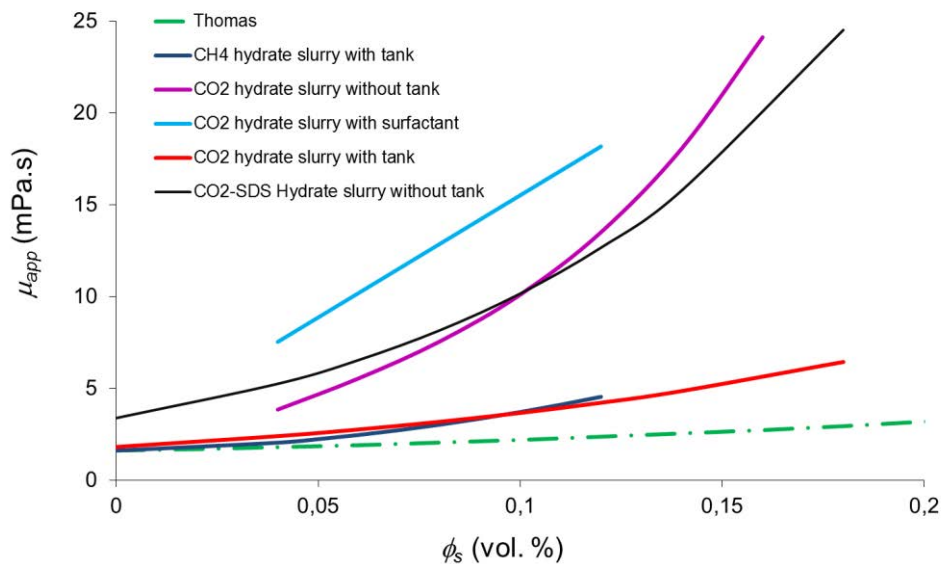


Figure 40: Evolution de la viscosité apparente en fonction de la fraction solide pour différents auteurs

Sur la Figure 40, une augmentation rapide de la viscosité des coulis est constatée dans les systèmes sans agitation. En effet, la viscosité double entre une fraction à 5 % et à 10 %. En revanche pour les systèmes agités, les viscosités croissent beaucoup plus lentement avec la fraction. Lors de la présente étude en système boucle + réacteur, la viscosité passe de 2,5 à

3,7 mPa.s pour des fractions solides respectives de 5 % et de 10 %, soit un facteur 1,5. Ce phénomène peut s'expliquer par le caractère rhéo-fluidifiant des coulis d'hydrates. En effet, l'agitation du coulis (présence d'un réacteur agité) augmente le taux de cisaillement du fluide. Par ailleurs, en accord avec les propriétés rhéo-fluidifiantes des coulis, l'augmentation du taux de cisaillement diminue la viscosité. Autrement dit, l'agitation peut entraîner un affaiblissement voire une destruction locale de la structure du coulis. Quoiqu'il en soit, le fait que l'effet de l'agitation en réacteur (donc en amont de la circulation dans la boucle) se répercute lors de l'écoulement dans la boucle pose question sur le caractère thixotropique du coulis (dépendance en fonction du temps). Cependant, il est prématuré de conclure sur cet effet temporel sans autres expérimentations de répétabilité. Enfin, il ne faut pas négliger le fait que les mécanismes de cristallisation (nucléation, croissance, dispersion-agglomération) puissent ne pas avoir été mis en œuvre de la même manière selon que le coulis se trouve en boucle ou en réacteur agité.

De plus, pour de faibles fractions solides inférieures à 10 % la viscosité des coulis de CO₂ en présence de SDS est légèrement plus importante que celle des autres coulis. La viscosité obtenue par l'eau avec SDS est de 4,2 mPa.s avant la formation des hydrates contre 2 mPa.s pour les autres types de coulis. Cette différence peut être imputée à la présence de mousse dans la solution. Si la viscosité du coulis à faible fraction solide est plus élevée avec que sans SDS, ce comportement s'inverse au-delà de 10 % de fraction solide. Ceci peut être expliqué par les propriétés antiagglomérantes du SDS qui pourraient avoir plus d'effets à forte fraction solide. De plus, la présence de SDS améliore considérablement la stabilité des hydrates. Sans surfactant la stabilité des hydrates ne dépasse pas quelques heures alors qu'en présence de surfactant, les hydrates sont toujours présents dans la boucle 10 heures après leur formation. Il serait ainsi intéressant de faire une étude similaire à celle présentée dans cette thèse pour des coulis d'hydrates de SDS au sein d'un système comportant un réacteur disposant d'une agitation.

III.1.6 Conclusion sur l'étude rhéologique

Lors de cette étude, des viscosités ont été déterminées pour des coulis d'hydrates de CO₂ seuls et avec additif (SDS) dans deux dispositifs différents. Afin de caractériser ces viscosités, la méthode du viscosimètre d'Ostwald a été utilisée pour prédire l'évolution des viscosités pour différents taux de particules solides et différentes vitesses de cisaillement. Les résultats ainsi obtenus ont par la suite été modélisés à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley. La principale conclusion de cette étude est que l'homogénéisation du coulis à l'aide d'un système d'agitation en amont de la boucle est un facteur améliorant l'écoulement du coulis dans la boucle. Cela signifie que la rhéologie du coulis ne dépend pas uniquement de la fraction solide et du cisaillement appliqué pendant l'écoulement (caractère rhéofluidifiant), mais aussi du cisaillement appliqué avant circulation dans la boucle. L'ajout de surfactant au sein d'une solution diphasique améliore également son écoulement à partir d'une certaine fraction seuil. De plus, la présence de SDS améliore considérablement la stabilité des hydrates. Sans surfactant la stabilité des hydrates ne dépasse pas quelques heures alors qu'en présence de surfactant, les hydrates sont toujours présents dans la boucle 10 heures après leur formation.

III.2 Caractérisation des propriétés thermiques

Le coulis d'hydrates possède une densité énergétique élevée. L'intérêt de son utilisation réside dans son aptitude à restituer cette énergie au milieu à refroidir. Ainsi, le coefficient d'échange thermique des coulis est un paramètre important à caractériser. L'objectif de cette partie est donc d'étudier une méthode permettant la détermination du coefficient d'échange des coulis d'hydrates de CO₂.

III.2.1 Etat de l'art sur les coefficients d'échange

III.2.1.1 Coefficients d'échange thermique de différents types de fluides

Plusieurs études thermiques ont été réalisées dans la littérature sur différents types de coulis afin de déterminer les valeurs de coefficients d'échange de ces derniers. La plupart de ces études sont regroupées dans le Tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4: Coefficients d'échange pour différents types de coulis / fluides et différents appareillages

flow studied	Reynolds number	Solid fraction	obtained CHTC	Experimental apparatus	Références
TBAB hydrate slurry	Laminar flow	0 - 26%	1500 - 4000	loop with storage tank and Horizontal tube	(Wenji et al., 2009)
TBAB hydrate slurry	Re _{MR} = 1390–2064	5.8 - 17.5 vol. %	1500 - 3700	Tank with heating tube	(Ma et al., 2010)
Micro encapsulated (PCM)	Re = 2320-3503	5%	5000 - 6500	Horizontal circular pipe	(Wang et al., 2007)
Stabilized ice slurry	Re = 2500-7500	20-30%	1000 - 2400	Two rectangular heat exchangers	(Ionescu et al., 2007)
Water-based Al ₂ O ₃ nanofluids	Re = 600-700	0.01-0.3%	1500 - 1700	Circular tube	(Hwang et al., 2009)
Airflow	Re = 20000 - 50000	(-)	20 - 250	Impingement plates and thermochromatic liquid crystal	(Kong et al., 2008)

Dans le tableau précédent, différents types de coulis allant des hydrates de TBAB aux MCP micro-encapsulés ont été étudiés. Néanmoins à ce jour, aucune étude de caractérisation thermique sur les coulis d'hydrates de CO₂ n'existe dans la littérature. Ainsi ce travail ambitionne de déterminer les coefficients d'échange pour les coulis d'hydrates pour différentes fractions solides.

Plusieurs auteurs ont également étudié un certain nombre de méthodes de détermination des coefficients d'échange sur différents types de systèmes (Torres-de María *et al.*, 2005; Xiao *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2009; Mameli *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014). Ces méthodes s'appuient généralement soit sur la mesure de température de paroi, soit sur bilan de chaleur sur un échangeur. Par exemple Ionescu *et al.* (2007) (Tableau 4) a utilisé une boucle associée à un tube chauffant et des thermocouples afin d'évaluer les transferts de chaleur d'un fluide composé d'eau et d'éthanol. Par ailleurs, Song *et al.* (2014) a effectué une étude des propriétés thermiques des MCP micro-encapsulés pour le stockage de l'énergie solaire et a pu mettre en évidence les propriétés d'absorption de ces particules à l'aide d'un spectrophotomètre.

Il existe différentes méthodes de mesure de la température de paroi. Les méthodes non-intrusives basées sur la thermographie infrarouge (Freund *et al.*, 2010; Leblay *et al.*, 2013) ont l'avantage de ne pas perturber l'écoulement durant la mesure, cependant la précision de la mesure est plus faible que les méthodes utilisant des thermocouples (Roetzel, 1989). Degiovanni *et al.* (2013) a quant à lui développé des méthodes purement mathématiques pour évaluer les transferts thermiques entre différents matériaux (Degiovanni *et al.*, 2008) et les coefficients d'échange d'un fluide monophasique en écoulement sans avoir à réaliser d'expérimentation. Cette méthode a été testée sur notre système pour de l'eau et les coulis d'hydrates, les résultats étant détaillés en Annexe 2.

Tableau 5: Comparaison des différentes méthodes de mesure des coefficients d'échange

Fluide	Géométrie	Source	Méthode	Reynolds	Auteur
Coulis de glace	Tube	Effet Joule	Thermocouples	$1500 < Re < 2700$	(Ionescu <i>et al.</i> , 2007)
eau	Tube	Effet Joule	Thermographie IR	$20000 < Re < 14000$	(Leblay <i>et al.</i> , 2013)
eau	Tube	Echangeurs	Thermocouples	$3800 < Re < 23200$	(Roetzel, 1989)
eau	Echangeurs à plaques	Laser	Thermographie IR	$1060 < Re < 3980$	(Freund <i>et al.</i> , 2010)

La présente étude reprend la méthodologie développée par Ionescu *et al.* (2007) car cette dernière est adaptable à une boucle de circulation. L'objectif de cette étude est de fournir de

nouvelles données sur les coefficients d'échange convectif pour les coulis d'hydrates de CO₂ et de comparer les données expérimentales avec les données issues de la littérature.

III.2.1.2 Corrélations de la littérature sur l'eau pour les nombres de Nusselt

Afin de valider la méthode de détermination des coefficients d'échange, de premiers essais sur l'eau ont été menés dans le cadre de la présente étude. Selon la littérature (Hwang et al., 2009; Ma et al., 2010), les valeurs des coefficients d'échange obtenues pour l'eau sont comprises entre 1500 W.m⁻².K⁻¹ pour le régime laminaire et 3500 W.m⁻².K⁻¹ pour le régime turbulent. Ces valeurs ont été déterminées pour des écoulements au sein de canalisations cylindriques mesurées par la méthode du tube chauffant avec un flux de chaleur constant imposé à la paroi. Pour caractériser ces échanges thermiques, on exprime généralement les nombres de Nusselt en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl. Les différentes corrélations de la littérature donnant le Nusselt sont représentées dans le Tableau 6. Elles sont obtenues pour des systèmes soumis à des flux de chaleur constants.

Tableau 6: Corrélations pour les nombres de Nusselt moyens pour l'eau en régime laminaire et turbulent

Correlation	Equation	Condition	Reference
Stephan	$Nu_0 = 4.364 + \frac{0.086 \left(Re Pr \frac{D}{L} \right)^{1.33}}{1 + 0.1 \left(Re Pr \frac{D}{L} \right)^{0.83}} \quad (30)$	Constant wall heat flux Re < 2300	(Stephan, 1959)
Shah	$Nu_0 = 1.953 \left(Re Pr \frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (31)$	Constant wall heat flux Re < 2300 $Re Pr \frac{D}{L} \geq 33,3$ (32)	(Shah, 1975)
Gnielinski	$Nu_0 = 0.012 (Re^{0.87} - 280) Pr^{0.4} \left[1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (33)$	Constant wall heat flux Re > 2300	(Badea, 2005)
Petukhov	$Nu_0 = \frac{\frac{\xi}{8} (Re - 1000) Pr}{1 + 12.7 \sqrt{\frac{\xi}{8} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)}} \left[1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (34)$ $\xi = \frac{1}{(1.82 \log Re - 1.64^2)} \quad (35)$	Constant wall heat flux Re > 2300	(Petukhov, 1970)

III.2.1.3 Corrélations de la littérature pour différents types de coulis

Comme montré précédemment dans le Tableau 4, les coefficients d'échange dépendent du type de coulis étudié. Ainsi, de manière identique à l'étude sur l'eau, il est intéressant de vérifier si les corrélations obtenues par ces différents auteurs permettent de représenter l'évolution des nombres de Nusselt pour les coulis d'hydrates. Pour ce faire quelques corrélations représentatives de plusieurs types de coulis ont été étudiées. Deux corrélations concernant les coulis de glace (Ayel et al., 2003; Ionescu et al., 2007) ont été choisies ainsi que deux pour les coulis d'hydrates de TBAB (Wenji et al., 2009; Ma et al., 2010) et enfin une concernant un écoulement d'air sur une plaque de MCP (De Gracia *et al.*, 2013). Ces différentes corrélations sont présentées dans le Tableau 7 :

Tableau 7 : Corrélations de la littérature pour le nombre de Nusselt pour différents types de coulis

Slurry	Equation	Condition	Reference
Ice slurry	$Nu(x) = 0,22 \left(\frac{x}{x+D} \right)^{-1,49} Re^{0,51} Pr^{0,33} (1 + wt_s)^{2,7} \quad (36)$	Constant wall heat flux $200 < Re < 2300$ $0\% < wt_s < 30\%$	(Ionescu et al., 2007)
Ice slurry	$Nu(x) = 38,3 Gz^{0,15} wt_s^{0,52} \quad (37)$ $Gz = \frac{\pi Pe D}{4x} \quad (38)$	Constant wall heat flux Laminar flow $3 < Re < 2300$ $0\% < wt_s < 35\%$	(Ayel et al., 2003)
TBAB slurry	$Nu(x) = 4,36 + \frac{0,023 Re Pr \frac{D}{x}}{1 + 0,0012 \left(Re Pr \frac{D}{x} \right)^{0,8}} \quad (39)$	Laminar flow and Turbulent flow	(Ma et al., 2010)
TBAB slurry	$Nu = 1,231 \cdot 10^{-5} Re^{1,6606} Pr^{0,7073} \quad (40)$	Laminar flow $Re < 2300$	(Wenji et al., 2009)
PCM plate and airflow	$Nu = 0,037 Re^{0,78} (wt_s + 1)^{0,18} \quad (41)$	-	(De Gracia et al., 2013)

III.2.2 Protocole expérimental

III.2.2.1 Détermination des coefficients d'échange convectif

Les coefficients d'échange locaux sont expérimentalement déterminés à partir d'un flux de chaleur imposé à la paroi du tube $\dot{Q}_{heat}(L)$, déduit de la puissance électrique fournie sur l'ensemble du tube (effet joule), et de la différence de température entre le mur T_p et le fluide T_F , due à ce flux de chaleur imposé. La température de la paroi T_p est mesurée par 5 thermocouples comme cela a été précédemment décrit sur la Figure 14. La température du fluide T_F est calculée à partir de données mesurées par deux PT100 situées à l'entrée et à la sortie du tube. En appliquant un profil de température linéaire sur toute la longueur du tube, il est possible d'évaluer en première approche la température locale du fluide. Connaissant le flux de chaleur imposé sur la surface du tube et les températures de parois et du fluide, les coefficients d'échange peuvent être calculés à partir de la relation suivante :

$$h_{loc}(x) = \frac{\dot{Q}_{heat}(L)}{2\pi r L (T_p(x) - T_F(x) - \Delta T_p)} \quad (42)$$

ΔT_p représente la différence de température sur l'épaisseur de paroi, soit la différence entre la température mesurée par le thermocouple à la surface extérieure du tube et la température à l'interface fluide-paroi (surface interne du tube). Ce terme est calculé par l'intégration de l'équation de conduction de la chaleur locale en supposant une source de chaleur répartie de manière uniforme comme montré ci-dessous :

$$\Delta T_p = \left[\frac{\dot{Q}_{heat}(L)}{4\pi \lambda_{st} L} \right] \left[\frac{\xi(1 - \ln \xi) - 1}{1 - \xi} \right] \quad (43)$$

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

$$\xi = \left(\frac{D_{ext}}{D_{int}} \right)^2 \quad (44)$$

III.2.2.1.1 Détermination des nombres adimensionnels

Afin de compléter l'étude thermique, plusieurs nombres adimensionnels doivent être déterminés comme les nombres de Reynolds, Nusselt et Prandtl. Le nombre de Reynolds est déterminé en utilisant la viscosité calculée lors de l'étude rhéologique précédemment présentée dans ce rapport par l'utilisation du modèle d'Ostwald-de Waele.

$$Re_c = \frac{\rho_c u D}{\mu_c} \quad (45)$$

La vitesse u est calculée à partir du débit du coulis et de la section de la canalisation comme montré dans l'équation (17). La masse volumique du coulis est calculée à partir de la fraction solide volumique ϕ ainsi que des masses volumiques de l'eau et de l'hydrate (Salehi *et al.*, 2013).

$$\rho_c = \rho_s \phi + (1 - \phi) \rho_{eau} \quad (46)$$

Le nombre de Nusselt est également déterminé en utilisant les coefficients d'échange locaux ainsi que la conductivité thermique du coulis comme montré dans l'équation (47).

$$Nu_0 = \frac{h D}{\lambda_c} \quad (47)$$

La conductivité thermique du coulis est évaluée en utilisant l'équation déterminée par Maxwell (1881). Elle dépend de la conductivité thermique du fluide porteur (solution aqueuse) et de la phase solide (hydrate) ainsi que de la fraction solide du coulis.

$$\lambda_C = \frac{\lambda_S + 2\lambda_{eau} + 2(\lambda_S - \lambda_{eau})\phi}{\lambda_S + 2\lambda_{eau} - (\lambda_S - \lambda_{eau})\phi} \lambda_{eau} \quad (48)$$

Le nombre de Prandtl est défini par le rapport entre la viscosité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du fluide considéré :

$$\text{Pr} = \frac{\mu c_p}{\lambda} \quad (49)$$

Pour la détermination du nombre de Nusselt, les corrélations pour un flux de chaleur constant peuvent être utilisées pour les fluides avec $\text{Pr} > 0,7$ avec une erreur négligeable. Pour les écoulements laminaires et turbulents, il est important de prendre en compte dans le calcul du nombre de Nusselt du rapport des viscosités à la température du fluide et de la paroi :

$$Nu = Nu_0 \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0.14} \quad (50)$$

III.2.2.2 Choix du flux de chaleur imposé à la paroi

Afin de déterminer les coefficients d'échange des coulis d'hydrates de CO_2 à l'aide de la méthode du tube chauffant décrite sur la Figure 14, il est important de déterminer le flux de chaleur à imposer à la paroi. En effet, ce flux de chaleur ne doit pas être trop élevé pour éviter de faire fondre rapidement les hydrates le long du tube. Néanmoins, ce flux doit être suffisant pour être indépendant des valeurs de coefficients d'échange. En effet, en dessous d'un certain seuil de flux, les valeurs de coefficients d'échange peuvent théoriquement dépendre du flux, ce qui n'est pas recherché dans la présente étude. Pour faire ce choix, plusieurs flux allant de 160 à 750 W ont été testés sur l'eau.

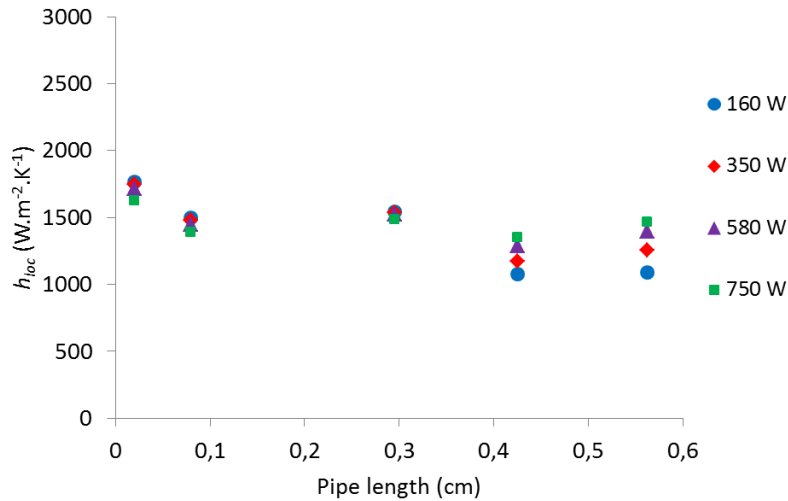


Figure 41 : Evolution des coefficients d'échange thermique pour l'eau le long du tube chauffant en régime laminaire pour différents flux de chaleur imposés

La Figure 41 représente l'évolution des coefficients d'échange locaux pour l'eau le long du tube chauffant pour différents flux de chaleur imposés à la paroi. Les essais ont été réalisés en régime laminaire avec $Re < 2300$. Les coefficients de chaleur ne sont pas affectés par l'intensité du flux de chaleur, sauf au niveau des deux derniers thermocouples qui traduisent l'instabilité thermique engendrée par l'apport de chaleur sur le système. Ces premiers résultats en régime laminaire semblent montrer une certaine indépendance des coefficients d'échange par rapport au flux de chaleur imposé à la paroi. Afin de confirmer ces résultats, il est nécessaire d'effectuer cette même étude en régime turbulent $Re > 2300$.

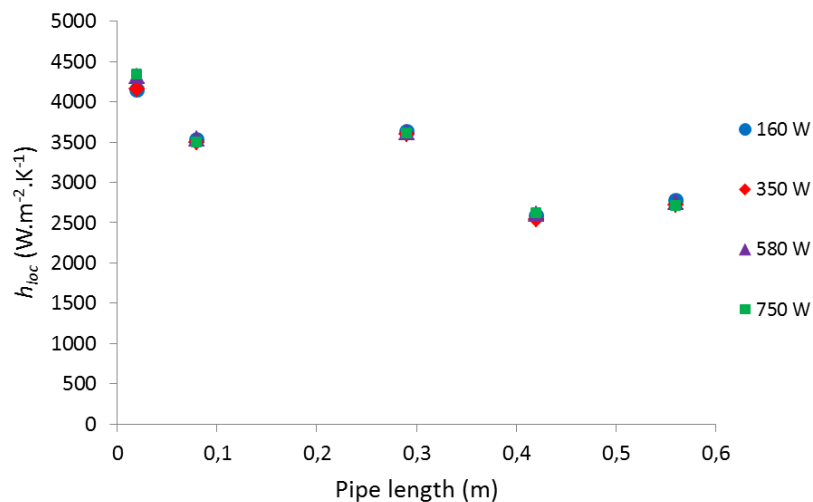


Figure 42 : Evolution des coefficients d'échange pour différents flux de chaleur le long du tube en régime turbulent

La Figure 42 confirme le même comportement en régime turbulent qu'en régime laminaire. Dans les deux régimes d'écoulement, les coefficients d'échange semblent être plus importants pour les positions situées proches de l'entrée du tube chauffant. Ce phénomène peut s'expliquer par une phase d'établissement hydraulique et thermique du fluide à l'intérieur du tube chauffant.

Ainsi, à l'issue de ces premiers tests, la valeur de flux thermique imposée à la paroi a été choisie à 350 W. Cette valeur est l'une des 2 plus basses testées (avec 160 W) et a l'avantage d'être intermédiaire en régime laminaire sur les 2 positions en fin de tube.

III.2.3 Résultats expérimentaux

Dans cette partie, sont présentés les résultats concernant les coefficients d'échange sur l'eau (étape de validation de la méthode) et les coulis d'hydrates. Dans le cas des coulis d'hydrates, deux approches sont proposées. La première consiste à considérer la fraction solide constante le long du tube chauffant. A l'inverse, la seconde tient compte d'une variation de fraction solide au sein du tube.

III.2.3.1 Validation de la méthode de mesure thermique sur l'eau

Une première étape de mesure des coefficients d'échange sur l'eau est présentée pour vérifier si la méthode du tube chauffant fournit des données pertinentes sur un système connu.

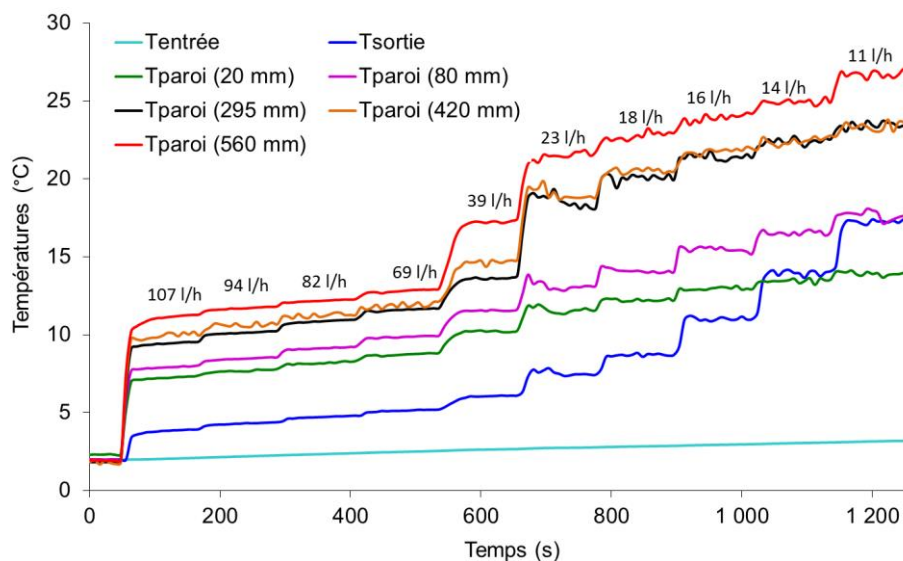


Figure 43 : Evolution des températures de paroi pour plusieurs débits d'écoulement d'eau pour une puissance imposée de 350 W par le tube chauffant

La Figure 43 présente l'évolution des températures à la paroi mesurée par les cinq thermocouples ainsi que celle du fluide pour toute la durée d'un essai et pour plusieurs débits d'écoulement imposés successivement. Une fois le flux de chaleur imposé à la paroi (au bout de 60 s après le début de l'essai) une augmentation des températures de paroi allant de 7 à 13 °C à l'entrée du tube (T_p à 20 mm) et de 11 à 26 °C à la sortie du tube (T_p à 56 mm) est constatée. Durant l'essai, on impose une variation du débit de 107 l.h⁻¹ à 11 l.h⁻¹, avec des paliers successifs, chaque palier correspondant à un débit différent. La durée des paliers est fixée à deux minutes afin d'éviter un échauffement trop important de l'eau. Ainsi, la température du fluide à l'entrée est presque constante durant toute la durée de l'essai, ce qui signifie que l'augmentation de température due au chauffage du tube est faible au regard du volume d'eau contenue dans le système, et en particulier dans le réacteur qui présente une forte inertie thermique. Avec ces données de température et grâce à l'équation (42), il est possible de déduire les données de coefficients d'échange locaux le long du tube pour différents débits et donc différents nombre de Reynolds, comme le montre la Figure 44.

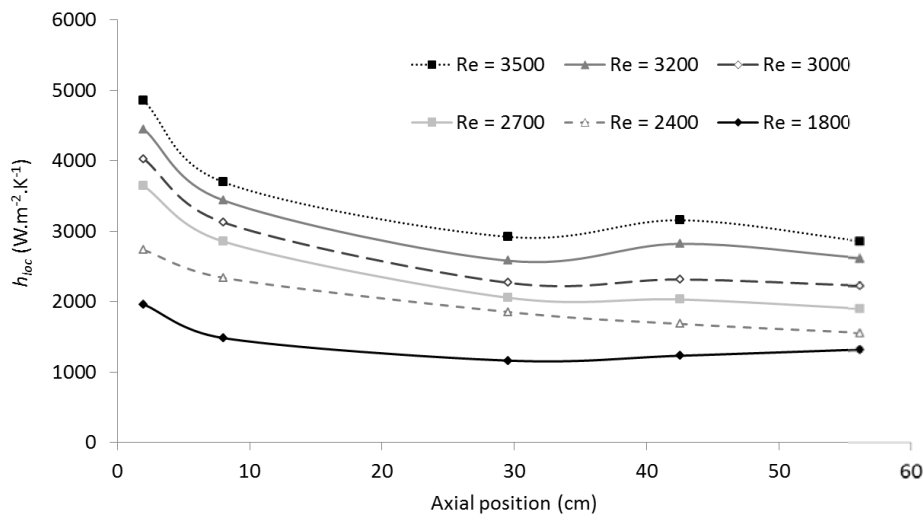


Figure 44 : Evolution des coefficients d'échange de l'eau pour différents Reynolds

Une diminution significative des coefficients d'échange est observée entre le premier ($x = 2$ cm) et le troisième thermocouple ($x = 29$ cm) pour chaque débit, ce qui correspond environ à la première moitié du tube chauffant. Dans la seconde moitié, la stabilité du coefficient traduit le comportement d'un fluide thermiquement établi. Ainsi les coefficients d'échange calculés dans cette zone établie peuvent être considérés comme étant indépendants de la position sur le tube. Afin de valider ces résultats, les données sont comparées aux corrélations de la littérature présentées dans le Tableau 6 et montrées sur la Figure 45.

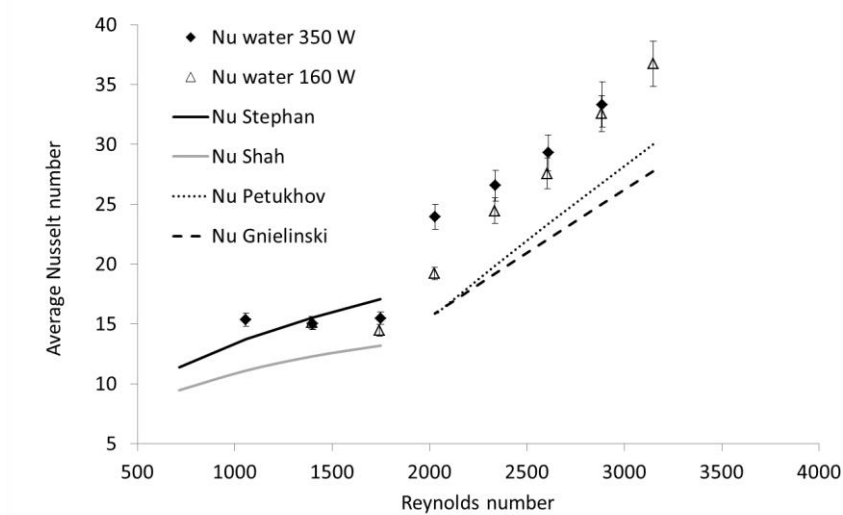


Figure 45 : Comparaison des nombres de Nusselt pour l'eau avec des corrélations de la littérature

La Figure 45 présente deux essais avec des flux de 350 W et 160 W, et donnent des résultats très proches en particulier en régime laminaire. Ce résultat confirme ceux trouvés lors de l'étude de flux. Pour la suite de l'étude, tous les résultats ont été obtenus avec un flux de 350 W. L'observation des données en régime turbulent montre un écart de 25 % avec les corrélations de Petukhov et de Gnielinsky. Les données expérimentales sont calculées avec une incertitude de 5 %. En revanche, en ce qui concerne les résultats en régime laminaire ($Re < 2300$), les données expérimentales sont en bon accord avec les corrélations de la littérature. L'écart est inférieur à 5 % avec la corrélation de Stephan pour un Reynolds de 1500. Cette étude va principalement concerner le régime laminaire, c'est pourquoi la méthode du tube chauffant est considérée comme pertinente pour déterminer les coefficients d'échange thermique des coulis d'hydrates.

III.2.3.2 Coefficients d'échange des coulis à fraction solide constante

Dans cette partie, sont présentés les résultats de coefficients d'échange des coulis d'hydrates de CO_2 en considérant une hypothèse de fraction solide constante le long du tube chauffant. Cette hypothèse est généralement utilisée dans les travaux de la littérature employant la méthode du tube chauffant pour caractériser les coefficients d'échange de fluides diphasiques.

La détermination des coefficients d'échange est réalisée ici pour différentes fractions solides et différents nombres de Reynolds. Cette fraction solide est obtenue à l'aide d'un bilan de matière sur le CO_2 présent dans le système sous ses différentes phases comme décrit par Marinho *et al.* (2007) dans l'eq.(8).

III.2.3.2.1 Coefficients d'échange en fonction de la position sur le tube

Les essais sur les coulis d'hydrates ont été réalisés pour des coulis possédant une fraction solide allant de 3 à 14 % et des Reynolds de 1300 à 3300. La Figure 46 présente les résultats de coefficients d'échange à 6 % de fraction solide en fonction de la position sur le tube pour différents nombres de Reynolds.

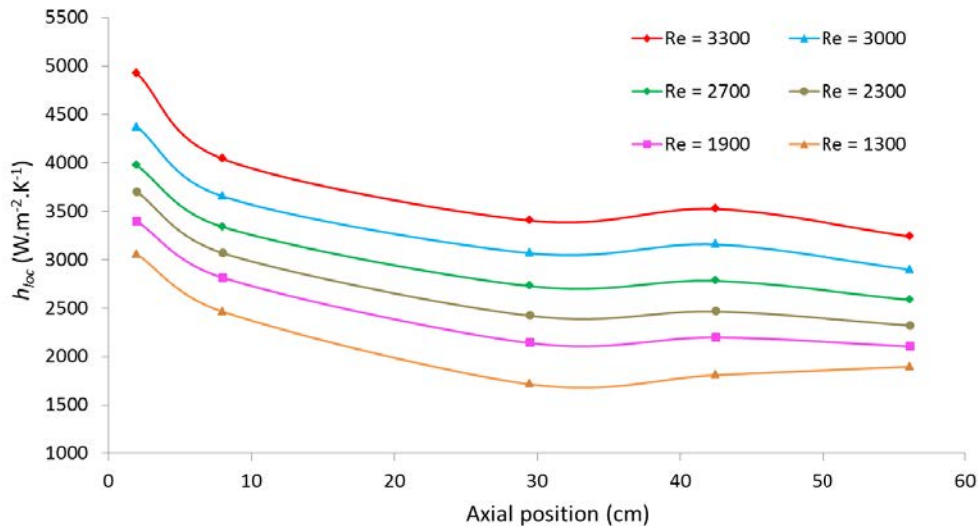


Figure 46 : Coefficients d'échange pour un coulis à 6% de fraction solide

Les courbes obtenues sur la Figure 46 pour les coulis d'hydrates ont une allure similaire à celles tracées pour l'eau. La diminution des coefficients d'échange entre l'entrée et la moitié du tube caractéristique de l'établissement hydraulique est également observable sur cette figure. Cependant les valeurs des coefficients d'échange sont plus élevées avec les coulis d'hydrates qu'avec l'eau. En effet, pour un nombre de Reynolds de 3000, les coefficients d'échange pour l'eau sont de $2500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, alors que pour un coulis d'hydrates à 6 %, ces coefficients atteignent $3000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. De plus, les coefficients d'échange des coulis augmentent avec le nombre de Reynolds. Ainsi pour un Reynolds variant de 1300 et 3300, ces coefficients d'échange sont multipliés par 2,5. Ce type d'observation peut également être fait pour différentes fractions solides comme montré sur la Figure 47.

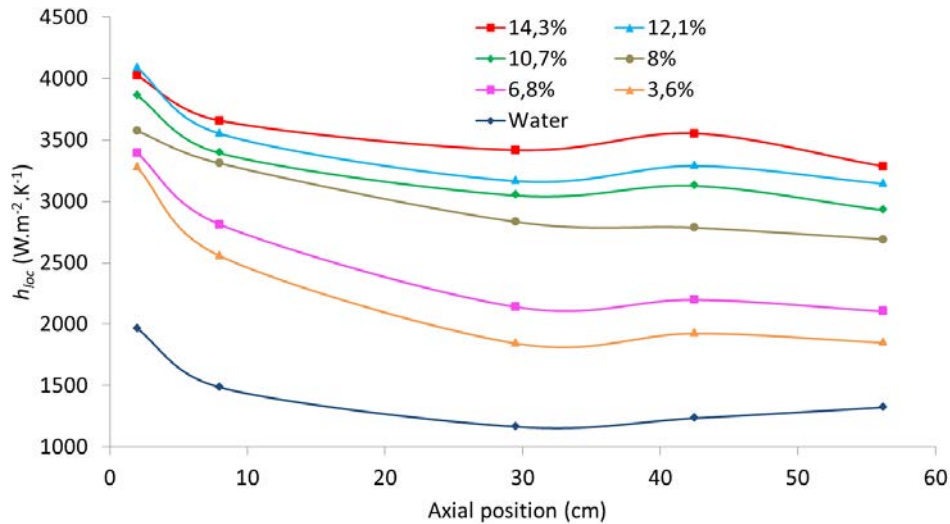


Figure 47 : Coefficients d'échange pour les coulis d'hydrates et un nombre de Reynolds de 2000

La Figure 47 représente l'évolution des coefficients d'échange en fonction de la position le long du tube pour différentes fractions solides et un nombre de Reynolds constant de 2000. La principale observation concerne l'augmentation des coefficients d'échange avec le taux de particules solides. En effet, entre un coulis à 3,6 % et un à 14,3 %, les coefficients d'échange augmentent d'un facteur 2. De plus entre un coulis à 14 % et l'eau, ce facteur atteint 3.

III.2.3.2.2 Evolution du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds

Les nombres de Nusselt locaux ont été calculés puis tracés sur la Figure 48 en fonction du nombre de Reynolds pour différentes fractions solides. Les nombres de Reynolds ont été calculés avec la viscosité du coulis, d'autant plus élevée que la fraction solide est importante, ce qui explique le décalage des courbes vers les bas Reynolds pour des fractions solides plus importantes.

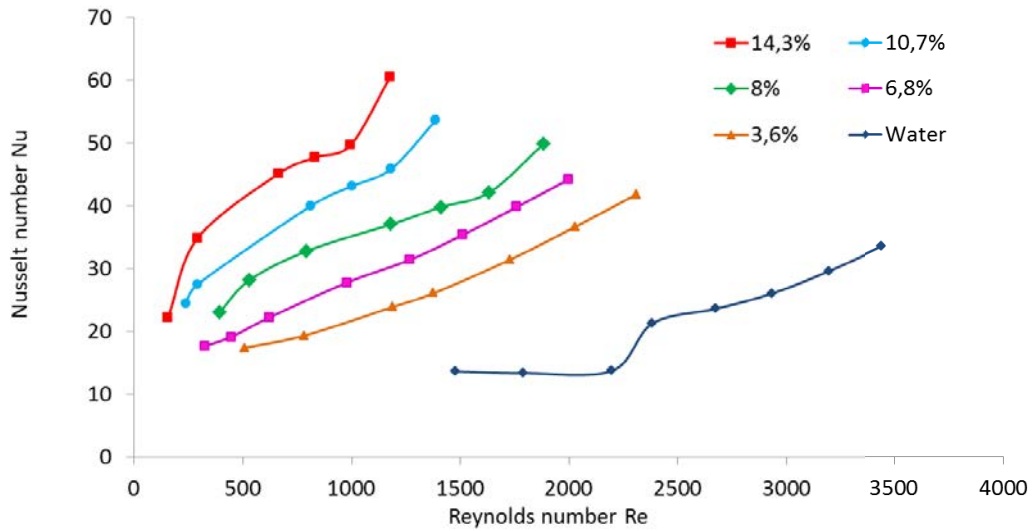


Figure 48 : Evolution du Nusselt en fonction du Reynolds pour différentes fractions solides

La transition de régime pour l'eau est observée pour un Reynolds de 2300 ce qui correspond aux données de la littérature. Par ailleurs, une augmentation du nombre de Nusselt est observée avec la fraction solide et le nombre de Reynolds. Cependant ce dernier est calculé avec la relation classique comme montré dans l'équation (45). Cette équation est d'ordinaire utilisée pour décrire le comportement des fluides Newtonien ; or d'après de précédentes études rhéologiques (Delahaye et al., 2008; Jerbi et al., 2013) ainsi que celle présentée dans ce rapport, il a été montré que ce n'est pas le cas des coulis d'hydrates même à faible fraction. Afin de donner une représentation plus précise du comportement des coulis d'hydrates, la relation de Metzner-Reed (Metzner et al., 1955) a été choisie car elle est adaptée pour le calcul du nombre de Reynolds pour les fluides non-Newtoniens. Cette relation fait intervenir l'indice de consistance et de comportement du fluide étudié :

$$\text{Re}_{MR} = \frac{D^n u^{2-n} \rho_H}{k \left(\frac{1+3n}{4n} \right)^n 8^{n-1}} \quad (51)$$

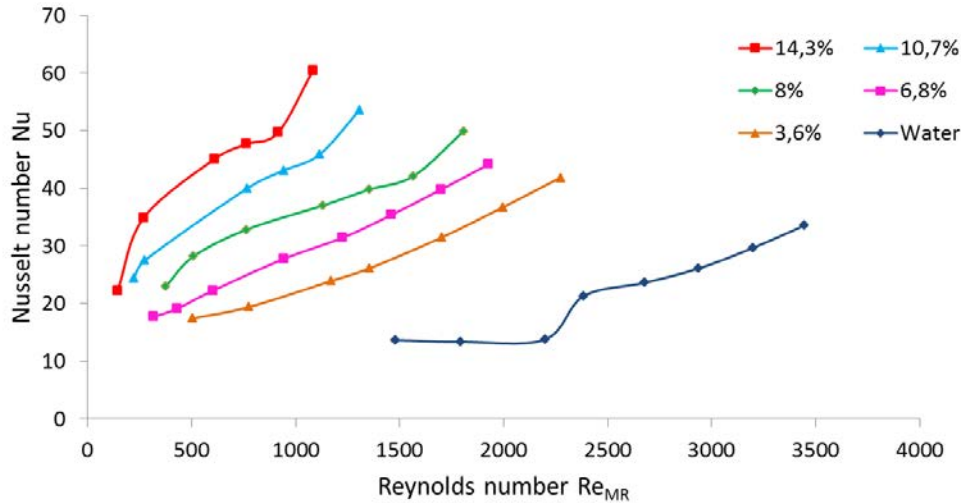


Figure 49 : Nombre de Nusselt en fonction du Reynolds de Metzner-Reed

La Figure 49 représente les mêmes données que la Figure 48 mais cette fois avec le nombre de Reynolds de Metzner-Reed. Les données obtenues avec la corrélation de Metzner-Reed semblent identiques à celles montrées précédemment avec cependant un décalage des valeurs de nombre de Nusselt vers les bas Reynolds. Ce décalage peut s'expliquer par la relation linéaire entre le Reynolds coulis et le Reynolds de Metzner-reed, puisque ces deux grandeurs sont liées par l'indice de comportement du coulis comme montré ci-dessous.

$$Re_C = Re_{MR} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (52)$$

D'après la Figure 49, la transition de régime n'est pas aisément détectable pour les coulis. Elle semble se situer pour des Reynolds entre 1000 et 1500, mais cette première constatation nécessite une vérification par le calcul du facteur de friction.

III.2.3.2.3 Evaluation du facteur de friction

Le facteur de friction est une grandeur sans dimension permettant d'évaluer pour un fluide incompressible son frottement contre une paroi pour une longueur donnée à partir des pertes de charge, de la vitesse d'écoulement et de la masse volumique du fluide. Il est défini comme suit :

$$f = \frac{2D\Delta P}{\rho_c L u^2} \quad (53)$$

Le facteur de friction f déterminé expérimentalement pour le coulis d'hydrates à différentes fractions solides est ensuite comparé sur la Figure 50 à celui déterminé par le modèle de Darcy f_D en utilisant le Reynolds de Metzner-Reed, équation (51) :

$$f_D = \frac{64}{Re_{MR}} \quad (54)$$

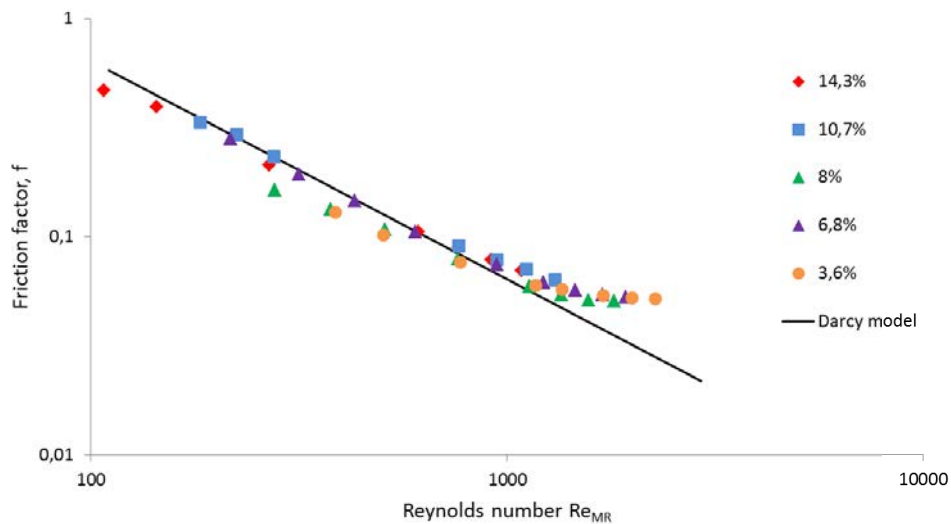


Figure 50: Facteur de friction pour différentes fractions solides en fonction du Re_{MR}

Le modèle de Darcy est caractéristique du régime laminaire. La Figure 50 montre qu'à partir d'un Reynolds compris entre 1000 et 1500, le régime laminaire n'est plus respecté, quelle que soit la fraction solide. Ceci est surtout vérifié pour les fractions de 3,6 et 8 %, voire 10 %, sachant que pour la fraction à 14,3 %, le changement de pente n'est pas visible. Néanmoins, cette analyse confirme l'hypothèse de changement de régime énoncé précédemment.

III.2.3.3 Coefficients d'échange des coulis d'hydrates à fraction solide variable

Les résultats expérimentaux de coefficients d'échange présentés dans la section précédente s'appuient sur une hypothèse de fraction constante le long du tube chauffant. Dans ce cas, on considère qu'il n'y a pas de dissociation d'hydrates lors du passage du coulis au sein du tube chauffant malgré l'apport de chaleur au travers des parois. Cette hypothèse pourrait se

justifier par le faible temps de séjour au sein du tube (environ 1 seconde). Les hydrates seraient alors à l'équilibre thermodynamique, comme avant d'entrer dans le tube. L'important volume du réacteur apporte en effet une réserve d'hydrates suffisamment importante pour fournir une fraction solide fixe à l'entrée du tube pendant toute la durée de l'essai.

Néanmoins, l'hypothèse de fraction constante dans le tube chauffant semble assez forte, puisque les hydrates sont soumis à un flux de chaleur important (même pendant un temps très bref). Une seconde hypothèse a donc été faite, qui considère une fusion partielle des hydrates le long du tube.

Ainsi, dans cette partie sont présentés les résultats de coefficients d'échange des coulis d'hydrates en considérant une hypothèse de fraction solide variable le long du tube chauffant. Pour ce faire, il est nécessaire d'évaluer la proportion d'hydrates ayant fondu. Or, le système étant soumis à de forts transferts thermiques, les hydrates pourraient ne plus être à l'équilibre thermique lors de leur passage dans le tube. Par conséquent, un bilan enthalpique a été utilisé pour évaluer la quantité d'hydrates dissociés (hors équilibre). L'équation suivante représente le bilan entre le flux de chaleur imposé à la paroi et l'énergie stockée par le coulis de manière latente et sensible à la position x considérée.

$$\dot{Q}_{heat}(x) = \dot{m}(wt(x) - wt(x_e))\Delta H + \int_e^x \dot{m} c_{p,L} (1 - wt) dT_F + \int_e^x \dot{m} c_{p,S} wt d(T_F) \quad (55)$$

Avec x_e , la position à l'entrée du tube.

Afin de simplifier le calcul d'intégration, wt est sorti de l'intégral en posant $\overline{wt}$, la fraction moyenne entre l'entrée et la sortie d'un tronçon du tube :

$$\overline{wt} = \frac{wt(x) + wt(x_e)}{2} \quad (56)$$

Afin de résoudre cette équation, plusieurs hypothèses ont été faites. L'hydrate et la phase liquide ont une capacité calorifique considérée constante et indépendante de la température. De plus, puisque le flux imposé à la paroi est uniforme, l'évolution de la fraction solide est considérée en première approche linéaire le long du tube. Ainsi, la fraction massique d'hydrates peut être calculée à chaque position sur le tube en connaissant la fraction solide

initiale à son entrée, le débit massique, la température du coulis ainsi que la capacité calorifique de l'eau et de l'hydrate. La fraction solide massique est alors obtenue pour chaque position sur le tube à partir de l'équation suivante :

$$wt(x) = \frac{\frac{\dot{Q}_{heat}(x)}{\dot{m}} + wt(x_e)\Delta H - \frac{wt(x_e)}{2}(T_F(x) - T_F(x_e))(c_{p,S} - c_{p,L}) - c_{p,L}(T_F(x) - T_F(x_e))}{\Delta H + \frac{1}{2}(T_F(x) - T_F(x_e))(c_{p,S} - c_{p,L})} \quad (57)$$

La fraction solide volumique ϕ peut finalement être déduite de la fraction solide massique connaissant la masse volumique de l'hydrate et de l'eau comme montré ci-dessous :

$$\phi(x) = \frac{\frac{wt(x)}{\rho_S}}{\frac{wt(x)}{\rho_S} + \frac{1 - wt(x)}{\rho_L}} \quad (58)$$

III.2.3.3.1 Coefficients d'échange en fonction de la position sur le tube

Afin de déterminer les coefficients d'échange des coulis d'hydrates, de nombreux essais ont été réalisés, ce qui a permis de couvrir une large gamme de fractions solides initiales à l'entrée du tube allant de 2,6 à 14,3 % volumique et des nombres de Reynolds variant de 350 à 2500. Cependant l'analyse des données expérimentales est plus complexe que dans le cas précédent à fraction solide constante. En effet, pour chaque essai, on considère que la fraction solide varie au sein du tube, ce qui rend le post-traitement des données plus délicat si l'on veut à la fois classer les données en fonction de la fraction solide, de la position sur le tube ou du nombre de Reynolds, toute autre variable étant constante par ailleurs. La Figure 51 représente un essai à 12 % de fraction solide initiale, l'évolution de ces fractions étant obtenue par le bilan enthalpique en fonction de la position dans le tube et du nombre de Reynolds.

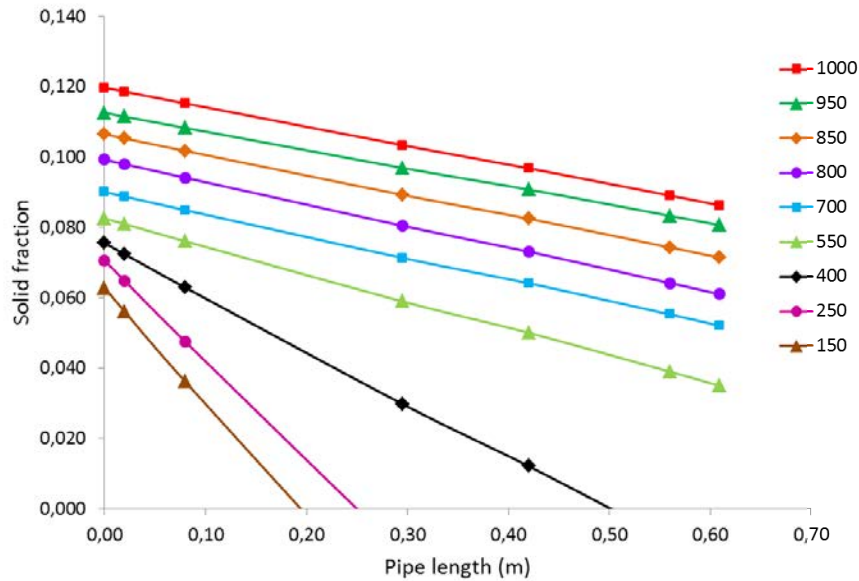


Figure 51: Evolution de la fraction pour un coulis d'hydrates à 12% de fraction solide initiale et différents Reynolds

L'essai représenté sur la Figure 51 illustre un protocole classique d'essai. A l'état initial, avant d'actionner le tube chauffant, la fraction à l'entrée du tube a été évaluée à 12 % par un bilan sur le CO_2 en connaissant la température et la pression (modèle de fraction solide) (Marinhas et al., 2007). Avant d'entrer dans le tube, le système est en effet considéré à l'équilibre thermodynamique dû à l'inertie du système boucle + réacteur. De plus, à l'état initial, soit après stabilisation thermique du système suite à la formation d'hydrates, cette fraction est considérée homogène dans l'ensemble de la boucle (réacteur + boucle). Le débit d'écoulement correspondant alors à un Reynolds de 1000. A partir de cet instant, le courant est délivré dans le tube pour le chauffer.

Pendant son passage dans le tube, le coulis fond légèrement, d'après l'hypothèse, et la fraction solide le long du tube est déterminée à l'aide du bilan enthalpique. On obtient ainsi la première courbe correspondant au Reynolds de 1000. Ce processus est répété durant la même expérimentation avec différents débits successifs décroissants, correspondant aux différents nombres de Reynolds également décroissant. La fraction solide en entrée dans le tube décroît également à chaque étape due aux échauffements cumulés des différentes étapes. Il est également intéressant de noter qu'à faible Reynolds (ici 400, 250 et 150) la totalité des hydrates se dissocient dans le tube d'après le bilan enthalpique.

Afin d'exploiter ces données, il est nécessaire entre autres de les classer à fraction solide constante. Or, une seule expérimentation telle que représentée sur la Figure 51 ne permet pas

un tel classement. Ainsi, plusieurs expérimentations de ce type, avec différentes fractions initiales et différents Reynolds sont nécessaires afin de procéder à des regroupements de fractions lorsque celles-ci sont proches à la même position pour différents nombres de Reynolds.

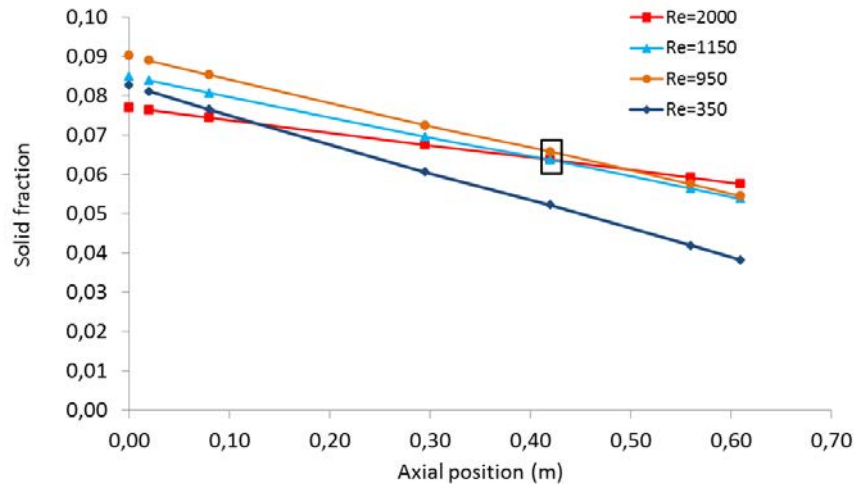


Figure 52: Méthode de sélection des données pour obtenir une fraction solide constante

La Figure 52 présente différents essais à différentes fractions solides en entrée de tube variant entre 7,5 et 9 % et différents Reynolds. Il est possible d'observer que certaines courbes se croisent à une position de 0,42 m, correspondant ainsi quasiment à une même valeur de fraction solide (ici 6,5 % $\pm$ 0,1 %). Les coefficients d'échange associés aux données comprises dans le rectangle noir sont alors sélectionnés. La courbe bleue correspondant à un Reynolds de 350 étant trop éloignée de la fraction à la position souhaitée, n'est pas prise en compte. Ce post-traitement est alors répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un nombre suffisant de données pour réaliser la représentation désirée. La Figure 53 représente ainsi pour une fraction de 6,5 % pour toutes les positions sur le tube l'évolution des coefficients d'échange pour différents nombres de Reynolds.

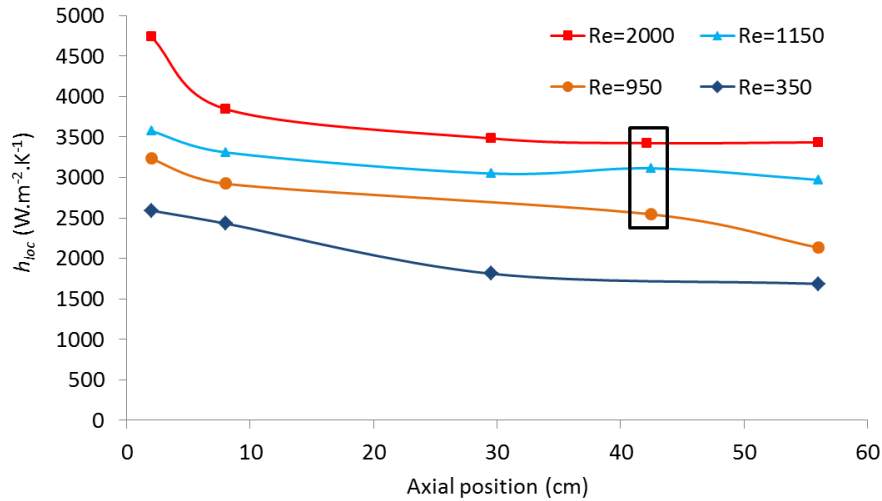


Figure 53: Coefficients d'échange en fonction de la position du tube pour une fraction de 6,5%

Sur la Figure 53, les trois points inclus dans le rectangle noir représentent les données sélectionnées sur la Figure 52. Il n'y a donc pas de points pour un Reynolds de 350 à $x = 0,42$ m puisque la donnée avait été écartée. Cette opération de sélection des données a été réalisée pour chacun des points représentés sur cette figure.

D'après la Figure 53, une diminution est observée à l'entrée du tube entre le premier et le troisième thermocouple, ce qui correspond à la distance nécessaire pour atteindre l'établissement thermique du coulis, comme cela a été présenté sur l'eau et avec les coulis d'hydrates avec l'hypothèse de fraction solide constante dans le tube. Par ailleurs, les coefficients d'échange locaux augmentent avec le nombre de Reynolds. Dans la zone établie (seconde moitié du tube), les coefficients d'échange évoluent de 1500 à 3500 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour des nombres de Reynolds allant respectivement de 350 à 2000. À l'aide de la même méthode de classement, l'évolution des coefficients d'échange à Reynolds constant en fonction de la position sur le tube pour différentes fractions solides peut également être tracée (Figure 54).

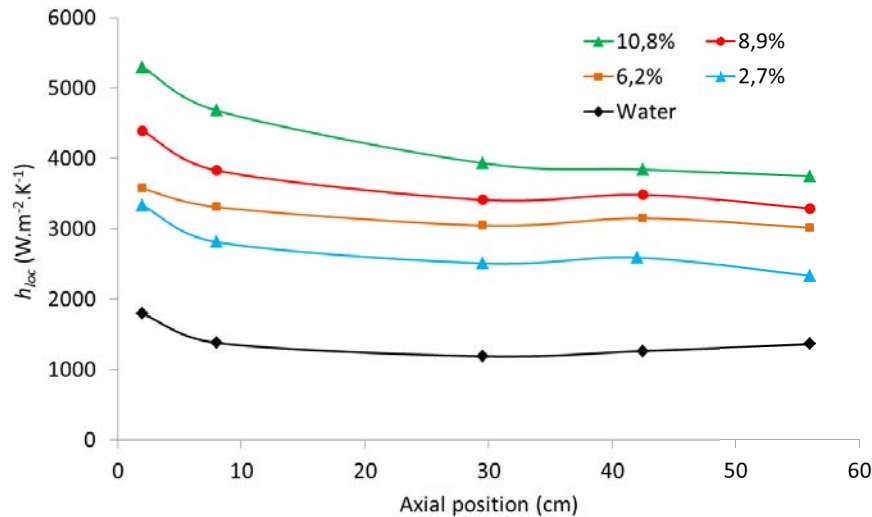


Figure 54: Coefficients d'échange pour plusieurs fractions solides à $Re = 1200$

D'après la Figure 54, le coefficient d'échange pour un coulis à 3 % ($2400 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) est presque 2 fois plus élevé que celui de l'eau ($1300 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). De même, les coefficients d'échange augmentent avec la fraction solide d'hydrates. Dans le cas d'un coulis à 11% les coefficients atteignent une valeur de $4000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, ce qui est 3 fois supérieur au coefficient pour l'eau.

III.2.3.3.2 Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds

La Figure 55 représente les nombres de Nusselt de l'eau et des coulis d'hydrates de CO_2 pour des fractions solides allant de 2,6 à 10,6 % en fonction du nombre de Reynolds calculé avec la viscosité du coulis.

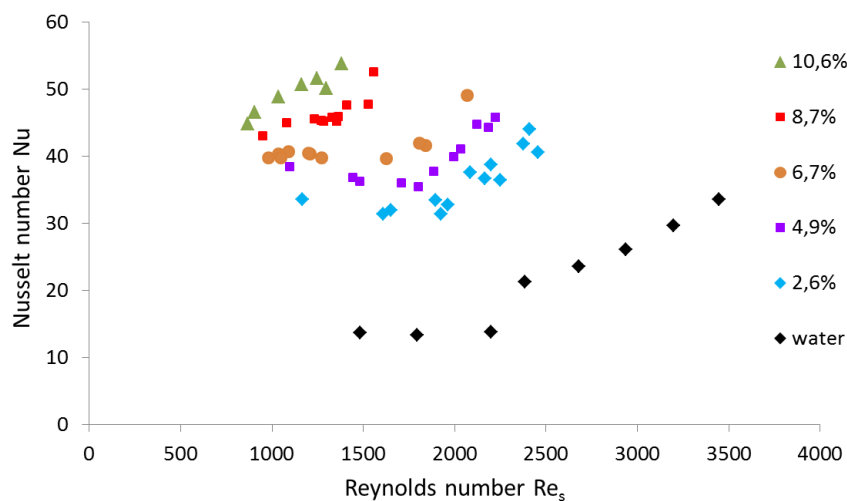


Figure 55: Evolution du nombre de Nusselt en fonction du Reynolds pour différentes fractions

Sur le tracé précédent, on constate comme attendu une augmentation des nombres de Nusselt avec la fraction solide et les nombres de Reynolds. Pour les faibles fractions entre 2,6 et 6,7 %, une accentuation de l'augmentation des nombres de Nusselt est observée à partir d'une certaine valeur du nombre de Reynolds, ce qui pourrait correspondre à une transition vers le régime turbulent. De manière identique à l'étude réalisée avec l'hypothèse de fraction solide constante, les nombres de Nusselt ont été représentés en fonction du Nombre de Reynolds calculé avec la corrélation de Metzner-Reed comme montré sur la Figure 56.

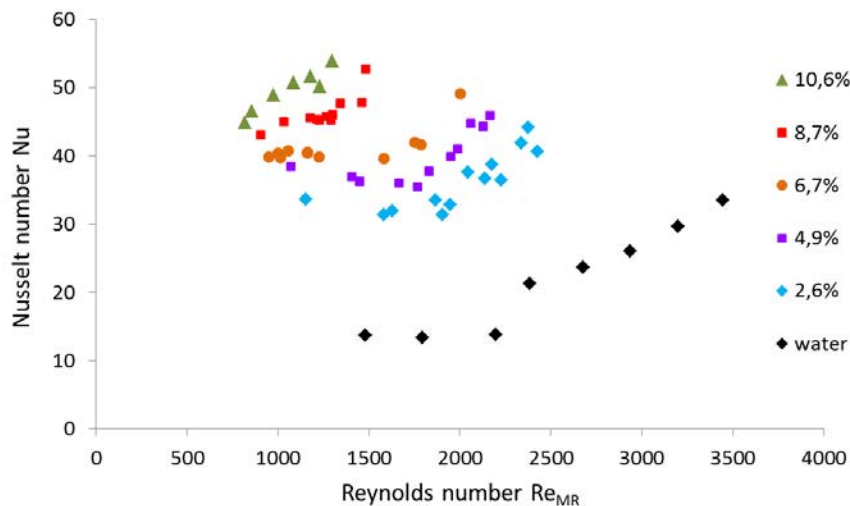


Figure 56: Nombre de Nusselt en fonction du Reynolds de Metzner-Reed

Pour l'eau la représentation est la même que précédemment puisque l'indice de comportement est égal à 1 pour les fluides Newtonien. En revanche, les valeurs du Reynolds baissent pour toutes les fractions de coulis d'hydrates. Pour la fraction de 10,6 %, le Reynolds maximum passe de 1380 à 1300. Il est intéressant de remarquer que les nombres de Nusselt augmentent avec le taux de fraction solide. Pour un Reynolds de Metzner-Reed de 1500, le coulis à 11% possède un Nusselt supérieur à 50 alors que celui de l'eau est de 13, soit un facteur 4.

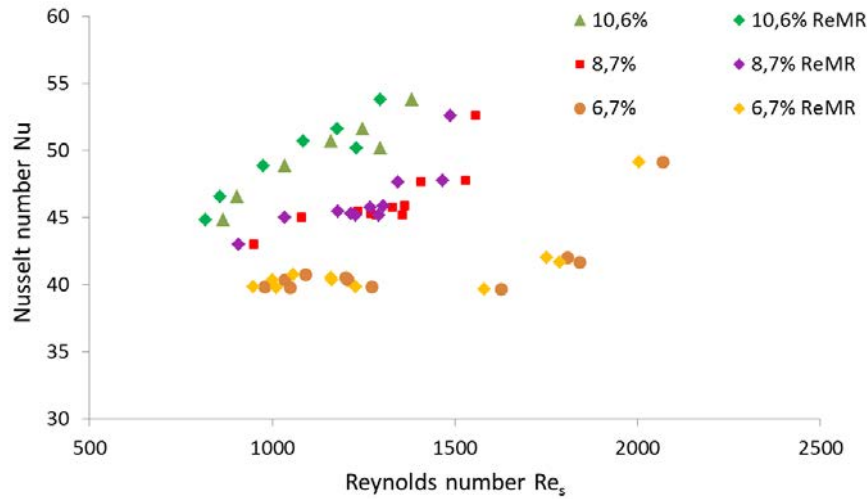


Figure 57: Comparaison des nombres de Reynolds coulis et Metzner-Reed pour trois différentes fractions

La Figure 57 représente une comparaison des nombres de Reynolds calculés de manière classique (Eq. (45)) et en utilisant la relation de Metzner-Reed (Eq. (51)) pour trois différentes fractions. Puisque l'indice de comportement n est toujours inférieur à 1 pour les fluides rhéofluidifiant, en accord avec l'Eq.(52), les Reynolds classiques sont toujours supérieurs à ceux de Metzner-Reed. Ainsi, plus la fraction solide est importante, plus l'indice de comportement est faible, plus l'écart entre les deux Reynolds est important.

Concernant les faibles fractions solides 2,6 à 6,7%, un premier pseudo-palier de Nusselt est observé pour de faibles nombres de Reynolds, puis une augmentation du Nusselt s'opère à partir d'une valeur limite du Reynolds. Cette différence de comportement peut s'assimiler à une transition de régime laminaire/turbulent, ce qui permettrait de définir un Reynolds de transition pour les coulis d'hydrates de CO_2 . Cependant, comme dans le cas d'hypothèse de fraction solide constante dans le tube chauffant, le Reynolds de transition pour les coulis d'hydrates n'est pas connu (contrairement à l'eau) et n'est pas facilement observable sur la Figure 55 et la Figure 56. La détermination du facteur de friction peut aider à préciser cette zone de transition.

III.2.3.3.3 Evaluation du facteur de friction

Le facteur de friction est calculé à partir de l'Eq.(53), puis comparé au modèle de Darcy (représentatif du régime laminaire) comme montré sur la Figure 58 :

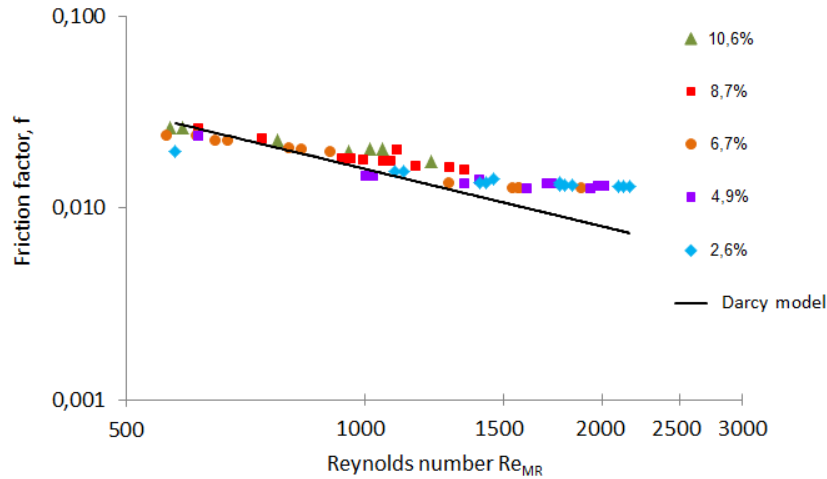


Figure 58: Facteur de friction des coulis d'hydrates comparé au modèle de Darcy

La Figure 58 montre que le facteur de friction des coulis d'hydrates de CO_2 est très proche du modèle de Darcy pour des Reynolds de Metzner-Reed de 500 à 1500. Cependant, pour des nombres de Reynolds plus élevés (> 1500), un écart entre les données expérimentales et le modèle de Darcy apparaît. Ce dernier sous-estime les valeurs de facteur de friction obtenues expérimentalement. Cet écart peut être assimilé à une transition de régime, ce qui correspond sur la Figure 56 à la valeur où une rupture de pente est observée. Il est possible d'en déduire que l'augmentation du nombre de Nusselt est due à une transition de régime laminaire/turbulent pour un Reynolds de transition situé entre 1500 et 2000 avec des coulis possédant des viscosités entre 2 et 2,7 mPa.s et des faibles fractions solides entre 2,6 et 6,7 %.

D'après l'étude de Andersson et al. (2000), le Reynolds de transition pour les coulis d'hydrates est entre 2000 et 2500 pour des fractions solides entre 1 et 8 %. Cependant, le nombre de Reynolds utilisé dans leur étude a été calculé en utilisant les valeurs de viscosités de l'eau. Ainsi pour comparer ces résultats, la valeur du Reynolds de transition obtenue dans notre étude a été estimée en utilisant les viscosités de l'eau (approximativement $\mu = 1,5$ mPa.s à 10°C). Les valeurs du Reynolds de transition ont alors été estimées entre 2500 et 3000, ce qui est en bon accord les données obtenues par Andersson et al. (2000).

III.2.3.4 Comparaison des données expérimentales et corrélations

III.2.3.4.1 Comparaison des résultats avec et sans variation de fraction solide

Afin d'évaluer l'impact de l'hypothèse de fraction constante/variable dans le tube chauffant, il est intéressant de comparer les Nusselt obtenus lors de cette étude pour ces deux différentes hypothèses.

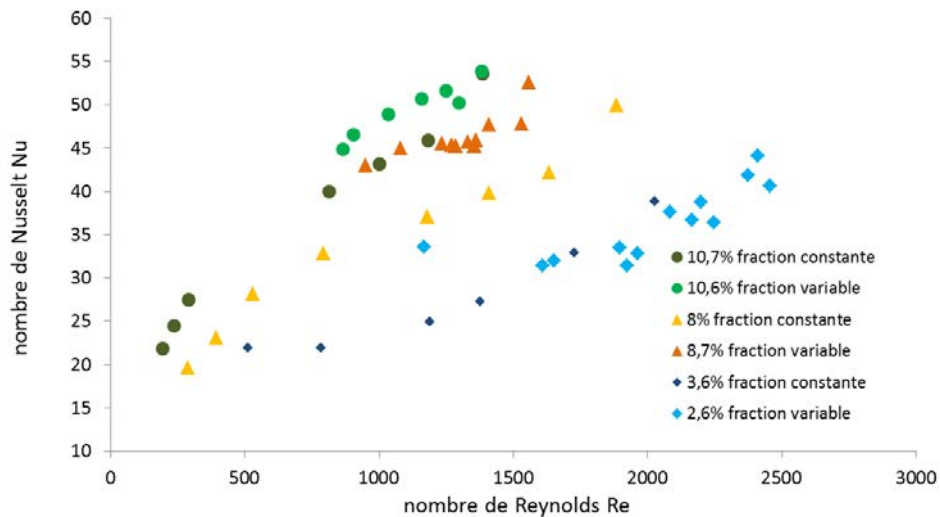


Figure 59: Comparaison des valeurs de Nusselt pour les hypothèses de fractions constantes et variables

La Figure 59 montre la comparaison des nombres de Nusselt avec les deux hypothèses fraction solide constante / variable faites dans cette étude thermique pour différentes fractions. Bien que les données ne soient pas en parfait accord, un certain nombre de points sont assez proches entre les deux hypothèses, en particulier à faible fraction solide. Un écart plus important peut cependant être observé pour les fractions d'hydrates proches de 8% et de 10%, en particulier au plus fort Nusselt et Reynolds. On peut d'ailleurs constater que ces écarts s'observent dans la zone de transition de régime (1000-1500) et au-delà. Cependant, les points en régime laminaire sont moins disponibles pour que la comparaison soit complète, ce qui s'explique par le fait que l'hypothèse à fraction variable diminue de fait le niveau de fraction solide (et donc la viscosité) et par conséquent augmente les Reynolds. Quoiqu'il en soit, ces deux hypothèses permettent d'obtenir des résultats dans une gamme de valeurs assez proches, ce qui permet d'attester en première approche de la validité des deux hypothèses.

III.2.3.4.2 Comparaison avec les corrélations de la littérature

La comparaison des présents résultats avec les données de la littérature montre selon le Tableau 4 que les gammes de valeurs des coefficients d'échange locaux obtenues avec les

coulis d'hydrates quel que soit l'hypothèse considérée sont globalement en bon accord avec les coefficients des coulis de TBAB et de glace, alors que les données divergent pour les autres types de fluides. De plus, afin de caractériser plus finement cette gamme de comparaison, et puisqu'il n'existe pas de corrélation pour les nombres de Nusselt associée aux coulis d'hydrates de CO_2 dans la littérature, seules des corrélations associées aux autres types de coulis de glace et d'hydrate de TBAB) ont pu être comparées aux résultats de la présente étude. Les résultats de cette comparaison sont compilés sur la Figure 60.

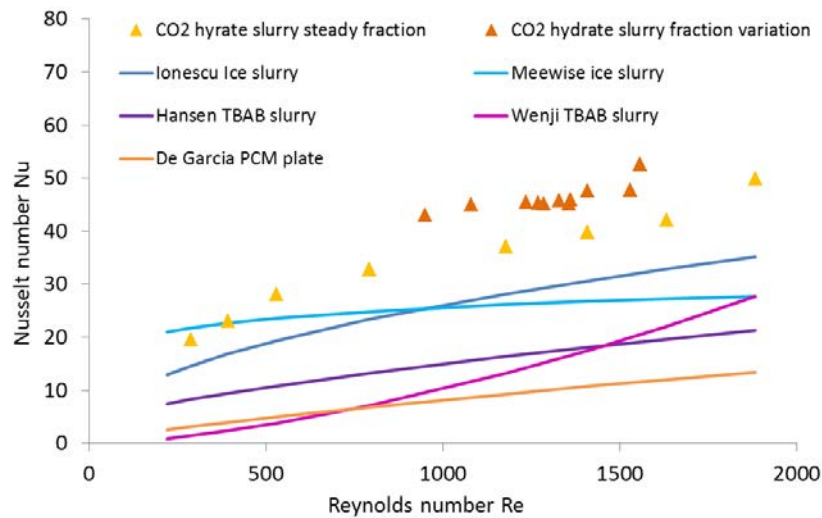


Figure 60 : Corrélations de la littérature pour différents types de coulis

Les corrélations précédentes ont été tracées pour des coulis à 8 % de fraction solide et comparées aux données obtenues lors de cette étude pour une même fraction avec les hypothèses de fraction constante et variable. Il est intéressant de constater qu'aucune des corrélations représentées n'est rigoureusement en adéquation avec les données des coulis d'hydrates de CO_2 . On constate au contraire que les valeurs de coefficients d'échange obtenues pour les coulis d'hydrates de CO_2 sont supérieures à celles des autres corrélations.

III.2.3.4.3 Corrélation pour les coefficients d'échange des coulis d'hydrates de CO_2

Sachant qu'il n'existe pas dans la littérature de corrélations du nombre de Nusselt pour les coulis d'hydrates de CO_2 , il a été décidé de proposer une corrélation empirique pour les nombres de Nusselt en fonction de paramètres pertinents et de nombres adimensionnels basés sur les données expérimentales obtenues lors de cette étude. La forme de la corrélation développée par Ionescu et al. (2007) sur les coulis de glace a été utilisée pour développer cette nouvelle corrélation pour les coulis d'hydrates de CO_2 . L'hypothèse retenue pour écrire cette corrélation est celle de fraction solide constante dans le tube. Elle dépend du taux de fraction

solide, mais également des nombres de Prandtl et de Reynolds. La corrélation obtenue est représentée ci-dessous :

$$Nu = 21,3 Re^{0,26} Pr^{-0,71} (1 + \phi)^{11,48} \quad (59)$$

Cette équation est valide pour $100 < Re_c < 2300$, $15 < Pr < 45$ and $3 \% < \phi < 14 \%$.

La comparaison entre les nombres de Nusselt expérimentaux et ceux déterminés à l'aide de l'Eq.(59) est représentée sur la figure suivante :

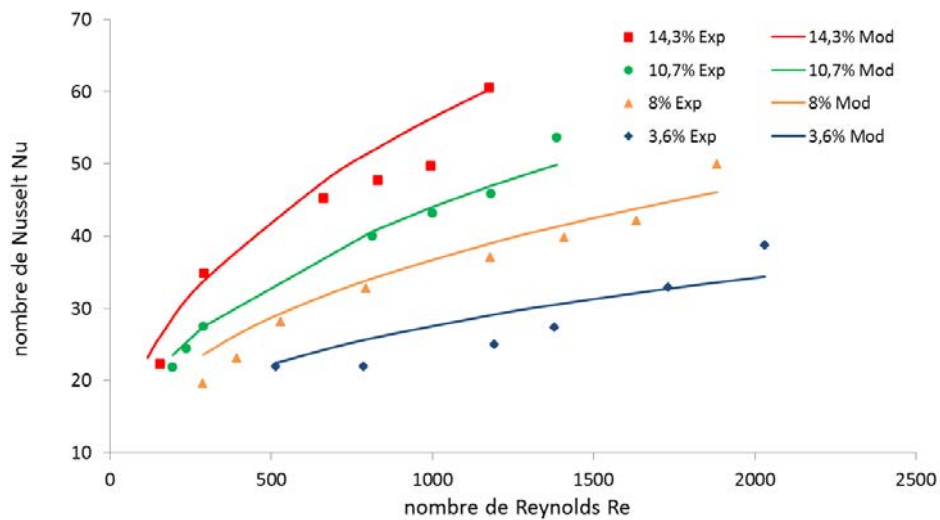


Figure 61: Comparaison entre Nusselt expérimentaux et Nusselt obtenus par la corrélation

L'écart le plus important entre ces données est d'environ 15 % pour les coulis à 3,6 et 14,3 % de fraction solide alors que l'écart moyen est de 5 %. Il est ainsi possible d'en conclure que le modèle est capable d'évaluer les coefficients d'échange pour des nombres de Reynolds allant jusqu'à 2000 et des fractions solides entre 3,6 et 14,3 %. Cependant, il pourrait être intéressant de tester des fractions solides plus élevées.

III.2.4 Conclusion sur la partie thermique

Cette étude thermique a permis de caractériser les coefficients d'échange locaux des coulis d'hydrates de CO_2 mis en écoulement au sein d'une boucle de réfrigération secondaire. Ces coefficients ont été déterminés pour des coulis possédant des fractions solides allant de 0 à 11 % volumique avec des écoulements principalement en régime laminaire dont les nombres de Reynolds varient entre 500 et 2500. L'indépendance des coefficients d'échange vis-à-vis du flux de chaleur imposé à la paroi a tout d'abord été démontrée par une étude de flux sur le système. Les premiers résultats ont montré que les coulis possédaient des coefficients de l'ordre de $4000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour des fractions d'environ 11 % et des nombres de Reynolds de 1200. Afin de prendre en compte le caractère non-Newtonien des coulis d'hydrates, les nombres de Reynolds de Metzner-Reed ont été utilisés. Le calcul du facteur de friction a montré que la transition de régime se produisait dans une gamme de nombres de Reynolds allant de 1000 à 1500. Cette étude a démontré que les coulis d'hydrates possédaient des coefficients d'échange bien supérieurs à ceux de l'eau en régime laminaire. Un coulis à 11 % possède des coefficients presque 2,5 fois supérieurs à ceux de l'eau liquide. Ces données sont utilisées lors de l'étude énergétique du système afin d'estimer les transferts de chaleur aux parois du réacteur (chapitre suivant).

Chapitre IV : Approche système

L'objectif de cette partie est de réaliser une étude énergétique globale du système de réfrigération secondaire composé d'un réacteur de formation et d'un échangeur de chaleur reliés par la boucle de circulation. La connaissance du comportement thermique de ce montage et de sa capacité à stocker et à restituer l'énergie est primordiale en vue de l'évaluation énergétique d'un système utilisant les coulis d'hydrates. Une étape de modélisation est également présentée afin de prévoir l'évolution de la température du fluide circulant dans le montage expérimental à la fois lors du refroidissement dans le réacteur, puis pendant le réchauffement dans l'échangeur. L'objectif final est de combiner ces deux éléments afin de suivre l'évolution thermique du coulis lors d'un cycle complet formation / dissociation des hydrates, que ce soit par l'expérimentation ou par la modélisation. Dans un second temps, l'évaluation énergétique va être couplée à une approche exergétique afin de déterminer la génération d'entropie due aux irréversibilités engendrées par la circulation du coulis pour le réacteur et l'échangeur. Ces pertes exergétiques seront comparées à celles engendrées par un fluide monophasique en écoulement dans le système. Une fois l'étude de ces éléments réalisée, le système global (réacteur + échangeur) sera étudié afin de déterminer les pertes exergétiques engendrées par l'ensemble du montage expérimental. Cette évaluation a pour but de montrer l'intérêt des hydrates en tant que fluide frigoporteur dans les installations de réfrigération secondaire.

IV.1 Etat de l'art sur les approches énergétiques et exergetiques

De nombreux auteurs (Bejan, 2002; Razani *et al.*, 2007; Sanjay *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2009; Ezan *et al.*, 2011; Pons, 2012) ont réalisé des bilans énergétiques et exergetiques sur différents systèmes de stockage de chaleur. Certains de ces systèmes concernent le stockage latent par formation de glace dans un réacteur. Un certain nombre d'auteurs se focalise en particulier sur le domaine du bâtiment afin de soit diminuer la consommation énergétique dû à la climatisation, soit réaliser des bilans sur les cycles de vie des bâtiments (Koroneos *et al.*, 2007; Schlueter *et al.*, 2009; Torio *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Cecchinato *et al.*, 2012). Aussi cette partie s'intéresse uniquement aux bilans et modèles réalisés sur des systèmes de réfrigération et en particulier à ceux employant des fluides frigoporteurs diphasiques (Jegadheeswaran *et al.*, 2010). Li (2015) a fait un bilan des principaux auteurs ayant réalisés des études énergétiques/exergetiques pour l'amélioration des systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente. Zalba *et al.* (2003) a répertorié de nombreux fluides diphasiques (liquide-solide) présentant un intérêt pour le stockage énergétique. Les différentes applications de ces fluides couvrent le stockage de la glace et la climatisation dans le bâtiment. D'autres auteurs (Eckert *et al.*, 1994; Goldstein *et al.*, 2010) ont répertorié les travaux concernant les transferts de chaleur de ces fluides et utilisé des méthodes de simulation de leur comportement thermique. Choquette *et al.* (1997) ont également étudié le stockage d'énergie par changement de phase et plus particulièrement dans une plaque de MCP dont la fusion est assurée par la circulation d'un fluide caloporteur. Un modèle numérique a été développé en prenant en compte la chaleur accumulée dans le matériau ainsi que la génération d'entropie et a évalué les quantités d'énergies stockées dans ce système. Abbassi *et al.* (2010) ont étudié les coulis de glace mis en circulation au sein d'un système de réfrigération (Figure 62) se composant d'une boucle de circulation associé à un groupe frigorifique intégrant un échangeur de chaleur pour dissocier le coulis et restituer l'énergie accumulée.

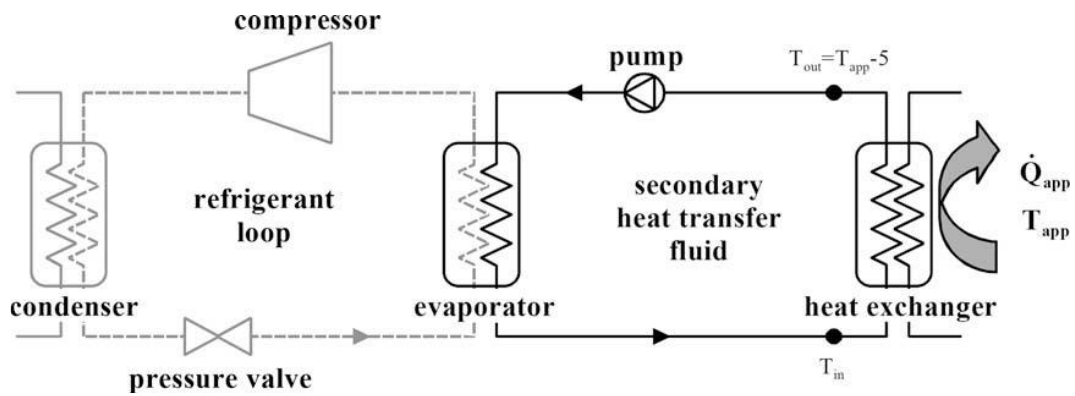


Figure 62: Schéma d'une boucle de circulation utilisant des coulis de glace (Abbassi et al., 2010)

Cette étude a permis d'évaluer les énergies de pompage (liées aux pertes de charge) nécessaires pour mettre en circulation un coulis de glace circulant à différents débits et différentes fractions solides. Cette étude délivre un modèle utile à la conception de systèmes utilisant des coulis de glace.

Afin d'avoir une approche plus précise de l'utilisation de l'énergie au sein d'un système, une étude exergetique est souvent couplée à une étude énergétique. En effet, l'exergie est une grandeur thermodynamique qui englobe à la fois le premier et le second principe de la thermodynamique permettant ainsi de tenir compte de la quantité et de la qualité des énergies mises en jeu (Gicquel, 2009). L'équation suivante définit l'exergie à partir de l'énergie d'un système et de la création d'entropie résultant d'une modification de l'état d'équilibre par une transformation irréversible.

$$E_x = E - T_0 S \quad (60)$$

Le schéma présenté sur la Figure 63 représente la répartition entre énergie, exergie et anergie (part de l'exergie détruite par la création d'entropie) dans le cas de deux transformations : une réversible et une irréversible. La transformation réversible ne montre pas de modification de la répartition entre ces trois grandeurs puisque la création d'entropie est nulle. En effet dans le cas d'une transformation réversible, le système passe par une succession d'états d'équilibre n'engendrant pas d'irréversibilités et donc pas de création d'entropie. Le système peut alors retourner à son état initial. En revanche, lors d'une transformation irréversible, une création d'entropie se produit. Il n'est alors plus possible de retourner à l'état initial. Le rapport entre exergie et anergie est modifié au profit de l'anergie. L'exergie est donc détruite et le travail

utile récupérable en sortie du système diminue en conséquence comme montré sur la Figure 63.

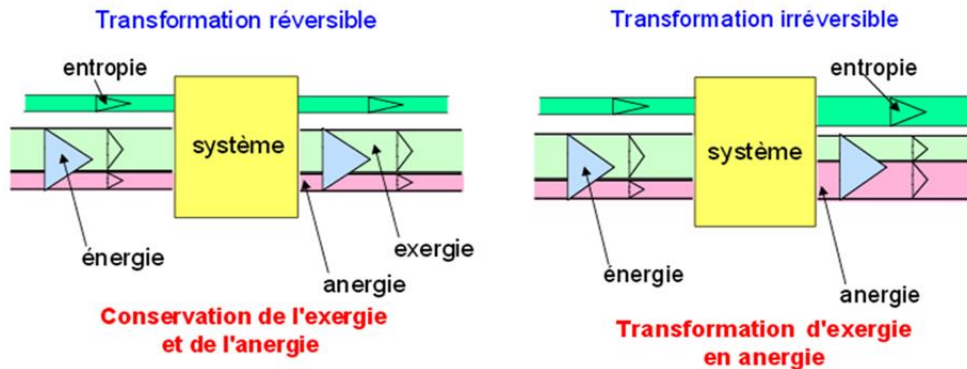


Figure 63 : Répartition entre énergie, exergie et anergie (Lallemand, 2007)

Dans les systèmes de stockage de chaleur, l'énergie et l'exergie dépendent de plusieurs facteurs comme le débit, la température d'entrée et de référence, ainsi que la température de changement de phase dans le cas de l'étude d'un système employant des fluides diphasiques. C'est ce qu'a montré Ezan et al. (2011) dans son article présentant un système de stockage par chaleur latente.

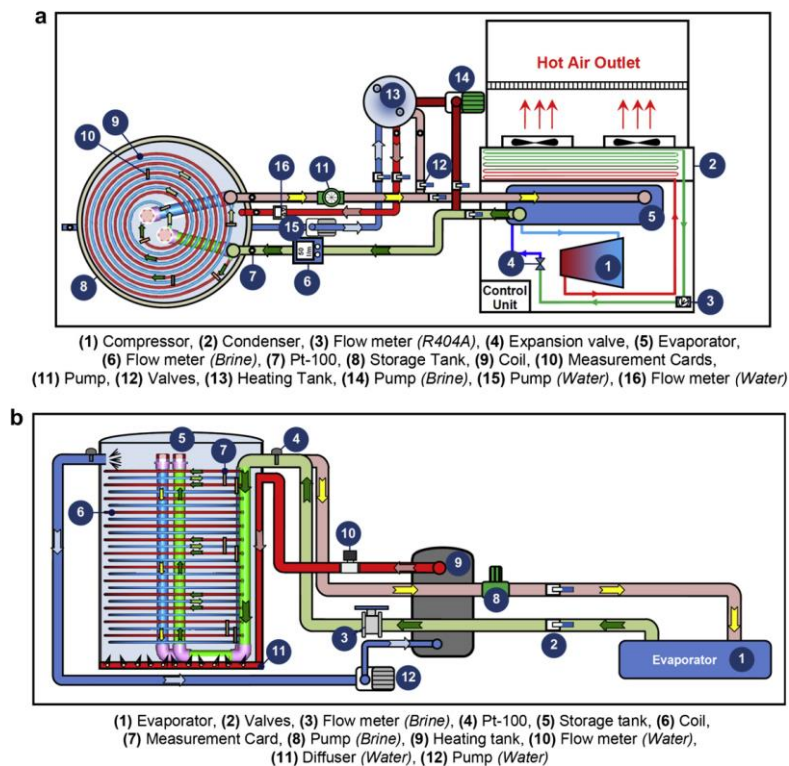


Figure 64 : Système de stockage par chaleur latente (Ezan et al., 2011)

En effet, le système étudié (Figure 64) proche de celui utilisé dans cette thèse se compose d'un réacteur rempli d'un fluide monophasique (eau) dans lequel se trouve un serpentin où circule un fluide possédant une température négative. Le stockage latent se fait par formation de glace sur les parois du serpentin. Les premiers résultats de l'étude énergétique ont montré que plus les écarts de température sont grands plus le stockage thermique se fait rapidement, ce qui a pour conséquence une meilleure efficacité énergétique du système. Cependant, les résultats de l'étude exergétique, ont montré qu'une température de fluide trop basse entraîne de fortes générations d'entropie et donc une diminution de l'efficacité exergétique du système. D'autres auteurs ont également montré l'importance de coupler une étude exergétique à un bilan énergétique (Verma *et al.*, 2008; Jegadheeswaran *et al.*, 2009). Pons *et al.* (2015) ont réalisé une analyse exergétique d'une boucle de réfrigération secondaire des coulis d'hydrates de CO₂ plus TBPB avec réinjection de gaz. La Figure 65 représente la boucle utilisée dans le modèle afin de déterminer les entropies générées par chacun de ses composants.

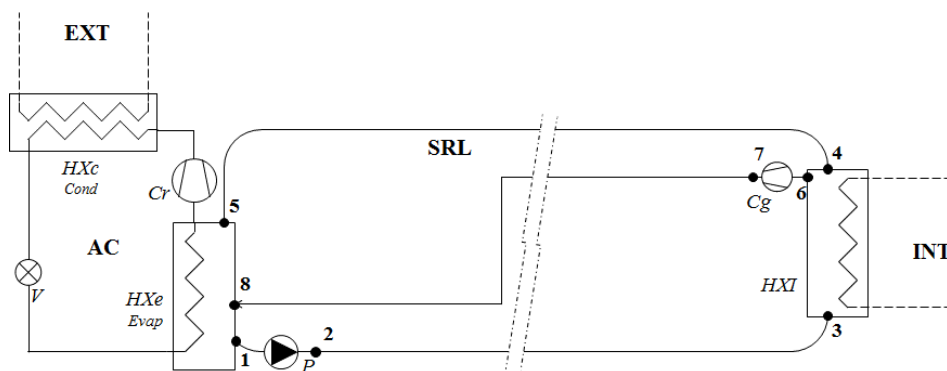


Figure 65 : Schéma de la boucle de circulation étudiée (Pons et al., 2015)

Au sein de ce système, le coulis circule dans la boucle entre les points 1 (groupe frigorifique AC) et 5, il se dissocie lors de son passage dans l'échangeur de chaleur (HXI). Lors de la dissociation, le gaz relâché est comprimé et réinjecté dans l'évaporateur (HXE) afin de permettre la formation de nouveaux hydrates. Cette étude exergétique a été réalisée pour le coulis d'hydrates de TBPB, mais également pour d'autres types de coulis et a permis de mettre en évidence l'évolution de certains paramètres en fonction du coulis utilisé. Les principaux résultats ont montré que la température de fusion des hydrates, la chaleur latente de fusion et la viscosité du coulis influencent à la fois l'efficacité énergétique du système, et les pertes exergétiques dues aux transferts de chaleur. L'efficacité optimale du système est obtenue pour des fractions solides intermédiaires de l'ordre de 15 à 20 %.

Ainsi dans la suite de cette thèse une étude énergétique et exergétique est présentée sur le réacteur de formation et l'échangeur de chaleur.

IV.2 Modélisation énergétique du système

L'objectif de cette partie est de réaliser une étude énergétique globale du système de réfrigération secondaire comprenant le réacteur de formation des hydrates et l'échangeur de chaleur. L'étude s'appuie sur une double approche expérimentale et de modélisation dans le but d'évaluer en particulier la répartition de l'énergie au sein des deux éléments principaux constitutifs du système. Que sont le réacteur et l'échangeur de chaleur.

IV.2.1 Etude du réacteur de formation

Un modèle numérique a été développé pour évaluer la quantité d'énergie stockée dans le réacteur. Le modèle permet de caractériser le système en régime permanent et en régime transitoire. Pour le régime permanent, une approche adimensionnelle basée sur un bilan des flux de chaleur permet d'évaluer les résistances thermiques de chaque paroi du réacteur et d'effectuer un bilan énergétique. En régime transitoire, une approche nodale a été envisagée, car le premier modèle ne prend pas en compte l'énergie accumulée dans les parois de la cuve. Elle est basée sur une discrétisation spatiale et temporelle du réservoir avec une résolution de l'équation de la chaleur en chacun de ses nœuds. Dans cette étude, le système est défini comme étant le réacteur (les parois) et le fluide contenu dans la cuve. De plus, la convention suivante a été utilisée : on parle de stockage pour désigner le froid accumulé par le système lors de la formation des hydrates et de restitution (déstockage) pour désigner le froid fourni lors de la fusion des hydrates. Cette étude est plus amplement détaillée dans la suite de cette partie.

IV.2.1.1 Modélisation du réacteur

IV.2.1.1.1 Approche adimensionnelle

L'objectif de cette approche est d'obtenir une modélisation du réacteur en termes de flux de chaleur échangés et évaluer les résistances thermiques des parois du réacteur. Cette approche s'appuie sur un bilan de flux de chaleur sur le réacteur.

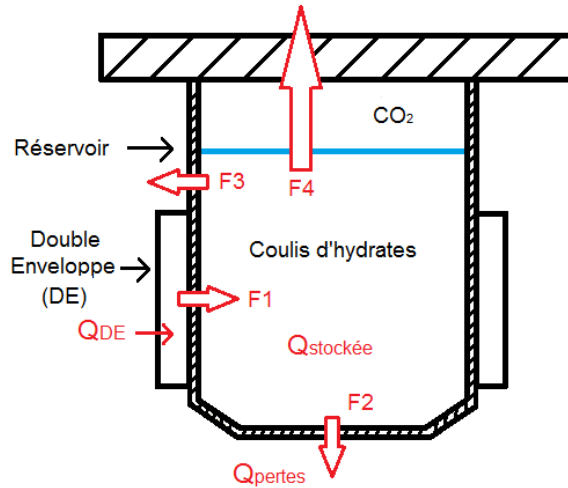


Figure 66 : Schéma des flux de chaleur et des énergies présents sur le réacteur

Les flux de chaleur sont indiqués sur la Figure 66 et un bilan énergétique sur le réacteur peut être effectué. L'équation suivante représente alors les différentes contributions à déterminer :

$$Q_{DE} = Q_{stockée} + Q_{pertes} \quad (61)$$

Q_{DE} représente la part de l'énergie qui provient de la double enveloppe traversant la paroi du réacteur pour entrer dans la cuve en kJ.

$Q_{stockée}$ permet de définir l'énergie stockée par le coulis et les parois du réacteur sous forme latente et sensible en kJ. Elle représente donc l'énergie utile au système.

Q_{pertes} représente l'énergie qui a été perdue au travers des parois du réacteur lors du fonctionnement du système en kJ.

Afin de déterminer ces différents flux, il est possible d'associer chacun d'entre eux à des résistances thermiques. Soit T_F et T_C respectivement les températures du fluide froid de refroidissement (dans la double enveloppe) et de l'air à l'extérieur du réacteur (ambiance), la représentation des transferts thermiques aux parois peut être simplifiée comme montré sur la Figure 67 :

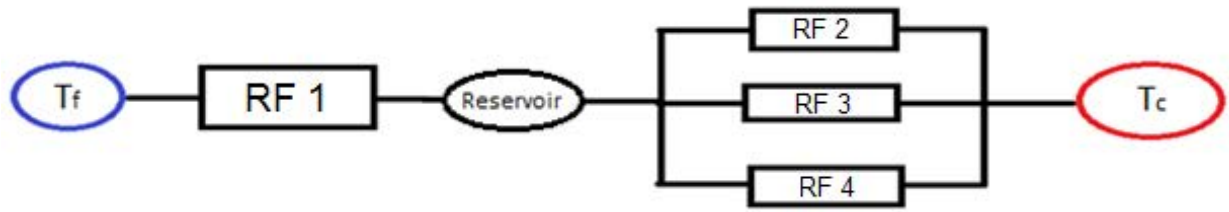


Figure 67: Représentation schématisée des transferts de chaleur sur les parois du réacteur

Les résistances thermiques associées à chaque paroi du réacteur sont déterminées selon sa géométrie (RF 1 à 4). A l'aide de ces résistances, il est possible de déterminer les quantités d'énergies transférées au travers d'une paroi. Concernant les surfaces planes le calcul de la résistance s'écrit de la manière suivante :

$$R = \frac{e}{\lambda S} \quad (62)$$

Concernant une paroi cylindrique :

$$R = \frac{\ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)}{2\pi \lambda L} \quad (63)$$

Pour une paroi sphérique :

$$R = \frac{1}{2\theta\lambda} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (64)$$

Connaissant l'ensemble des résistances thermiques des différentes parois du réacteur, les flux de chaleur conductifs sont déterminés en faisant le rapport entre la différence de température ΔT à la paroi et la résistance associée :

$$\dot{Q}_{cond} = \frac{\Delta T}{R} \quad (65)$$

En développant l'équation (61) à l'aide des résistances thermiques, il est possible de faire apparaître la température à l'intérieur du réservoir :

$$mc_p \frac{dT_{eau}}{dt} = -\frac{1}{R_{DE}}(T_{eau} - T_{DE}) - \frac{1}{R_{pertes}}(T_{eau} - T_{pertes}) \quad (66)$$

Avec, T_{eau} , la température de la phase liquide dans le réacteur.

T_{DE} , la température de l'eau glycolée provenant du groupe frigorifique et circulant dans la double enveloppe.

T_{pertes} , représente la température de l'ambiance à l'extérieur du système

R_{DE} , la résistance thermique de la double enveloppe avec $R_{DE} = RF1$.

R_{pertes} , la résistance thermique associée aux parois de la cuve avec

$$\frac{1}{R_{pertes}} = \frac{1}{RF2} + \frac{1}{RF3} + \frac{1}{RF4}$$

En regroupant les termes de température dans le réacteur (T_{eau}) entre eux, une équation différentielle du premier ordre à coefficient constant est obtenue :

$$mc_p \frac{dT_{eau}}{dt} = -T_{eau} \left(\frac{1}{R_{DE}} + \frac{1}{R_{pertes}} \right) + \frac{T_{DE}}{R_{DE}} + \frac{T_{pertes}}{R_{pertes}} \quad (67)$$

Ainsi, en résolvant l'équation différentielle précédente, l'évolution de la température au sein de la cuve peut être déduite en fonction du temps et des autres températures T_{DE} et T_{pertes} .

$$T_{eau}(t) = \left(T_{pertes} - \frac{\left(\frac{T_{DE}}{R_{DE}} + \frac{T_{pertes}}{R_{pertes}} \right)}{\left(\frac{1}{R_{pertes}} + \frac{1}{R_{DE}} \right)} \right) \exp \left(-\frac{\left(\frac{1}{R_{pertes}} + \frac{1}{R_{DE}} \right)}{mc_p} t \right) + \frac{\left(\frac{T_{DE}}{R_{DE}} + \frac{T_{pertes}}{R_{pertes}} \right)}{\left(\frac{1}{R_{pertes}} + \frac{1}{R_{DE}} \right)} \quad (68)$$

L'expression précédente permet à partir des différentes températures dans le système et des résistances thermiques de retrouver l'état final correspondant à l'équilibre des flux de chaleur entre l'énergie entrant au travers de la double enveloppe et les pertes thermiques au niveau des parois du réacteur. Le temps caractéristique dans l'exponentielle régissant la dynamique

du refroidissement $\tau = \frac{mc_p}{\frac{1}{R_{pertes}} + \frac{1}{R_{DE}}}$ est également un paramètre à prendre en compte afin

d'avoir un suivi temporel de l'évolution en température du réacteur. Cette modélisation permet de suivre le comportement du fluide dans les parties stationnaires ainsi qu'au cours du refroidissement (partie transitoire). Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les températures de parois (résistances thermiques calculées à l'état stationnaire) et rend le bilan énergétique moins précis. Une approche nodale a donc été réalisée pour inclure l'état transitoire des parois.

IV.2.1.1.2 Approche nodale

L'objectif de cette approche est de modéliser l'évolution de la température et quantifier les différents échanges de chaleur au sein du réacteur et ainsi obtenir son rendement énergétique global. L'avantage de cette approche par rapport à l'approche adimensionnelle est sa capacité à prendre en compte l'énergie accumulée dans les parois durant la phase transitoire.

Cette approche permet ainsi de modéliser le comportement thermique du fluide circulant dans le système et des parois du réacteur en régime transitoire et permanent. Le changement des propriétés thermophysiques du milieu est également pris en compte. En effet, la variation de température dans le réservoir entraîne une variation de la pression au sein de la cuve. Cette dernière a une influence sur la solubilité du CO_2 en phase liquide et sur le gonflement de l'eau, propriétés prises en compte dans la modélisation.

La modélisation des échanges de chaleur par l'approche nodale nécessite de segmenter le réacteur suivant la méthode des volumes finis. Le réacteur a été divisé en seize parties :

- L'intérieur de la cuve est divisé en six parties
- Le couvercle est divisé en quatre parties
- Six parois

L'espace interne du réacteur a été divisé en 6 zones selon la hauteur. Cette segmentation a pour objectif de représenter les différentes façons de remplir le réacteur pour obtenir un modèle tenant compte du niveau de remplissage. En effet, si le réacteur est totalement rempli, les transferts thermiques entre l'environnement et la phase gazeuse sont négligeables. A l'inverse, pour un réacteur peu rempli, la double enveloppe peut échanger de l'énergie avec la phase gazeuse. Par ailleurs, au regard des grands volumes du réacteur, les parois ne sont pas segmentées suivant leur épaisseur afin de gagner en rapidité de calcul.

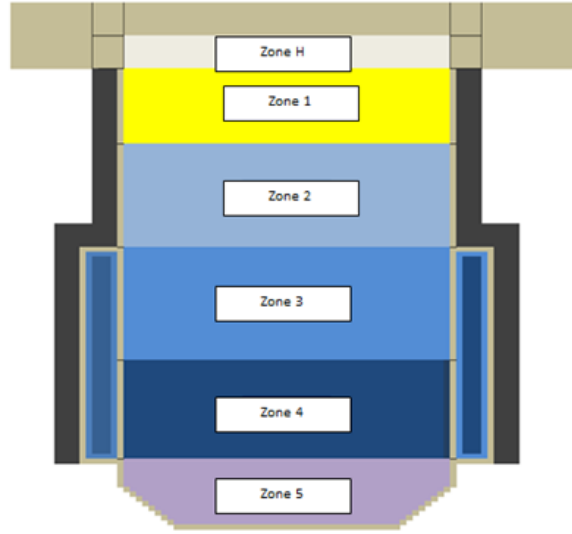


Figure 68 : Segmentation du réacteur en différentes zones

Afin d'évaluer les différents flux de chaleur (conductifs et convectifs) traversant les parois du système, un bilan de flux est appliqué sur chaque maille du réacteur à l'aide de l'équation suivante :

$$\varphi_{accu} = \sum \varphi_{cond} + \sum \varphi_{conv} \quad (69)$$

Cette équation permet de traiter le système dans les phases transitoires et stationnaires. Elle possède un terme d'accumulation de chaleur et de transferts thermiques par voie convective et conductive. Lorsque le système atteint le régime permanent, ce bilan devient nul. Ci-dessous, un exemple d'équation représentant la variation de l'énergie interne d'une zone de fluide due aux transferts convectifs avec les zones de fluide mitoyennes et avec la paroi :

$$mc_p \frac{dT}{dt} = hS(T_{f1} - T) + hS(T_{f2} - T) + h_p S_p (T_p - T) \quad (70)$$

Dans l'équation précédente, T , correspond à la température du fluide considéré, T_{f1} , T_{f2} aux températures des fluides des zones mitoyennes, T_p à la température de paroi, h , h_p aux coefficients de convection entre liquide et liquide-paroi, S et S_p aux surfaces du fluide et de la paroi. Cette équation a été répétée pour chaque zone de fluide de manière à décrire l'évolution de la température du fluide à l'intérieur de la cuve.

Cependant, le fluide n'est pas le seul à pouvoir emmagasiner de l'énergie. En effet, les parois ont également un rôle dans le stockage d'énergie du système. Elles ralentissent la cinétique de

refroidissement de la cuve en emmagasinant de l'énergie. Ainsi, pour gagner en précision il a été choisi de prendre en compte cette accumulation de chaleur. L'équation (71) est un exemple d'accumulation de chaleur dans une zone de paroi verticale en contact avec deux autres zones de paroi, une zone de fluide et la couche d'isolant entourant le réacteur.

$$mc_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = \sum_{i=1}^2 \frac{\lambda S_p}{\left(\frac{l_p}{2} + \frac{l_{p,i}}{2}\right)} (T_{p,i} - T_p) + h_j S_p (T_j - T_p) + h_{iso} S_p (T_a - T_p) \quad (71)$$

Avec i , l'indice permettant de séparer les différentes parois en contact avec celle étudiée ; j , l'indice correspondant à la zone de fluide en contact avec la paroi ; l , la longueur d'une maille et h_{iso} , le coefficient d'échange au niveau de la couche d'isolant.

Ce bilan suppose qu'une maille n'échange de la chaleur que selon des flux conductifs ou convectifs. Il est appliqué aux N mailles du système et permet l'obtention d'un système de N équations à N inconnues. Une résolution implicite du système a été choisie afin d'assurer la convergence du modèle. Le maillage a été confirmé avec de l'eau. Néanmoins, dans le cas d'un coulis d'hydrates, il est nécessaire de tenir compte de la formation des cristaux, qui est une source de chaleur supplémentaire.

IV.2.1.2 Formation des hydrates

La maîtrise de la fraction solide présente dans le système est essentielle pour modéliser correctement les flux de chaleur stockés dans le réacteur. Afin d'évaluer l'évolution de la fraction solide dans le système, l'hypothèse de formation des hydrates sur la courbe d'équilibre a été faite, en d'autres termes, ceci tend à négliger la surfusion lors de la formation et considérer que les hydrates se forment dès que le couple pression-température atteint la courbe d'équilibre. Il a également été considéré que la formation d'hydrates suit la courbe d'équilibre Hydrate-Liquide-Vapeur (Figure 19), permettant ainsi de limiter le système à un paramètre, pression ou température.

IV.2.1.3 Modélisation des paramètres du système

IV.2.1.3.1 Chaleur due à la formation des hydrates et pertes thermiques par la boucle

Pour compléter le modèle du réacteur, il est nécessaire de prendre en compte des termes sources / puits et des pertes additionnelles. En effet, d'autres sources de chaleur, telles que l'énergie apportée au fluide lors de la formation des hydrates par chaleur latente ont un impact. Ainsi, l'ajout d'un terme de source de chaleur dans chacune des zones liquide est nécessaire : la détermination de l'énergie apportée au système entre deux pas de temps t et $t + \Delta t$ peut être faite en prenant en compte la variation du taux de fraction solide massique ainsi que l'enthalpie de formation des hydrates.

$$Q = (wt(t + \Delta t) - wt(t))\Delta H m_{liq} \quad (72)$$

Avec, wt le taux de fraction solide massique, ΔH l'enthalpie de formation des hydrates et m_l la masse de liquide dans la zone considérée. L'agitation homogénéisant le coulis, la répartition des hydrates est supposée uniforme au sein du réservoir.

La boucle représente également un apport de chaleur non négligeable au système. En effet le coulis emmagasine de la chaleur dans la boucle. Afin de prendre en compte cet apport de chaleur supplémentaire, un terme de source de chaleur a été ajouté comme montré ci-dessous.

$$\dot{m} c_p dT_C = h P dx dT_p \quad (73)$$

La température de paroi est supposée constante sur toute la longueur de la boucle. Dans l'équation précédente, P représente le périmètre de la boucle, $\dot{m}$ le débit massique et h le coefficient d'échange entre le coulis et l'environnement. Dans le terme de gauche, dT_C représente l'écart de température entre l'entrée et la sortie du réacteur (liée à l'accumulation de chaleur dans le coulis). Cependant, dans le terme de droite, dT_p désigne la différence de température entre le coulis et la paroi de la boucle (transfert de chaleur au niveau de la paroi de la boucle).

L'évolution de la température du fluide lors de son passage dans la boucle peut être exprimée en fonction de la température de paroi et d'entrée dans la boucle comme montré dans l'équation (74) :

$$T_F = T_p - (T_p - T_e) e^{\left(\frac{-hPL}{\dot{m}c_p} \right)} \quad (74)$$

Avec T_p la température de paroi, T_e la température à l'entrée de la boucle et L sa longueur et T_F , la température du fluide lors de son retour dans le réacteur.

IV.2.1.3.2 Gonflement de la phase liquide

Lors de l'injection de gaz dans le réacteur, la pression augmente dans l'enceinte, entraînant ainsi la dissolution du CO_2 injecté dans la phase liquide jusqu'à atteindre l'équilibre de la pression dans le réacteur. Ainsi, lorsque la température et la pression au sein du réacteur évoluent, la solubilité du CO_2 évolue également et donc la quantité de gaz en phase liquide varie. De même lors du processus de formation, la température diminue ce qui entraîne une augmentation de la solubilité. Une quantité plus importante de gaz passe donc en phase liquide et diminue la pression en phase gazeuse.

Ces différents transferts de gaz en phase liquide entraînent une variation du volume d'eau au sein du réacteur. Cette augmentation de volume doit être prise en compte dans le modèle puisqu'elle modifie la masse volumique du milieu et la surface de liquide en contact avec les parois du réacteur (Figure 69). Ainsi connaissant la quantité de CO_2 présente en phase liquide, il est possible d'en déduire le volume d'eau contenue dans le réacteur :

$$V_{liq} = \frac{m_{eau} + m_{liq}^{CO_2}}{\rho_{eau + CO_2}} \quad (75)$$

Le schéma ci-dessous explique le gonflement de la phase liquide lors de l'injection de gaz dans le réacteur :

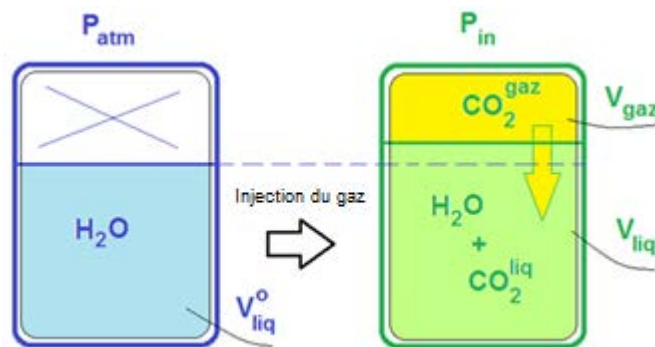


Figure 69: Gonflement de la phase liquide

IV.2.1.4 Résultats de l'étude énergétique sur le réacteur

Dans cette partie, la comparaison des modèles adimensionnel et nodal a été réalisée. Cette comparaison a été effectuée sur un système contenant de l'eau avec et sans agitation. Le modèle le plus représentatif a été choisi pour l'étude énergétique du réacteur avec des coulis d'hydrates.

IV.2.1.4.1 Validation des modèles sur l'eau

Cette partie présente la comparaison des modèles adimensionnel et nodal de suivi en température de l'eau contenue dans le réacteur lors d'un refroidissement non-agité. Puis, dans un second temps, avec agitation afin d'observer si le modèle est capable de prendre en compte cet élément supplémentaire.

IV.2.1.4.1.1 Modèle adimensionnel et nodal sans agitation

Dans le cas non-agité les comparaisons des modèles avec les données expérimentales peuvent être observées sur la Figure 70 et la Figure 71 :

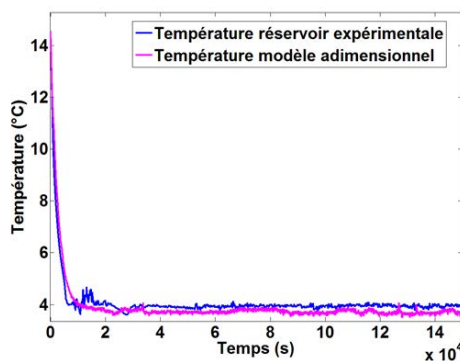


Figure 70 : Modèle adimensionnel sur de l'eau dans le cas d'un réacteur non –agité

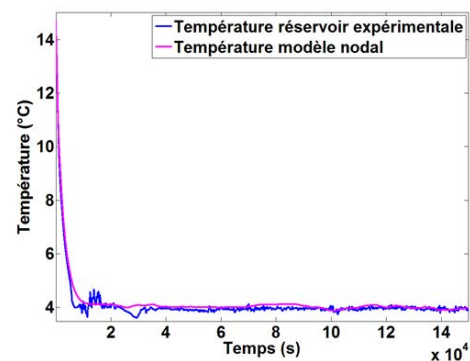


Figure 71 : Modèle nodal sur de l'eau dans le cas d'un réacteur non –agité

Le refroidissement s'effectue en 12000 secondes (3 heures). Cependant, une plage de stabilité suffisamment longue est nécessaire pour modéliser le système en régime stationnaire. Le modèle adimensionnel est proche des données expérimentales à la fois durant la phase de refroidissement et la phase stationnaire. L'erreur moyenne est de 0,26°C avec un écart-type de 0,13°C pour une incertitude de thermocouple de 0,3°C.

Le modèle nodal est aussi très proche des données expérimentales : l'erreur moyenne est de $0,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un écart-type de $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce dernier est donc plus précis que le modèle adimensionnel pour représenter l'évolution en température de l'eau dans le réacteur.

IV.2.1.4.1.2 Modèle adimensionnel et nodal avec agitation

L'agitation est modélisée par une modification des coefficients d'échange convectif entre la paroi du réacteur et le coulis. En effet, dans le cas non-agité les transferts de chaleur se font par convection naturelle, alors qu'avec l'agitation, les transferts se font par convection forcée. La comparaison des modèles adimensionnel et nodal dans le cas agité est observée sur la Figure 72 et la Figure 73 :

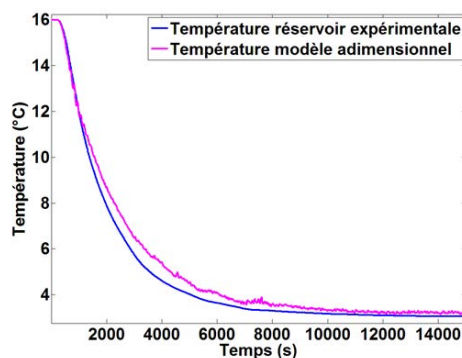


Figure 72 : Modèle adimensionnel sur de l'eau dans le cas d'un réacteur agité

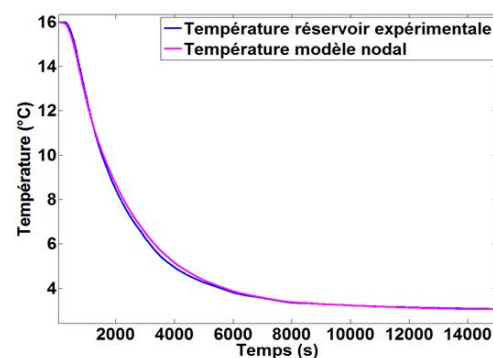


Figure 73 : Utilisation du modèle nodal sur de l'eau dans le cas d'un réacteur agité

Dans le cas du modèle adimensionnel, le suivi en température reste correct bien qu'un écart plus important que dans le cas sans agitation soit observable. L'erreur moyenne de ce modèle est de $0,33\text{ }^{\circ}\text{C}$ soit une augmentation de $0,07\text{ }^{\circ}\text{C}$ par rapport au cas sans agitation. L'approximation de flux constant réalisée dans le modèle adimensionnel pour calculer les résistances thermiques ne semble plus être valable pour le système agité. Concernant le modèle nodale, l'erreur est de $0,1^{\circ}\text{C}$ comme dans le cas précédent, l'ajout de l'agitateur n'a donc pas d'influence sur le modèle nodal ce qui traduit sa stabilité. Le modèle nodal est donc plus efficace que le modèle adimensionnel, ce qui était attendu. Dans la suite de l'étude, les résultats seront donc présentés à l'aide du modèle nodal.

Il est également intéressant de comparer l'impact de l'agitateur sur le réacteur, puisque dans le cas agité, la température finale du système est plus basse. Elle est de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ contre $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans agitation. Cet écart s'explique par une meilleure homogénéisation des températures

permettant un refroidissement plus efficace de l'enceinte. En revanche l'agitation n'a pas un impact important sur le temps de refroidissement du système puisque dans les deux cas la température se stabilise au bout d'environ 10000 s, certes à des niveaux de température différents. L'impact de l'agitateur est donc bénéfique sur le système puisqu'il permet un stockage d'énergie plus efficace (ceci ne tient pas compte de la puissance d'agitation requise).

IV.2.1.4.2 Etude énergétique sur les hydrates

IV.2.1.4.2.1 Suivi en température pour différentes fractions et validation du modèle

Afin de valider le modèle nodal sur les coulis d'hydrates, plusieurs fractions volumiques d'hydrates allant de 10 à 20 % ont été testées. Les Figure 74 à 77 représentent les courbes théoriques et expérimentales d'évolution de la température d'eau saturée en CO₂ menant à la formation de coulis d'hydrates de fraction volumique 11%, 14%, 18% et 22% pour des pressions initiales entre 25 et 35 bar.

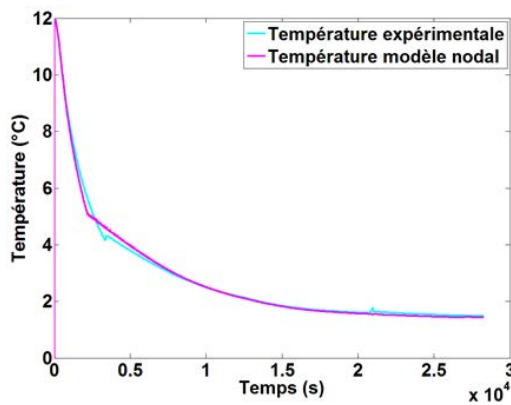


Figure 74 : Température d'un coulis à 11 %

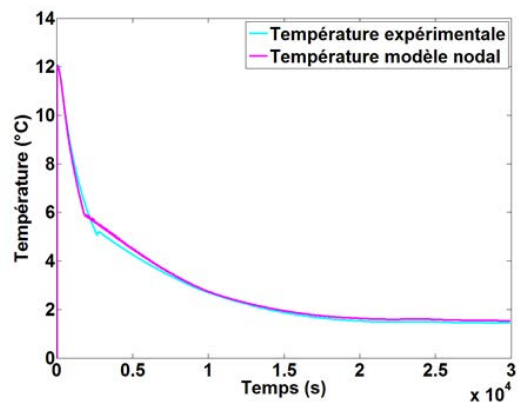


Figure 75 : Température d'un coulis à 14 %

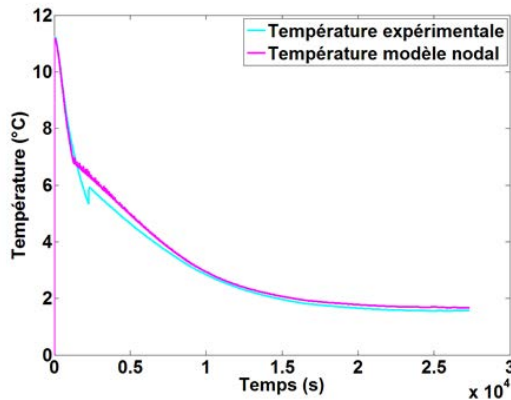


Figure 76 : Température d'un coulis à 18 %

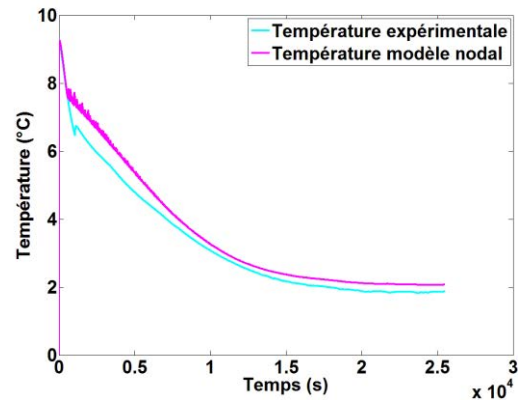


Figure 77 : Température d'un coulis à 22 %

Il est tout d'abord intéressant de remarquer que le modèle nodal parvient à prédire correctement l'évolution en température du coulis avec une erreur moyenne en température de 0,2 °C. Seule la zone de surfusion est mal représentée par le modèle, car le modèle s'appuie sur l'hypothèse que la formation des hydrates se fait sur la courbe d'équilibre. Pour chaque essai réalisé à fraction différente, les valeurs finales de température pour le modèle et les données expérimentales ainsi que les erreurs moyennes et écarts types sont récapitulées dans le Tableau 8 :

Tableau 8 : Comparaison entre les données de température expérimentale et numérique

Fraction d'hydrates	Température finale expérimentale	Température finale modèle	Erreur Moyenne	Ecart type
11,1 %	1,48 °C	1,42 °C	0,1 °C	0,10 °C
13,3 %	1,50 °C	1,62 °C	0,24 °C	0,14 °C
14,0 %	1,44 °C	1,54 °C	0,16 °C	0,08 °C
15,8 %	1,74 °C	1,82 °C	0,18 °C	0,11 °C
16,8 %	1,40 °C	1,50 °C	0,20 °C	0,10 °C
17,6 %	1,68 °C	1,86 °C	0,31 °C	0,13 °C
18,5 %	1,56 °C	1,68 °C	0,23 °C	0,13 °C
19,7 %	1,62 °C	1,87 °C	0,34 °C	0,15 °C
20,1 %	1,87 °C	2,07 °C	0,34 °C	0,20 °C
21,5 %	1,78 °C	1,99 °C	0,33 °C	0,19 °C
22,2 %	1,87 °C	2,03 °C	0,37 °C	0,2 °C

Le tableau montre une augmentation de l'erreur moyenne en fonction de la fraction d'hydrate. Cela est dû à un pic de surfusion plus important pour les plus hautes fractions. En effet, puisque le modèle ne prend pas en compte la rupture de surfusion, plus celle-ci est importante, plus l'erreur du modèle l'est également. L'écart de température final est souvent en dessous de cette erreur moyenne. Le tracé suivant représente la répartition des erreurs moyennes de température du coulis pour une fraction volumique de 14,5 %.

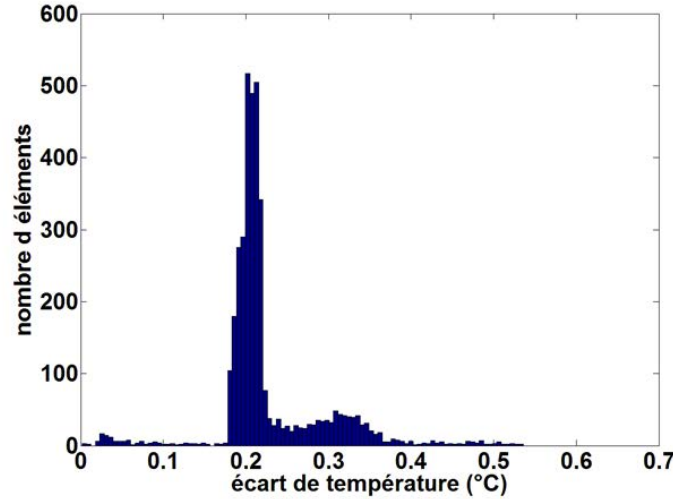


Figure 78 : Distribution des erreurs de température entre valeurs expérimentales et théoriques

Il est intéressant de noter que la grande majorité des erreurs se situent entre 0,19 et 0,24 °C. Cependant une forte concentration d'erreurs est également présente entre 0,3 et 0,4 °C. Ces erreurs proviennent de la phase de refroidissement lorsque la rupture de surfusion se produit. Néanmoins, il faut noter que toutes ces erreurs sont de l'ordre de l'incertitude des thermocouples ($\pm 0,3^\circ\text{C}$).

IV.2.1.4.2.2 Evaluation des énergies stockées

A partir des résultats concernant le suivi en température du coulis, les quantités d'énergies stockées par le système sont évaluées selon les équations suivantes :

L'énergie fournie par le groupe froid à la double enveloppe peut être calculée à partir de la masse de fluide circulant dans la double enveloppe ainsi que la différence de température entre l'entrée et la sortie de la double enveloppe comme montré ci-dessous :

$$Q_{GF} = \int (m_{GF} c_{p,GF} dT_{GF}) \quad (76)$$

Il est alors intéressant de comparer l'énergie fournie par le groupe froid à celle transférée à la cuve via les parois de la double enveloppe pour ainsi déterminer quelle part de l'énergie fournie est réellement transférée au réacteur. L'énergie transmise à la cuve est modélisée par un flux de chaleur convectif :

$$Q_{DE} = hS(T_F - T_p) \quad (77)$$

Avec, T_F , la température du fluide dans la double enveloppe et T_p , la température de la paroi considérée.

Dans un second temps, concernant l'énergie transférée à la cuve, dans le cas de la présence d'hydrates dans le réacteur, le stockage peut se décomposer en plusieurs parties. Une partie sensible assurée par l'eau et un stockage à la fois latent et sensible assurée par les hydrates. La description de ce stockage est représentée ci-dessous :

$$Q_{Stockée} = \int (m_{liq} c_{p,liq} (1 - wt) dT + m_s c_{p,s} wt dT + m_c \Delta H dw) \quad (78)$$

La Figure 79 représente les contributions des différentes formes de stockage pour un coulis d'hydrates à 22 % volumique :

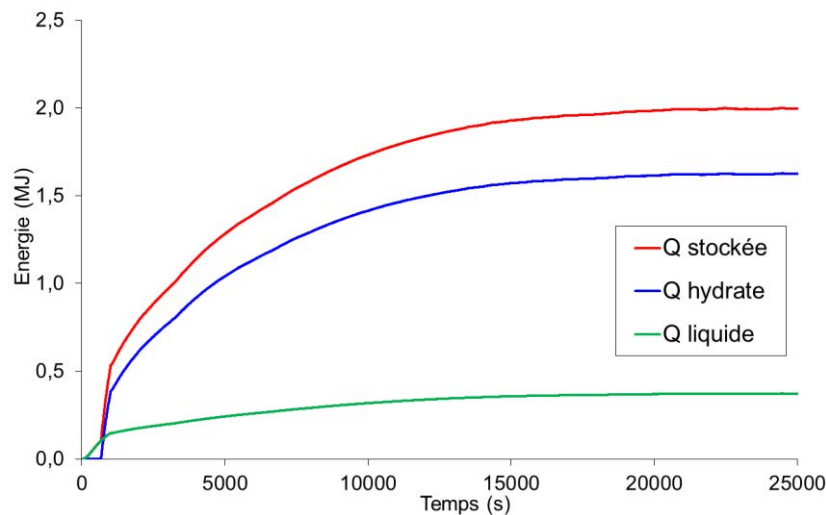


Figure 79 : Evolution du stockage énergétique au cours du temps

L'énergie stockée est déterminée à partir de l'énergie fournie par le groupe froid au réacteur, c'est-à-dire l'énergie traversant la double enveloppe. Elle représente la somme des énergies stockées par la phase liquide (eau + CO₂) et par les hydrates. Cette énergie augmente au cours du temps jusqu'au moment où l'équilibre thermique est atteint, c'est-à-dire où la température du réacteur n'évolue plus. Pour une fraction solide de 22 vol.%, elle atteint 1,9 MJ au bout de 20000 s. L'énergie stockée par les hydrates atteint un palier lorsque le système se stabilise (hydrates formés et stabilisation thermique atteinte). Dans le cas présenté ci-dessus, le stockage par les hydrates atteint 1,5 MJ soit environ 75 % du stockage total. Il est également

possible de représenter uniquement le stockage réalisé de manière sensible par la phase liquide. Cette énergie atteint elle aussi un palier lorsque le système a atteint l'équilibre.

Le Tableau 9 représente pour chacun des essais réalisés l'énergie totale stockée par le coulis et celle stockée par les hydrates, mais également l'énergie fournie par le groupe froid traversant la paroi de la cuve :

Tableau 9: Energies stockées et fournies pour différentes fractions solides

Fraction	Energie stockée (MJ)	Energie stockée hydrates (MJ)	Energie fournie (MJ)
0 %	0,8	0	2,1
11 %	1,51	0,71	3,2
13 %	1,48	0,85	3,16
14 %	1,7	0,93	3,7
15 %	1,75	1	3,4
16 %	1,8	1,08	3,8
17 %	1,6	1,13	3,6
18 %	1,85	1,19	3,8
19 %	1,77	1,27	3,6
20 %	1,78	1,3	2,9
21 %	1,87	1,4	4
22 %	1,87	1,44	3,9

Comme attendu, l'énergie fournie augmente avec le taux de fraction solide, elle varie entre 3 et 4 MJ en présence d'hydrates au regard de 2 MJ pour l'eau. Cet écart provient de la formation des hydrates qui nécessite un apport plus important d'énergie que dans le cas d'un fluide monophasique. Les énergies stockées par les hydrates et le système augmentent elles aussi avec le taux de fraction solide. Plus la fraction solide en hydrates est élevée, plus l'énergie nécessaire pour les former est importante et plus le réacteur peut stocker d'énergie. L'intérêt des hydrates vient donc de leur aptitude à augmenter la capacité de stockage des installations. Dans les expériences réalisées sur l'eau, le système a stocké 0,8 MJ pour une énergie totale fournie par le groupe froid de 2,1 MJ soit un rendement de 38 %. Avec les mêmes conditions d'utilisation, la formation d'un coulis d'hydrates de 11 %vol permet de stocker 1,51 MJ pour une énergie fournie de 3,2 MJ soit un rendement de 50 %. Les hydrates ont donc permis d'augmenter de 89 % la capacité de stockage pour une énergie fournie

augmentée de 52 %. Il est alors utile de déterminer les différents rendements de stockage pour chacun des essais réalisés.

IV.2.1.4.3 Détermination des rendements

Le rendement global du réacteur est déterminé en faisant le ratio entre l'énergie stockée dans le réacteur et celle fournie par le groupe froid traversant la paroi de la double enveloppe et entrant dans la cuve. L'équation ci-dessous représente ainsi le rendement global du réacteur :

$$\eta_{système} = \frac{Q_{stockée}}{Q_{DE}} \quad (79)$$

Il est également possible d'exprimer ce rendement à l'aide des pertes thermiques au niveau des parois du réacteur. Dans le cas du régime permanent, le rendement est exprimé par l'équation (80).

$$\eta_{système} = \frac{Q_{DE} - Q_{pertes}}{Q_{DE}} = 1 - \frac{Q_{pertes}}{Q_{DE}} \quad (80)$$

Dans le cas du régime transitoire, il est nécessaire d'ajouter un terme d'accumulation afin de prendre en compte l'énergie accumulée dans les parois du réacteur. Cependant, ce rendement ne permet pas de distinguer la quantité d'énergie stockée sous forme hydrates de celle sous forme liquide. Il est donc intéressant de définir un second rendement (Eq. (81)) concernant la formation des hydrates permettant de quantifier le rapport entre l'énergie stockée sous forme hydrates et celle fournie par le groupe froid.

$$\eta_{form} = \frac{Q_{hyd}}{Q_{DE}} \quad (81)$$

Afin de déterminer l'importance du stockage sous forme hydrate par rapport au stockage total dans la cuve, un troisième type de rendement est permis de faire le rapport entre l'énergie stockée sous forme hydrate et l'énergie totale stockée à la fois sous forme hydrate et sous forme liquide.

$$\eta_{hyd} = \frac{Q_{hyd}}{Q_{stockée}} = \frac{Q_{hyd}}{Q_{hyd} + Q_{liq}} \quad (82)$$

Tableau 10: Evaluation des rendements en fonction du taux d'hydrates dans le système

Fraction	Rendement système	Rendement formation	Rendement stockage hydrate
0 %	38 %	0 %	0 %
11 %	47 %	22 %	47 %
13 %	47 %	27 %	57 %
14 %	46 %	25 %	54 %
15 %	51 %	29 %	57 %
16 %	48 %	28 %	59 %
17 %	45 %	31 %	69 %
18 %	48 %	31 %	64 %
19 %	49 %	35 %	71 %
20 %	61 %	45 %	73 %
21 %	45 %	34 %	75 %
22 %	48 %	37 %	77 %

Les rendements calculés précédemment Tableau 10 ont été déterminés à partir des équations (79), (81) et (82). Globalement, les rendements ont la même tendance que l'énergie stockée. En effet, le rendement de stockage augmente avec la fraction solide, ce qui est attendu puisque ce rendement représente la proportion d'énergie stockée par les hydrates dans le coulis. En revanche, étant donné que les deux autres rendements tiennent compte des pertes énergétiques vers l'ambiance, celles-ci sont moins ordonnées. Une étude de sensibilité et des expériences associées semble néanmoins nécessaires pour comprendre l'impact de ces pertes et des caractéristiques des coulis.

IV.2.1.4.4 Distribution de l'énergie et des pertes au sein du système

Afin de représenter la distribution de l'énergie stockée par le système ainsi que les différentes pertes au niveau des parois, l'histogramme suivant a été tracé pour de l'eau :

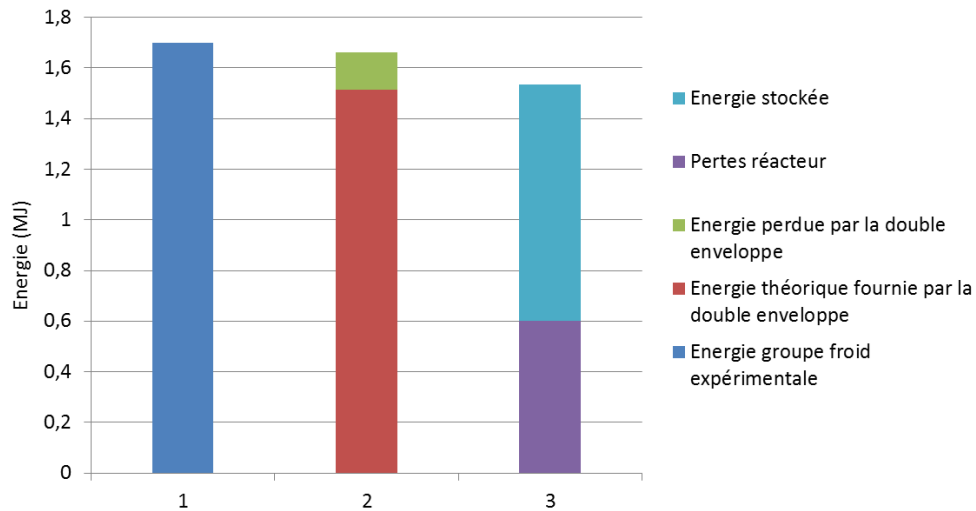


Figure 80: Représentation de l'énergie stockée dans le réacteur isolé pour de l'eau

Sur la Figure 80, la première colonne représente l'énergie fournie au réacteur par le groupe froid calculée à partir des données expérimentales. La deuxième colonne fait la distinction entre l'énergie transmise au réacteur au travers de la double enveloppe et les pertes énergétiques occasionnées par les parois de la double enveloppe calculées avec le modèle numérique. La différence d'énergie entre les deux premières colonnes montre la pertinence du modèle à évaluer le comportement énergétique du réacteur. La troisième colonne montre la répartition de l'énergie transmise à la cuve au travers de la double enveloppe. Cette énergie se décompose en deux parties : le stockage énergétique réalisé par l'eau de manière sensible ainsi que les pertes à l'environnement au niveau des parois du réacteur. Concernant les pertes au niveau des parois du réacteur, leur distribution peut être représentée sous la forme suivante :

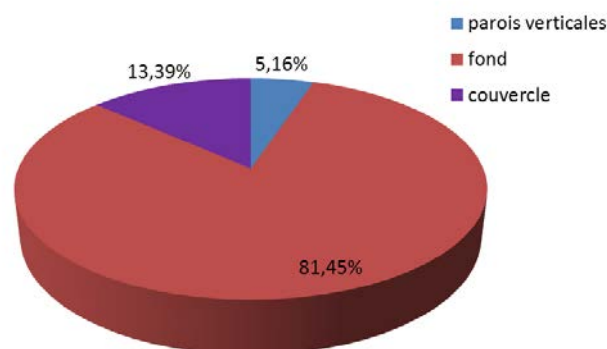


Figure 81: Répartition des pertes sur les parois du réacteur

Les pertes sont distribuées entre le dessous du réacteur, les parois verticales et le sommet du réacteur. Le réacteur étant isolé, la boucle n'est pas prise en compte dans cette représentation. Sur un total de 0,6 MJ perdu, soit 40 % de l'énergie fournie par la double enveloppe (1,5 MJ), la plus grande partie des pertes (81 %) provient du dessous du réacteur qui est la zone la moins bien isolée.

Cette étude (Figure 80) a été réalisée sur le réacteur isolé, mais l'objectif est de mettre en évidence l'écoulement du fluide caloporteur contenu dans la cuve. Il est par conséquent nécessaire d'ajouter la boucle de circulation au système et ainsi d'observer son impact sur les pertes thermiques au niveau des parois. Ainsi la Figure 82 représente les quantités d'énergie stockées dans le système (boucle + réacteur) :

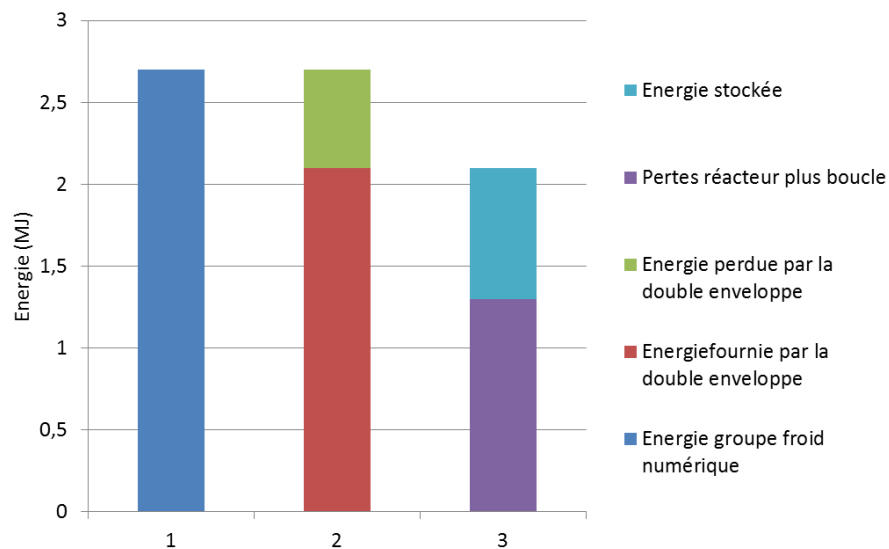


Figure 82: Représentation de l'énergie stockée dans le système (réacteur plus boucle) pour de l'eau

De manière identique à la Figure 80, ce tracé représente la distribution de l'énergie dans le réacteur et la boucle de circulation pour de l'eau. Le modèle ayant été précédemment validé, l'énergie fournie par le groupe froid est cette fois-ci déterminée numériquement. L'intérêt principal de cette représentation réside dans l'estimation des pertes du système global. En effet, contrairement au cas du réacteur isolé avec des pertes de moins de 40 % de l'énergie transmise, en ajoutant la boucle, les pertes représentent désormais environ 62 % de l'énergie transmise par la double enveloppe.

Il est ensuite intéressant d'observer comment cette distribution de l'énergie stockée et perdue est impactée dans le cas de la présence d'hydrates dans le système (réacteur + boucle). La

Figure 83 représente donc les données du modèle concernant la répartition du stockage entre chaleur latente et sensible ainsi que les pertes au travers des parois du réacteur.

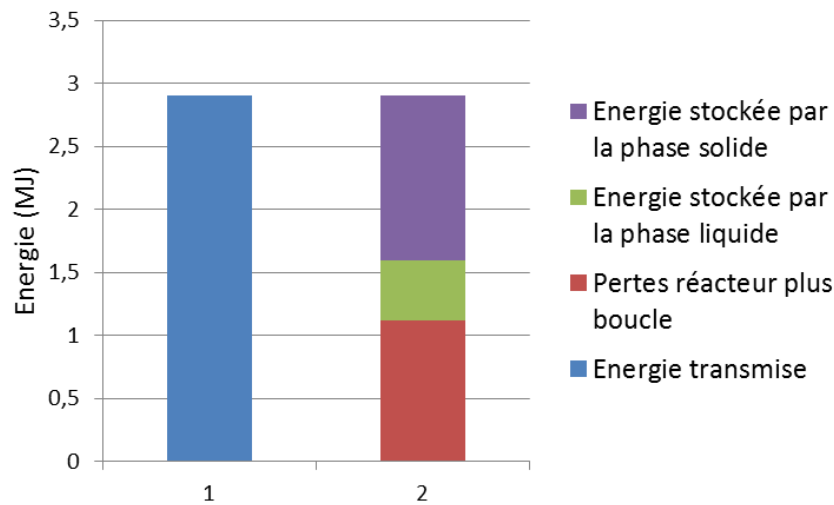


Figure 83: Répartition de l'énergie fournie au réacteur pour un coulis à 20 %.vol.

D'après la Figure 83 l'énergie transmise peut se répartir selon trois contributions : les pertes au niveau des parois du réacteur et de la boucle, l'énergie stockée par la phase liquide sous forme sensible, mais également par les hydrates de manière latente et sensible. De plus, concernant l'énergie stockée, il est intéressant de remarquer que même avec un faible taux de particules solides (20 %), le stockage latent est bien supérieur au stockage sensible (1,3 MJ pour les hydrates contre 0,48 MJ pour la phase liquide), ce qui confirme l'intérêt des coulis d'hydrates pour le stockage thermique. De plus, l'énergie perdue est légèrement plus faible lorsque des hydrates sont présents dans la cuve. Les pertes représentent alors 38,6 % de l'énergie fournie contre 62 % dans le cas monophasique avec présence de la boucle de circulation. Dans le but d'observer plus précisément la distribution des pertes sur le système, leur répartition a été représentée sur la figure suivante :

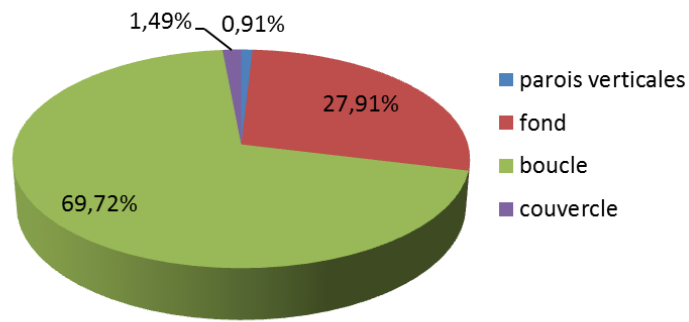


Figure 84: Répartition des pertes sur le système boucle plus réacteur

Comme montré dans la Figure 84, les pertes les plus importantes viennent de la boucle, elle représente environ 70 % des déperditions thermiques du système réacteur plus boucle. Ce résultat s'explique par le fait que la boucle est la plus grande partie du montage expérimental qui ne dispose pas d'une isolation thermique suffisante. Pour la même raison, le dessous du réacteur est également une importante source de déperditions. En revanche, les parois verticales ne sont pas déperditives puisque bien isolées. En outre le sommet du réacteur ne présente que très peu de pertes thermiques alors qu'il n'est pas isolé tout comme le dessous du réacteur. La présence d'une couche de gaz entre le coulis et le sommet du réacteur joue le rôle d'isolant et diminue considérablement les pertes. On constate ainsi un résultat classique à savoir que l'isolation du système est donc d'une importance capitale pour l'amélioration de l'efficacité du dispositif de stockage thermique.

IV.2.1.5 Conclusion sur l'étude énergétique du réacteur

Durant cette partie, les travaux réalisés ont permis de développer un outil de simulation numérique prédictif (écrit en volume fini selon un schéma implicite) pour le stockage d'énergie au sein d'un système composé d'un réacteur et d'une boucle. Le suivi en température du coulis, la formation des hydrates et les transferts de chaleur au niveau des parois ont été rendu possible par l'écriture d'un bilan énergétique sur le système ainsi qu'un bilan de matière et une évaluation des paramètres du milieu (gonflement de la phase liquide). Ce suivi en température a ainsi permis l'évaluation des énergies stockées par le système et l'estimation de différents rendements permettant d'évaluer son efficacité. Les résultats obtenus ont ainsi pu mettre en évidence l'amélioration de la capacité et de la cinétique de stockage lors de la présence d'hydrates par rapport à un fluide monophasique. Il reste cependant à modéliser la dissociation des hydrates et estimer la distribution de l'énergie entre chaleur latente et sensible lors de leur fusion. Cette étude est présentée dans la partie IV.2.2 de ce rapport.

IV.2.2 Etude d'un échangeur de chaleur

L'objectif de cette partie est de présenter la modélisation d'un échangeur de chaleur utilisé pour dissocier les hydrates de CO₂. L'intérêt principal est d'évaluer les quantités d'énergies mises en jeu dans l'échangeur pour dissocier les hydrates et ainsi observer la répartition de l'énergie dans l'échangeur entre stockage latent et stockage sensible. Une étude paramétrique doit également permettre d'étudier l'impact des températures d'échangeur ou de la fraction solide initiale à l'entrée du système sur la cinétique de dissociation et la distribution de l'énergie dans l'échangeur.

Un échangeur capable de dissocier le coulis a ainsi été dimensionné et mis en œuvre pour effectuer un bilan énergétique du système. Dans un premier temps cette étude portera simplement sur l'eau afin de valider le bilan énergétique, puis sur les hydrates. Enfin une étape de modélisation a également été réalisée afin de prédire le suivi en température des fluides circulant dans l'échangeur.

IV.2.2.1 Etude énergétique de l'échangeur

Dans le cadre d'une première étude (Jerbi, 2011), la boucle a été équipée d'un échangeur à plaques. Cependant, des problèmes de bouchages liés à l'accumulation des particules solides au sein de l'échangeur sont apparus. Il a été alors décidé de dimensionner et réaliser un nouvel échangeur afin de résoudre ce problème et pour déterminer les quantités d'énergies échangées et l'efficacité globale de l'échangeur.

IV.2.2.1.1 Dimensionnement de l'échangeur

A partir de l'étude bibliographique réalisée sur les échangeurs et présentée en Annexe 5, un échangeur de chaleur de type tubulaire en forme de serpentín a été sélectionné pour dissocier la totalité du coulis d'hydrates. Le dimensionnement de cet échangeur est décrit ci-dessous.

IV.2.2.1.1.1 Méthode de dimensionnement

Afin de dimensionner l'échangeur de chaleur, la méthode du DTLM (Bontemps *et al.*, 1994) a été utilisée. Elle fait intervenir la moyenne logarithmique des températures entre l'entrée et la sortie de l'échangeur pour en déduire la surface d'échange nécessaire à la fusion des hydrates. La Figure 85 représente le schéma d'une demi-section de tube de l'échangeur dans lequel circule le coulis. L'échangeur a été dimensionné de manière à pouvoir faire fondre un coulis avec une fraction solide de 18 % vol.

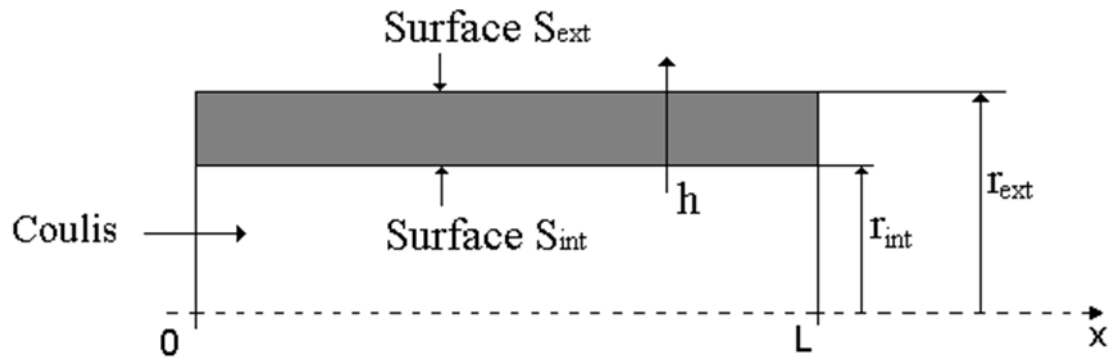


Figure 85: Section du tube de l'échangeur de chaleur

Avec, L la longueur du tube, r_{int} et r_{ext} , respectivement le rayon intérieur et extérieur de la canalisation et h , le coefficient d'échangeur global. Les canalisations possèdent donc les mêmes dimensions que la boucle ($r_{int} = 3,85$ mm et $r_{ext} = 4,85$ mm), ce qui évite les problèmes de bouchage rencontrés dans l'étude précédente avec l'échangeur à plaques. La masse volumique du coulis est calculée à partir des densités de l'eau et de l'hydrate ainsi que de la fraction solide, comme montré dans l'Eq.(46).

$$\rho_C = \rho_s \varphi + (1 - \varphi) \rho_{liq} \quad (46)$$

Le dimensionnement est réalisé avec les valeurs des coefficients d'échange du coulis déterminés lors de l'étude thermique (cf. III.2), du fluide chaud ainsi que des masses volumiques décrites ci-dessous :

$$\begin{aligned} h_{coulis} &= 3000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} & \rho_{liq} &= 1000 \text{ kg.m}^{-3} \\ h_{fluide\ froid} &= 1700 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} & \rho_{hydrate} &= 1045 \text{ kg.m}^{-3} \\ h_{fluide\ chaud} &= 600 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} & \rho_{coulis} &= 1008 \text{ kg.m}^{-3} \end{aligned} \quad (83)$$

Le coefficient d'échange global du système h est défini classiquement à partir d'un bilan sur la paroi et des grandeurs caractéristiques (coefficients d'échange interne et externe, conductivité thermique du matériau de la paroi, rayons interne et externe de la canalisation).

$$h = \left(\frac{r_{ext}}{h_c r_{int}} + \frac{r_{ext} \ln \left(\frac{r_{ext}}{r_{int}} \right)}{\lambda} + \frac{1}{h_f} \right)^{-1} \quad (84)$$

La moyenne logarithmique des températures entre l'entrée et la sortie de l'échangeur est définie par la méthode (DTLM) comme montré dans l'expression ci-dessous :

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_s - \Delta T_e}{\ln \left(\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e} \right)} \quad (85)$$

Avec,

$$\begin{aligned} \Delta T_s &= T_{c,e} - T_{f,s} \\ \Delta T_e &= T_{c,s} - T_{f,e} \end{aligned} \quad (86)$$

Où, $T_{c,e}$ et $T_{c,s}$ sont respectivement les températures d'entrée et de sortie du fluide chaud et $T_{f,e}$ et $T_{f,s}$ respectivement les températures d'entrée et de sortie du fluide froid.

Concernant le coulis, il est important de décomposer la puissance en une partie liée aux échanges de chaleur sous forme latente afin de prendre en compte la fusion des hydrates, et une partie liées aux échanges de chaleur sous forme sensible pour l'échauffement global de la phase aqueuse une fois la phase solide disparue.

$$\dot{\varphi}_{tot} = \dot{m}_{wt} \Delta H + \dot{m} c_p (T_{fs} - T_{fe}) \quad (87)$$

Il est alors possible de déterminer une surface ainsi qu'une longueur caractéristique pour la partie « latente » ainsi que la partie « sensible » :

$$S_{lat} = \frac{\varphi_{lat}}{h \Delta T} \quad S_{sen} = \frac{\varphi_{sen}}{h \Delta T_m} \quad (88)$$

$$L_{lat} = \frac{S_{lat}}{2\pi r_{ext}} \quad L_{sen} = \frac{S_{sen}}{2\pi r_{ext}} \quad (89)$$

IV.2.2.1.1.2 Résultats du dimensionnement

Différentes longueurs de l'échangeur de chaleur ont été calculées pour atteindre les températures de sortie souhaitées, en faisant varier les débits d'écoulement (Figure 86).

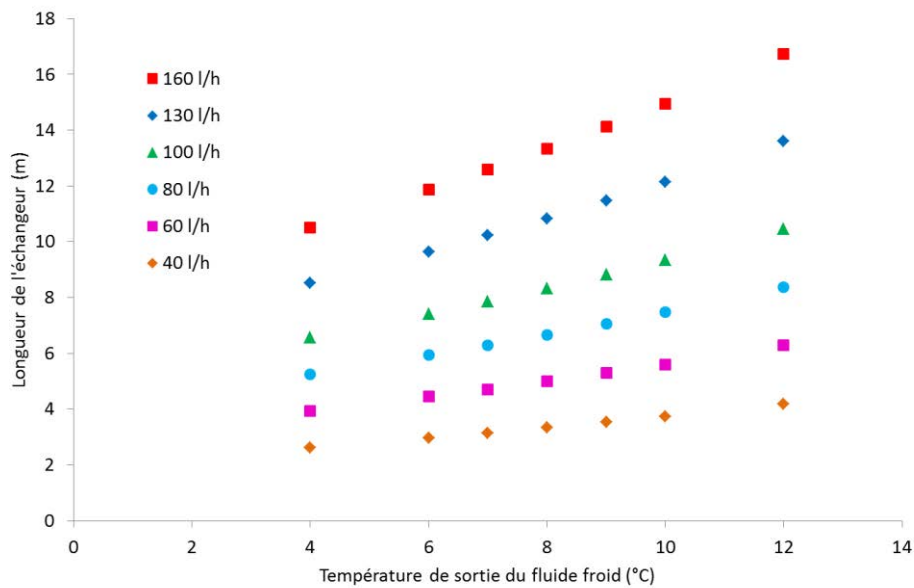


Figure 86: Longueur de tube nécessaire à la fusion des hydrates pour $T_{c,e} = 30^\circ\text{C}$

Les puissances totales correspondant à ces différentes longueurs sont représentées dans le Tableau 11 :

Tableau 11: Puissance nécessaire à la fusion des hydrates pour $T_{c,e} = 30^\circ\text{C}$

Débit (l/h)	$T_{f,s}=4^\circ\text{C}$	$T_{f,s}=6^\circ\text{C}$	$T_{f,s}=7^\circ\text{C}$	$T_{f,s}=8^\circ\text{C}$	$T_{f,s}=9^\circ\text{C}$	$T_{f,s}=10^\circ\text{C}$	$T_{f,s}=12^\circ\text{C}$
160	3500	3900	4100	4300	4500	4700	5000
130	2900	3200	3300	3500	3600	3800	4100
100	2200	2400	2600	2700	2800	2900	3100
80	1800	2000	2050	2100	2200	2300	2500
60	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
40	900	900	1000	1100	1100	1200	1300

La Figure 86 et le Tableau 11 ont été réalisés pour un échangeur en acier inoxydable avec un fluide chaud possédant une température d'entrée de 30 °C. Le dimensionnement a également été fait pour un serpentín en cuivre. Bien que le cuivre possède une conductivité thermique plus élevée que l'acier inoxydable, l'écart de longueur entre les deux types de serpentíns n'excède pas 50 cm. La puissance maximale à délivrer pour faire fondre les hydrates n'excède pas 5 kW. Ainsi, une longueur de 10 m semble adaptée à notre cas, pour une température du fluide chaud d'environ 30 °C pour un débit d'écoulement de 160 l.h⁻¹.

IV.2.2.1.1.3 Détermination des pertes de charges dans le serpentín

Il est également important de déterminer les pertes de charge occasionnées par l'écoulement d'un fluide au sein du serpentín. Les pertes de charge dans un conduit cylindrique peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{f \rho u^2 L}{2D} \quad (90)$$

Avec f , le facteur de friction de Darcy qui se définit de manière différente en fonction du régime d'écoulement du coulis. Dans le cas d'un fluide laminaire, la relation suivante est utilisée.

$$f_D = \frac{64}{\text{Re}} \quad (91)$$

En revanche, si le fluide est turbulent, la relation suivante doit être utilisée.

$$f_D = \frac{0,316}{\text{Re}^{1/4}} \quad (92)$$

Pour cette étude, le nombre de Reynolds a été calculé de manière classique comme décrit dans l'Eq. (45) en prenant en compte les viscosités de l'eau ainsi que celle du coulis pour une fraction solide de 18 % comme montré ci-dessous.

$$\begin{aligned} \mu_{liq} &= 0.0015 \text{ Pa.s} \\ \mu_C &= 0.007 \text{ Pa.s} \end{aligned}$$

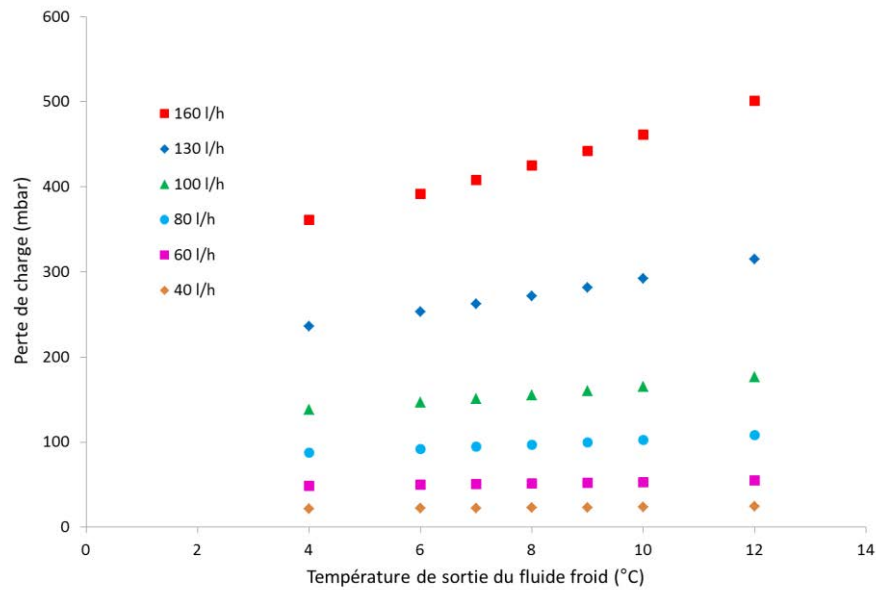


Figure 87: Evolution des pertes de charges au sein de l'échangeur

La Figure 87 montre que la perte de charge maximale est d'environ 400 mbar pour une température de sortie de 6 °C et un débit maximum de 160 l.h⁻¹. Cette valeur relativement faible est acceptable pour la suite de cette étude.

En conclusion, l'étude sur le dimensionnement de l'échangeur de chaleur a permis de s'orienter sur un système de type tubulaire. Il est constitué d'un serpentin de 10 m au sein duquel circule le coulis d'hydrates. Ce tube est plongé dans une cuve remplie d'eau de 60 cm de haut, pour un diamètre de 25 cm. Elle est chauffée à la température désirée (entre 20 et 30°C) à l'aide d'un groupe de production d'eau chaude (chaudière de marque vulcatherme) afin de simuler un apport de chaleur constant.

IV.2.2.1.1.4 Fonctionnement de l'échangeur

Afin de comprendre le fonctionnement de l'échangeur, le schéma présenté sur la Figure 88 a été réalisé. Le fluide froid (coulis d'hydrates) circule à l'intérieur du serpentin du haut vers le bas de la cuve. Le fluide chaud quant à lui pénètre dans la cuve à l'aide d'une canalisation située en son centre qui le conduit directement au bas du récipient où il va ensuite remonter vers le sommet de la cuve. Un cylindre additionnel placé au centre de l'échangeur permet de canaliser l'écoulement du fluide chaud vers les parois extérieures de la cuve lors de sa remontée. Ce système a pour objectif d'améliorer les transferts de chaleur lors de la remontée du fluide chaud en favorisant son écoulement autour des spires du serpentin. Le fluide chaud est ensuite évacué vers le vulcatherme à l'aide d'une couronne située au sommet de

l'échangeur. Un débitmètre est également présent entre l'échangeur de chaleur et le vulcaherme afin de mesurer le débit de fluide chaud circulant dans la cuve.

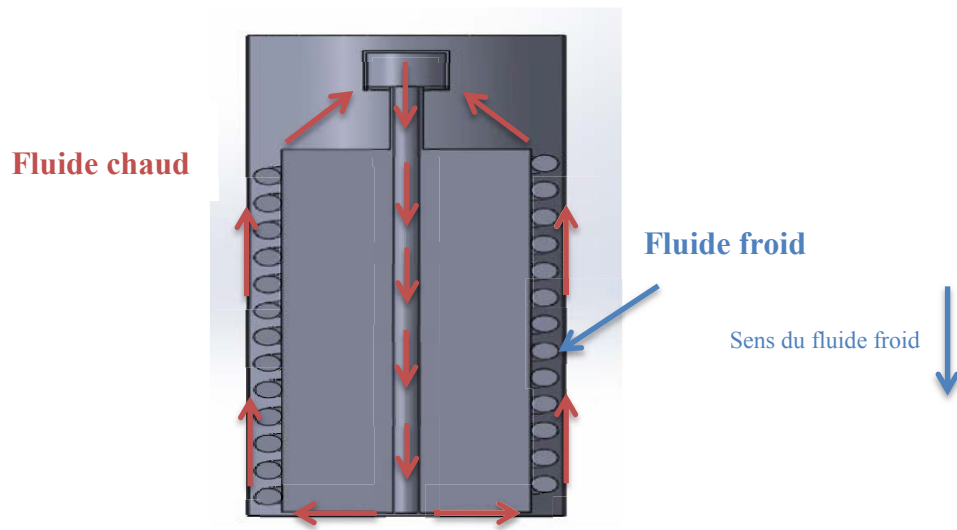


Figure 88: Coupe de l'échangeur de chaleur

IV.2.2.1.2 Bilan énergétique sur l'échangeur

Cette partie a pour but de montrer comment les différentes puissances thermiques ont été modélisées et calculées au sein de l'échangeur pour l'eau ainsi que pour les hydrates.

IV.2.2.1.2.1 Chaleur sensible de l'eau

La puissance sensible liée à la variation de température de l'eau au sein de l'échangeur est calculée comme suit :

$$\dot{Q}_{sen} = \dot{m}_{liq} c_{p,liq} \Delta T \quad (93)$$

Avec :

ΔT La variation de la température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur

IV.2.2.1.2.2 Chaleur latente de l'hydrate

La puissance latente de l'hydrate est calculée à partir du débit du coulis circulant dans l'échangeur, de la variation de fraction solide et de l'enthalpie de formation de l'hydrate défini comme suit :

$$\dot{Q}_{lat} = \Delta wt \dot{m}_C \Delta H \quad (94)$$

$\dot{m}_C$, débit du coulis en kg.s^{-1}

ΔH , enthalpie de formation des hydrates

Δwt , la variation de la fraction massique d'hydrates

IV.2.2.1.2.3 Energie restituée lors de la dissociation des hydrates

L'énergie de dissociation des hydrates au sein de l'échangeur se divise en deux parties : chaleur sensible + chaleur latente définie comme suit :

$$\dot{Q}_{diss} = \dot{m}_C c_{p,C} \Delta T \quad (95)$$

Avec :

$c_{p,C}$, Capacité calorifique apparente du coulis en $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La capacité calorifique apparente du coulis a quant à elle été déterminée par la connaissance des masses volumiques de l'eau et de l'hydrate ainsi que de leur capacité calorifique, mais également de la fraction solide contenue dans le système. La méthode de détermination du c_p apparent est plus amplement détaillée dans l'Annexe 4. L'équation du c_p apparent du coulis est présentée ci-dessous :

$$c_{p,C} = \frac{\phi_S \rho_S c_{p,S} + (1 - \phi_S) \rho_{liq} c_{p,liq} + \rho_S \frac{d\phi_S}{dT} \Delta H}{\rho_C} \quad (96)$$

IV.2.2.1.2.4 Efficacité de l'échangeur

L'efficacité est une grandeur sans dimension permettant d'évaluer les performances d'un échangeur. Cette grandeur se détermine à l'aide des écarts de température entre les entrées et sorties du système et en les comparant à un cas idéal de fonctionnement.

Le cas parfait se caractérise par un échangeur sans perte, c'est-à-dire avec la géométrie la plus performante : une surface d'échange infinie, un écoulement à contre-courant et des fluides possédant des débits calorifiques différents :

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{utile}}{\dot{Q}_{utile-max}} \quad (97)$$

Il est ainsi possible de définir la puissance utile de deux manières différentes en fonction du fluide chaud et du fluide froid comme montré ci-dessous :

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,e} - T_{c,s})}{(\dot{m} c_p)_{\min} (T_{c,e} - T_{f,e})} \quad \text{ou} \quad \varepsilon = \frac{\dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,s} - T_{f,e})}{(\dot{m} c_p)_{\min} (T_{c,e} - T_{f,e})} \quad (98)$$

IV.2.2.2 Modèle numérique de l'échangeur

IV.2.2.2.1 Objectif de l'étude

Cette partie consiste à présenter un programme permettant de calculer et d'évaluer les performances de l'échangeur de chaleur utilisé pour dissocier les hydrates et évaluer les quantités d'énergies mises en jeux lors du processus de dissociation.

L'intérêt de ce programme est de pouvoir effectuer des simulations en faisant varier différents paramètres, tels que :

- la température d'entrée du côté froid
- la température d'entrée du côté chaud

- le débit du coulis
- le taux de fraction solide

Dans un premier temps, le code a été développé pour un système monophasique uniquement constitué d'eau. Puis, une fois cette étape validée, le code a été modifié afin de prendre en compte la fusion des hydrates.

IV.2.2.2.2 Méthode numérique

La méthode choisie pour modéliser l'échangeur de chaleur est une approche nodale comme celle utilisée lors de l'étude sur le réacteur de formation, aussi utilisée par Cadafalch *et al.* (2015). Une fois l'échangeur discrétisé en volume de contrôle de même dimension, la température est calculée par la résolution des équations de chaleur en appliquant la méthode DTLM sur chaque élément de contrôle.

IV.2.2.2.2.1 Discrétisation de l'échangeur

L'échangeur de chaleur a été discrétisé spatialement (compteur j) le long de la cuve selon l'axe vertical et chaque spire a été également discrétisée (compteur i). De plus, une discrétisation temporelle a été effectuée afin de prendre en compte la phase transitoire et suivre l'évolution temporelle des échanges thermiques. La température est calculée en appliquant la méthode DTLM (Différence de Température Logarithmique Moyenne) au niveau de chaque maille. La Figure 89 illustre la discrétisation spatiale choisie pour représenter l'échangeur de chaleur.

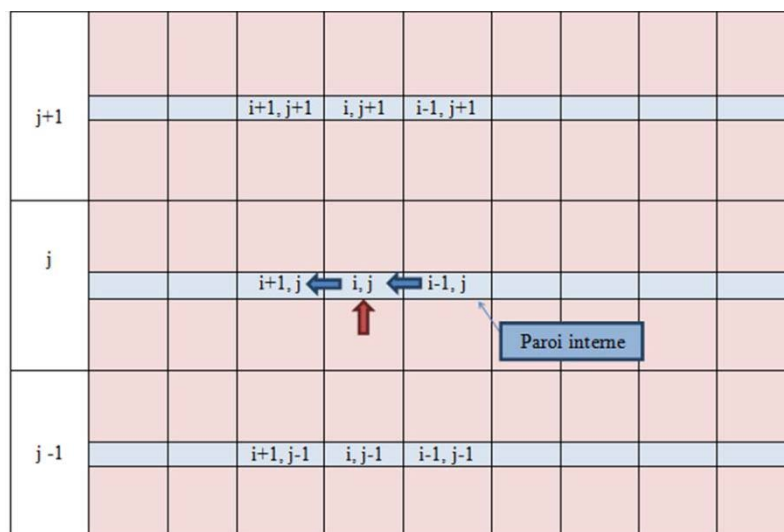


Figure 89: Discrétisation spatiale de l'échangeur de chaleur

Afin de discrétiser l'échangeur, la méthode des volumes finis a été choisie. Cette méthode a l'avantage d'être adaptable pour plusieurs géométries. En effet, la résolution se fait par un bilan de flux de chaleur dans un petit volume de contrôle. Le schéma numérique utilisé est le schéma implicite (matriciel) : bien que sa résolution soit relativement lente, ce schéma a l'avantage d'être inconditionnellement stable. Afin de modéliser l'échangeur, il a été nécessaire de formuler un certain nombre d'hypothèses.

IV.2.2.2.2 Hypothèses et conditions initiales

La première hypothèse consiste à considérer que la température de chaque élément de volume vertical (spire) est homogène. Deuxièmement, les spires sont équidistantes, et la discrétisation est faite de sorte que chaque spire du serpentin corresponde à une maille (j). La troisième hypothèse considère que l'échange entre fluides et parois se fait par convection. Il en va de même pour les transferts de chaleur au sommet de la cuve avec l'environnement.

Le modèle numérique nécessite la maîtrise de quelques paramètres comme décrit ci-dessous :

- Les conditions initiales de température du fluide froid/fluide chaud ainsi que des parois
- Les données géométriques de l'échangeur et du serpentin (diamètre/longueur)
- Propriétés thermodynamiques
- Les débits du fluide chaud et froid

Avec cet ensemble de données, le modèle est capable d'évaluer le comportement énergétique de l'échangeur en prévoyant l'évolution de certains paramètres comme les températures des fluides chaud et froid en sortie de l'échangeur, et par conséquent son efficacité globale.

IV.2.2.2.3 Equations du modèle numérique et forme discrétisée

Afin d'obtenir l'évolution des températures de sortie des fluides chaud et froid, le modèle s'appuie sur les équations de transferts de chaleur entre ces différents fluides et parois du système. Ainsi, l'équation ci-dessous représente les transferts thermiques entre le fluide froid (coulis) et la paroi du serpentin par convection sur une maille du système :

$$\dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,s} - T_{f,e}) + m_f c_{p,f} \frac{dT_f}{dt} = h_f S_{sp} (T_{sp} - T_f) \quad (99)$$

De manière identique, les transferts thermiques entre le fluide chaud et les parois de la cuve ainsi que du serpentín peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,s} - T_{c,e}) + m_c c_{p,c} \frac{dT_c}{dt} = h_c S_{sp} (T_{sp} - T_c) + h_c S_{cu} (T_{cu} - T_c) \quad (100)$$

Les transferts thermiques par convection entre la paroi de la cuve avec le milieu extérieur et le fluide chaud peuvent quant à eux s'exprimer comme suit :

$$m_{cu} c_{p,cu} \frac{dT_{cu}}{dt} = h_c S_{cu} (T_c - T_{cu}) + h_{air} S_{cu} (T_{air} - T_{cu}) \quad (101)$$

La dernière équation concerne les transferts thermiques au niveau de la paroi du serpentín entre les fluides chaud et froid.

$$m_{sp} c_{p,sp} \frac{dT_{sp}}{dt} = h_f S_{sp} (T_f - T_{sp}) + h_c S_{sp} (T_c - T_{sp}) \quad (102)$$

A l'aide de ces différentes équations il est possible de prédire les transferts thermiques au sein de l'échangeur de chaleur et d'observer le stockage dans les différents fluides mais également dans les parois. Afin de les introduire dans le modèle il est nécessaire de les discrétiser. Les équations ci-dessous représentent donc la forme discrétisée des équations précédentes :

$$\dot{m}_f c_{p,f} (T_f[i+1, j, k+1] - T_f[i, j, k+1]) + \frac{m_f c_{p,f}}{dt} (T_f[i, j, k+1] - T_f[i, j, k]) = h_f S_{sp} (T_{sp}[i, j, k+1] - T_f[i, j, k+1]) \quad (103)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_c c_{p,c} (T_c[j+1, k+1] - T_c[j, k+1]) + \frac{m_c c_{p,c}}{dt} (T_c[j, k+1] - T_c[j, k]) &= h_c S_{sp} \sum (T_c[j, k+1] - T_{sp}[i, j, k+1]) \\ &+ h_c S_{cu} (T_c[j, k+1] - T_{cu}[j, k+1]) \end{aligned} \quad (104)$$

$$\frac{m_c c_p}{dt} (T_{sp}[i, j, k+1] - T_{sp}[i, j, k]) = h_f S_{sp} (T_f[i, j, k+1] - T_{sp}[i, j, k+1]) + h_c S_{sp} (T_c[j, k+1] - T_{sp}[i, j, k+1]) \quad (105)$$

$$\frac{m_c c_p}{dt} (T_{cu}[j, k+1] - T_{cu}[j, k]) = h_c S_{cu} (T_c[j, k+1] - T_{cu}[j, k+1]) + h_{air} S_{cu} (T_{air}[j, k+1] - T_{cu}[j, k+1]) \quad (106)$$

IV.2.2.3 Résultats expérimentaux sur l'échangeur

Cette partie présente les résultats obtenus lors de l'étude énergétique réalisée sur l'échangeur de chaleur. Elle se décompose en deux parties : La première se focalise sur les résultats obtenus de manière expérimentale, à la fois sur l'eau et sur les coulis d'hydrates et la comparaison des deux systèmes. La seconde partie s'intéresse aux résultats numériques issus de la modélisation de l'échangeur. La validation du modèle est réalisée sur de l'eau, pour l'utiliser ensuite avec le coulis d'hydrates en les comparant aux données de températures expérimentales. Finalement, à l'aide de ces résultats, il est possible de représenter l'évolution de l'efficacité de l'échangeur pour des coulis à différentes fractions solides.

IV.2.2.3.1 Résultats sur un fluide monophasique (eau)

Plusieurs essais ont été réalisés en utilisant l'eau comme fluide froid circulant dans le serpentin afin d'avoir une base comparative sur un fluide monophasique. Pour le fluide froid, la température a été fixée entre 2 et 4 °C afin de présenter la gamme de température à laquelle se forme les hydrates ($T_{\text{Groupe froid}} = -3 \text{ °C}$). Trois températures de fluide chaud ont été sélectionnées : 20, 25 et 30 °C de manière à avoir une gamme de température suffisamment large pour simuler la température ambiante d'une pièce à climatiser. Les débits des fluides chaud et froid ont été fixés de manière à être du même ordre de grandeur afin de ne pas avoir d'incidence sur l'interprétation des résultats. La Figure 90 représente l'évolution des températures de fluides chaud et froid à l'entrée et à la sortie de l'échangeur. Cet essai est réalisé pour une température de fluide chaud de 30 °C et un fluide froid initialement à la température de 10 °C. Dans premier temps le groupe chaud est à l'arrêt et le fluide contenu dans la boucle se refroidit par l'intermédiaire du groupe froid jusqu'à atteindre une température d'équilibre. Puis, le groupe chaud est mis en marche, entraînant l'augmentation des températures entrées/sorties de l'échangeur.

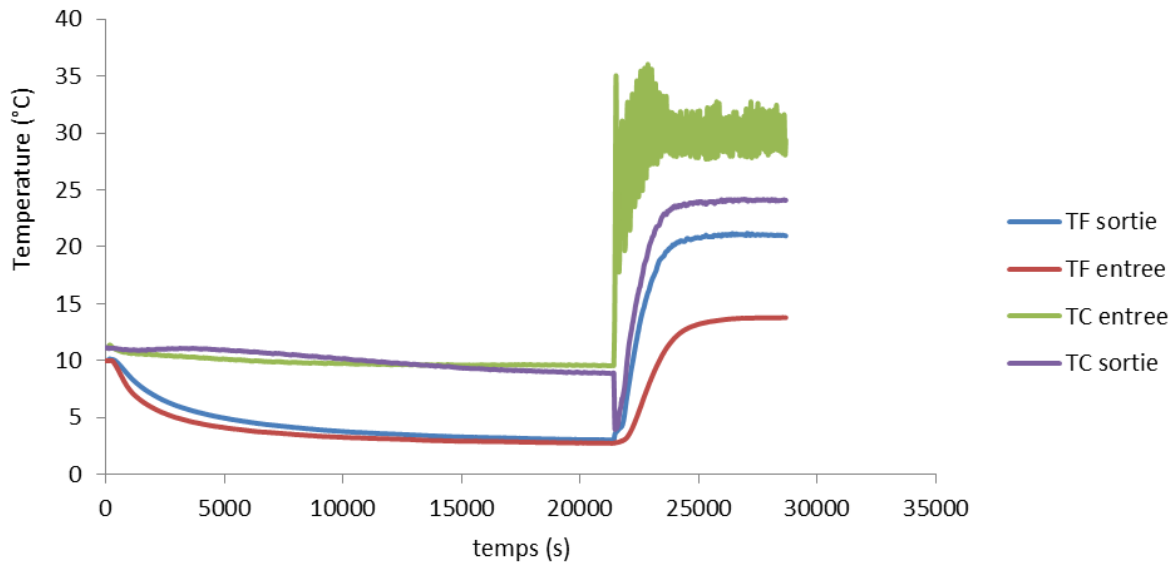


Figure 90: Evolution des températures dans l'échangeur pour un GC de 30 °C

D'après la Figure 90, il est intéressant de remarquer que la cinétique de chauffage permet d'atteindre un palier de stabilisation rapidement (environ 3000 s) par rapport au temps nécessaire pour refroidir le système et atteindre son équilibre thermodynamique (22000 s). L'écart de température entrée-sortie pour le fluide froid est de l'ordre de 7 °C. Cet écart de température se stabilise au cours du temps, car le groupe froid apporte continuellement de l'énergie frigorifique au système pour compenser l'apport de chaleur du groupe chaud. La température d'entrée du fluide chaud présente de fortes oscillations, dues à la régulation du groupe chaud.

Concernant la température de sortie du fluide chaud, une diminution brutale est observée au moment de la mise en route de l'échangeur (environ 22000 s). Afin d'expliquer ce phénomène, il est nécessaire d'approfondir un point du protocole expérimental précédemment décrit au paragraphe II.4. Durant la phase de formation des hydrates et d'équilibre thermodynamique, l'échangeur est continuellement connecté à la boucle (groupe chaud éteint) afin d'éviter d'éventuels problèmes de surpression qui pourrait survenir si l'échangeur était initialement déconnecté (par fermeture de vanne). Ainsi, l'eau stagnante contenue dans la cuve est localement refroidi par la circulation du coulis à 2 °C au sein du serpentín et atteint une température inférieure à celle de l'ambiance (10 °C) autour de 4 °C. De plus, le thermocouple qui mesure la température de sortie du fluide chaud se trouve dans une zone hors de la cuve, donc à température de 10 °C. Par conséquent, lorsque le groupe chaud est mis en route et que la circulation de l'eau contenue dans la cuve est enclenchée, le thermocouple

en sortie d'échangeur côté chaud mesure une température de fluide passant quasi-instantanément de 10 à 4 °C (pendant les premières secondes de l'essai), comme le montre la courbe T_C sortie sur la Figure 90. Ainsi, lors du réchauffement de l'eau contenue dans la cuve, dû à l'inertie thermique du système, la température de sortie du fluide chaud est plus froide que la température de l'ambiance pendant une certaine période (300 s).

IV.2.2.3.2 Etude sur les coulis d'hydrates

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats obtenus concernant les échanges thermiques liés à la contribution des chaleurs latente et sensible se produisant dans l'échangeur lors de la dissociation d'un coulis d'hydrates. Une étude paramétrique est également présentée afin d'observer l'évolution des échanges de chaleur lorsque la fraction solide ou la température imposée au groupe chaud varient.

IV.2.2.3.2.1 Stockage latent et sensible

La Figure 91 et la Figure 92 représentent le même type de cycle refroidissement / réchauffement qu'avec l'eau, mais cette fois pour un coulis d'hydrates. Ces figures montrent en particulier l'évolution de la contribution de la chaleur sensible (due à la variation de température) et latente (due aux changements de phase des hydrates) au cours du temps. Sur la Figure 91, l'évolution de la température à l'entrée de l'échangeur au cours du temps a été tracée pour mieux comprendre la formation et la dissociation des hydrates du point de vue thermodynamique. La Figure 92 présente quant à elle les courbes de fractions d'hydrates (calculées à partir des données de températures et de pressions) à l'entrée et à la sortie de l'échangeur de manière à mieux interpréter les courbes de puissance.

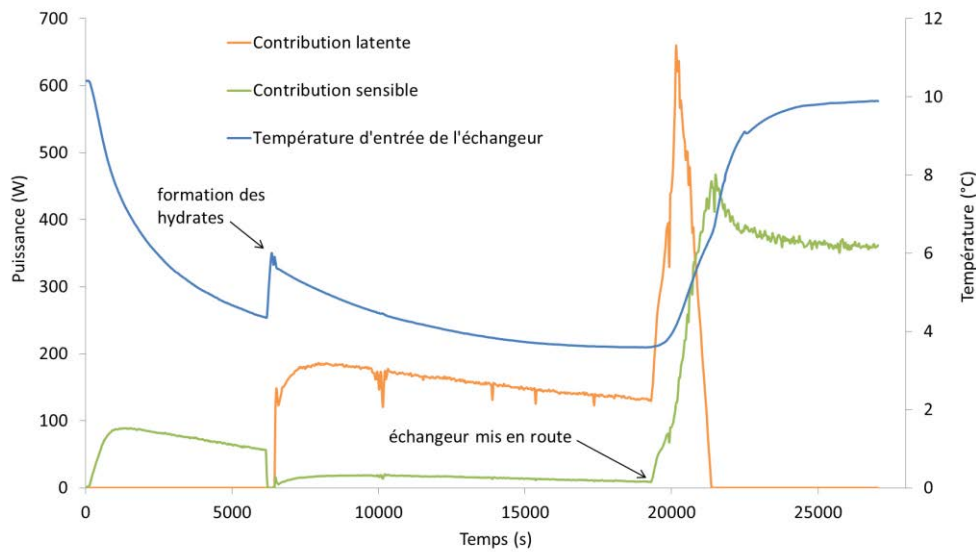


Figure 91: Evolution des chaleurs sensible et latente ainsi que la température du coulis

Les courbes présentées précédemment sont obtenues pour un essai réalisé avec un groupe froid à $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, et un groupe chaud à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ainsi que pour une fraction solide initiale (avant réchauffement) de $11,7\%$. Lors de la formation des hydrates, un pic de rupture de surfusion est observé sur la courbe de la température d'entrée de l'échangeur sur la Figure 91 et qui correspond à une augmentation de la fraction d'hydrates sur la Figure 92. La courbe de puissance frigorifique due à la chaleur latente (transmise dans l'échangeur) augmente également jusqu'à 180 W , ce qui s'explique par la dissociation partielle des hydrates dans l'échangeur (ce dernier étant initialement à la température ambiante de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette fusion diminue progressivement (écart entre la fraction d'entrée et de sortie diminue) pour atteindre un palier traduisant l'équilibre thermique entre le coulis froid circulant dans le serpentin et l'eau (non chauffée, soit $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) de la cuve.

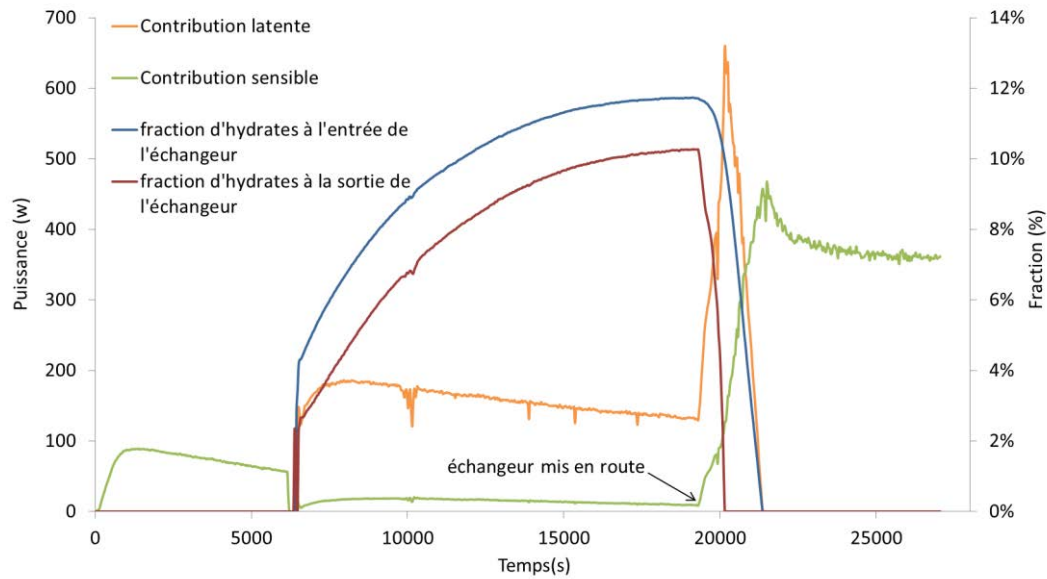


Figure 92: Evolution des chaleurs sensible et latente ainsi que la fraction solide

Au moment où l'échangeur est mis en route (température imposée de 20°C), la puissance due à la chaleur latente (dissociation des hydrates) augmente brusquement pour atteindre un maximum de 658 W. Ce maximum est atteint lorsque la fraction d'hydrates à la sortie de l'échangeur est nulle (courbe rouge de la Figure 92) : ce maximum de puissance correspond en effet à l'écart maximum de fraction d'hydrates entre l'entrée et la sortie de l'échangeur. La puissance due à la chaleur latente diminue ensuite rapidement puisque la fraction en sortie d'échangeur étant nulle (tous les hydrates se dissocient dans l'échangeur), seule la fraction d'entrée continue de subir un appauvrissement, réduisant ainsi l'écart de fraction entre l'entrée et la sortie de l'échangeur. Ce phénomène se poursuit jusqu'à la dissociation totale des hydrates $\phi = 0$. La température du coulis à l'entrée de l'échangeur augmente également durant toute la durée de fonctionnement du groupe chaud jusqu'à atteindre un équilibre autour de 10 °C (dû à la contribution à la fois du groupe chaud et du groupe froid, toujours en fonctionnement pendant la durée de l'essai).

La chaleur sensible quant à elle, augmente progressivement lorsque le groupe chaud est mis en route, pendant la fusion des hydrates, et atteint son maximum après la disparition du dernier cristal (moment où la fraction solide à l'entrée de l'échangeur devient nulle). Etant donné qu'à partir de ce moment l'écart de température entre le fluide chaud et le fluide froid diminue, l'énergie sensible décroît également jusqu'à atteindre un équilibre thermique (chaleur sensible = 362 W).

Ainsi, il est intéressant de constater que l'échange thermique s'effectue tout d'abord par chaleur latente, puis par chaleur sensible, ce résultat peut sembler attendu, mais il est confirmé par les données expérimentales.

Une étude paramétrique a été réalisée en faisant varier les différents paramètres de l'échangeur (température du groupe froid, température du groupe chaud et fraction solide initiale) qui peuvent influencer la dissociation des hydrates et ainsi observer leur impact sur l'évolution des chaleurs sensible et latente.

IV.2.2.3.2.2 Influence de la température du groupe chaud

De manière à observer l'influence de la température du groupe chaud sur la dissociation des hydrates, la température du groupe froid a été fixé à -3°C et la fraction massique des hydrates autour de 12 %. Les essais ont été réalisés pour trois températures de groupe chaud de 20, 25 et 30°C . La Figure 93 représente l'évolution de la puissance transmise par le coulis dans l'échangeur par chaleur sensible (traits pointillés) et latente (traits continus) au cours du temps.

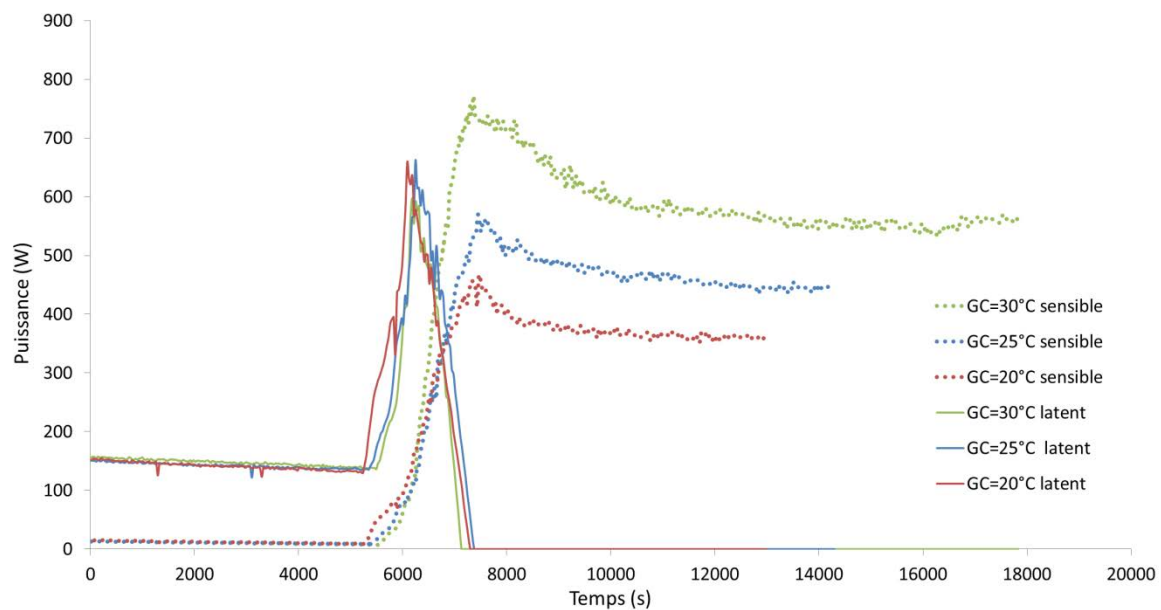


Figure 93: Evolution des chaleurs sensible et latente pour différentes températures de GC

Les courbes en trait continu montrent que la puissance échangée par chaleur latente n'est quasiment pas influencée par la variation de la température du groupe chaud, ce qui s'explique d'après l'Eq. (94) par le fait que la chaleur latente n'est pas calculée à partir d'une différence de température mais d'une différence de fraction. La faible différence observée au

niveau des trois courbes s'explique par l'écart entre les fractions d'hydrates initiales obtenues pour les trois essais suivants :

Essai 1 : $T_{GC} = 20^{\circ}\text{C} - \phi = 11,7 \%$

Essai 2 : $T_{GC} = 25^{\circ}\text{C} - \phi = 12,3 \%$

Essai 3 : $T_{GC} = 30^{\circ}\text{C} - \phi = 11,4 \%$

En revanche, il est intéressant de remarquer que la chaleur sensible dépend fortement de la température du groupe chaud, ce qui est cohérent avec l'équation (93). Ainsi, il est logiquement possible de constater que plus la température imposée par le groupe chaud est élevée, plus le coulis déstocke de puissance sous forme de chaleur sensible. A titre d'exemple, pour le groupe chaud à 20°C , la puissance transmise par chaleur sensible est d'environ 450 W alors que pour un fluide à 30°C , elle est de 750 W, soit une augmentation de 300 W équivalent à un facteur 1,5.

IV.2.2.3.2.3 Influence de la fraction solide

Des essais ont également été réalisés à des températures de refroidissement et de chauffage fixées mais pour différentes fractions d'hydrates afin d'évaluer cette fois-ci l'influence du pourcentage de la quantité de particules solides présente dans le coulis sur la dissociation du fluide dans l'échangeur. La Figure 94 représente l'évolution de la puissance échangée par chaleur sensible et latente dans l'échangeur au cours du temps pour différentes fractions solides (7,9 %, 9,3 % et 11,7 %).

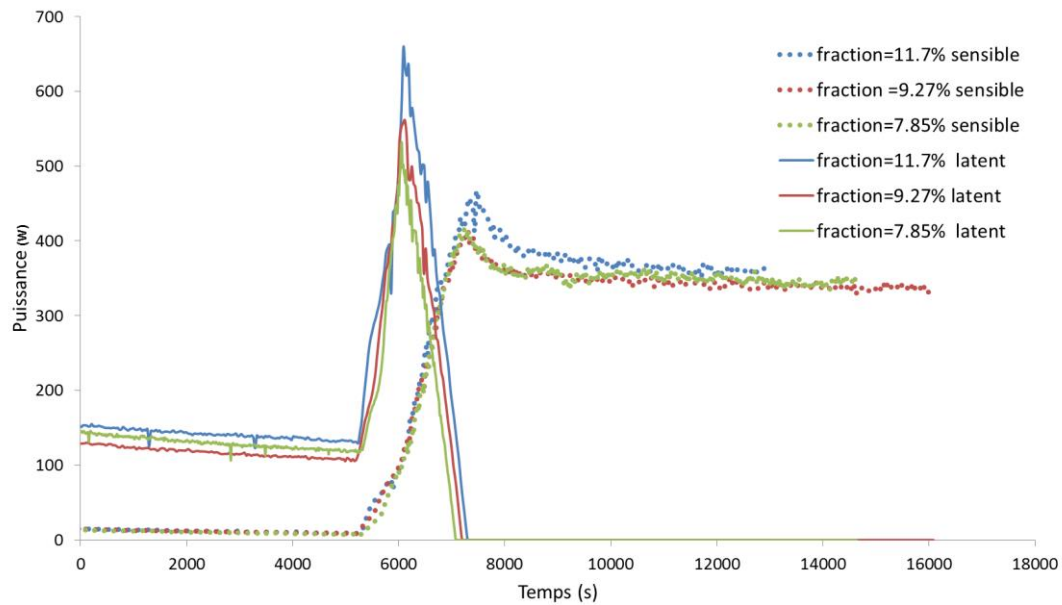


Figure 94: Chaleur sensible et latente pour différentes fractions solides

Cette différence de fraction est obtenue à température constante dans le réacteur en faisant varier la pression (CO_2) initiale dans la cuve afin d'obtenir des fractions solides différentes lors du refroidissement. Les résultats montrent que la variation de la fraction d'hydrates a un effet sur les deux échanges par chaleur sensible et latente. Plus la fraction est élevée, plus le pic de puissance atteint est important à la fois pour la chaleur latente et sensible. Pour la contribution latente, cela semble logique puisque le « stock » d'hydrates varie selon les essais. En effet, pour un coulis à 7,8 %, le pic atteint une valeur de 530 W alors que pour un coulis à 11,7 %, la puissance atteint 660 W.

En revanche, pour la contribution sensible, les écarts s'expliquent par la configuration du système. En effet, bien que la température de formation dans l'échangeur soit la même pour tous les coulis à l'état initial (fractions régulées par la pression), les températures en entrée de l'échangeur sont différentes : la température du coulis le plus concentré en hydrate est plus basse que celle du coulis le moins concentré (ceci étant dû à une meilleure stabilité thermique des coulis plus concentrés hors du réacteur). Ainsi, les écarts de température entraînent des pics plus importants pour la fraction d'hydrates la plus élevée.

IV.2.2.3.2.4 Influence de la température du GF sur la formation des hydrates

Pour étudier l'influence de la température du groupe froid sur la dissociation des hydrates, la température du groupe chaud a été fixée à 20 °C et la fraction massique des hydrates à 9 %. Les essais ont été réalisés pour trois températures de groupe froid -3, -3,5 et -4 °C (avec 3 pressions différentes, puisqu'à même fraction d'hydrates).

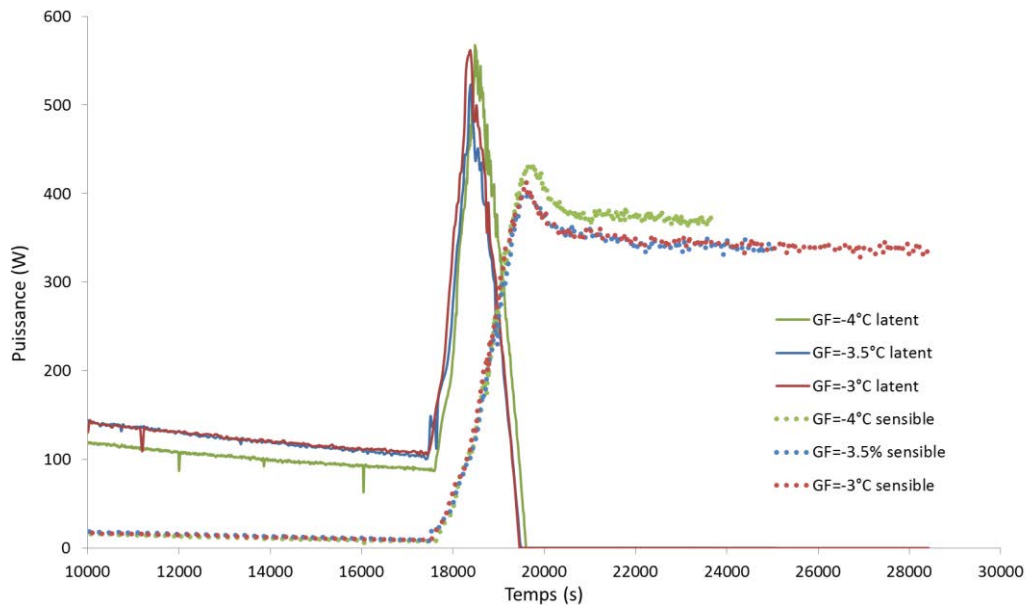


Figure 95: Chaleur sensible et latente pour différentes températures de groupe froid

La Figure 95 représente l'évolution de la puissance échangée par chaleur sensible et latente au cours du temps. Elle montre que la température de refroidissement influe peu sur la dissociation des hydrates. En effet, la quantité d'hydrates étant la même dans les trois cas, la quantité dissociée reste identique peu importe la température à laquelle ils se sont formés. D'où une puissance latente échangée identique pour chaque essai, ce qui est un résultat attendu. Concernant la puissance échangée par chaleur sensible, la même tendance est observée. La température du groupe froid influe peu sur cet échange de chaleur. Ce faible échange peut cependant s'expliquer par le fait qu'une température de groupe froid plus faible entraîne un apport de puissance frigorifique légèrement plus important. D'où un meilleur refroidissement du système et donc une température du coulis à l'entrée de l'échangeur plus faible. Ce faible écart de température occasionne par conséquent un échange sensible un peu plus important, ce qui est particulièrement visible pour le coulis créé à une température de groupe froid de -4 °C.

IV.2.2.3.3 Comparaison eau / coulis d'hydrates

Afin de comparer les cas eau et coulis d'hydrates, le même type de cycle refroidissement / réchauffement a été appliqué à ces deux cas. La Figure 96 illustre la comparaison de l'évolution des températures entrée/sorties de l'échangeur au cours du temps pour un essai sur l'eau et un essai sur les hydrates.

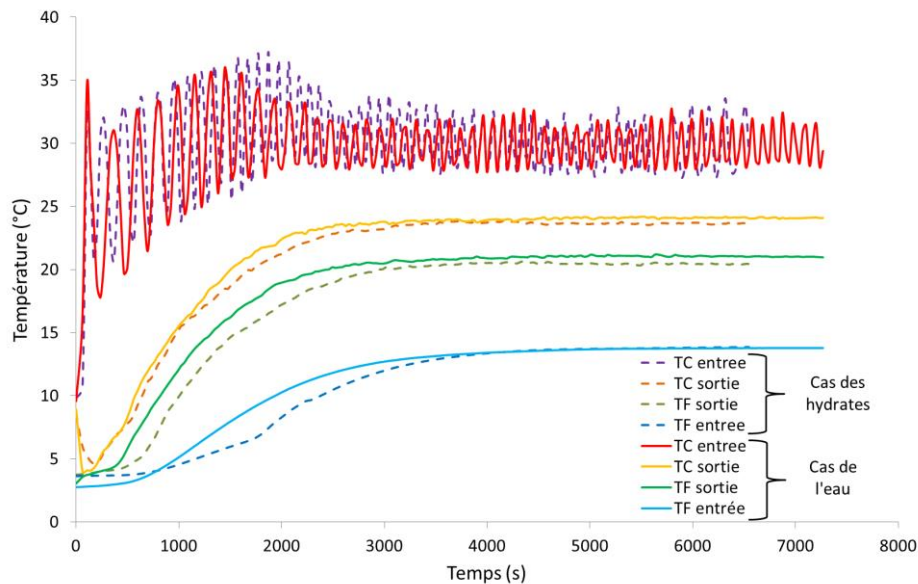


Figure 96: Evolution des températures pour l'eau et un coulis d'hydrates à 12%

Les données obtenues pour l'étude sur l'eau (fluide chaud et froid) sont représentées par des traits continus, alors que celles obtenues pour l'étude sur les hydrates (fluide froid : coulis et fluide chaud : eau) sont représentées par des pointillés. La principale observation concerne la température de sortie du fluide chaud qui est légèrement plus faible dans le cas des hydrates, ce qui traduit un meilleur refroidissement du système. De plus, l'équilibre thermique est atteint plus rapidement pour l'eau que pour les hydrates, ce qui s'explique par la plus grande densité énergétique des coulis d'hydrates, qui augmente l'inertie thermique et donc améliore la stabilité du système. La dissociation des particules solides nécessite en effet un apport d'énergie plus important que le chauffage de l'eau par chaleur sensible. A faible débit (courbe verte), le groupe chaud ne parvient pas à fixer de manière stable la température à l'entrée de l'échangeur, d'où une variation d'environ 10 à 4 °C, ceci s'explique par un défaut de régulation de la température provenant du vulcatherm.

La Figure 97 représente l'évolution de l'énergie dans le cas de l'eau et dans le cas des hydrates ($\phi = 12\%$) pour des essais réalisées sous les mêmes conditions, c'est-à-dire pour $T_{GF} = -3\text{ °C}$ et $T_{GC} = 20\text{ °C}$.

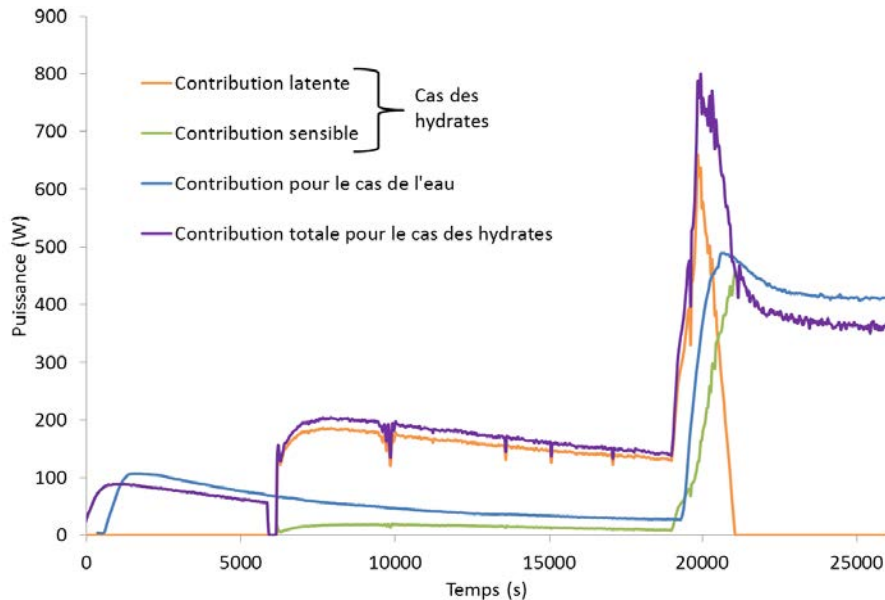


Figure 97: Evolution de la puissance en fonction du temps pour l'eau et un coulis d'hydrates à 12 %

Sur la Figure 97, il est intéressant de constater que l'échange dû à la chaleur sensible augmente plus rapidement dans le cas de l'eau pour atteindre un maximum de 490 W après la mise en route de l'échangeur alors que dans le cas des hydrates, ce maximum, plus faible (465 W), est atteint plus tard.

Ce résultat confirme l'intérêt de l'utilisation des hydrates. En effet, la chaleur latente permet de retarder la contribution de la chaleur sensible et ainsi de rendre le système plus stable thermiquement, ce qui pourrait minimiser les pertes exergétiques (résultat à confirmer dans la suite du document). Cette meilleure stabilité thermique s'accompagne d'une plus grande quantité d'énergie échangée pour le coulis. En effet, la courbe violette montre bien que la puissance totale obtenue dans le cas des coulis d'hydrates représente presque le double de celle obtenue dans le cas de l'eau, ce qui confirme la capacité des fluides diphasiques à stocker et à restituer une quantité d'énergie beaucoup plus importante que les fluides monophasiques. Ces données montrent également que cette plus grande quantité d'énergie pour le coulis est échangée dans un temps équivalent à celle échangée par le fluide monophasique. L'écart entre les deux puissances après l'équilibre thermique est expliqué par

le fait que l'écart entre la température d'entrée et de sortie de l'échangeur dans le cas des hydrates est plus faible que dans le cas de l'eau.

Il est désormais utile de s'intéresser à la génération d'entropie engendrée par le réchauffement de l'eau et par celui des hydrates. En effet l'étude énergétique a montré que le coulis d'hydrates était plus performant que l'eau, mais il est important de déterminer la création d'entropie que peut engendrer un tel système. Ces résultats seront plus amplement détaillés dans la partie suivante.

IV.2.2.4 Validation du modèle numérique

L'objectif de cette partie est de valider le modèle numérique sur un fluide monophasique (l'eau), puis sur des coulis d'hydrates.

IV.2.2.4.1 Validation du modèle sur de l'eau

Concernant le fluide monophasique, la validation du modèle consiste en un réchauffement du système et la comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues avec le modèle numérique comme montré sur la Figure 98 :

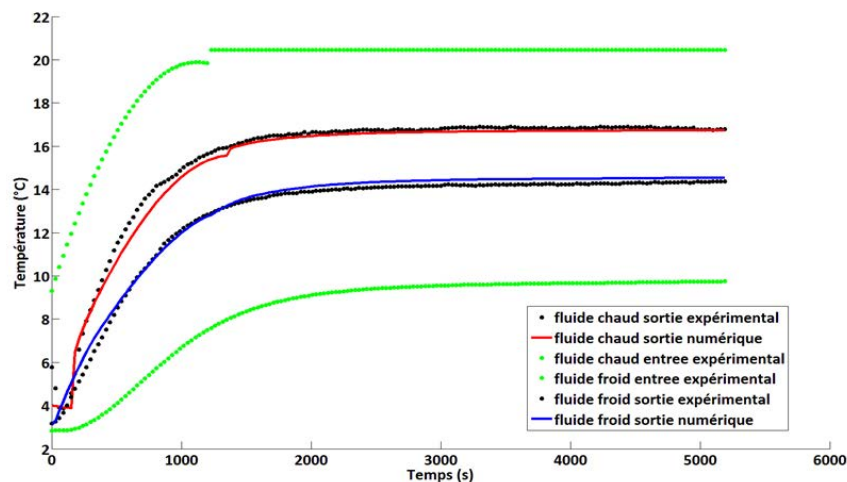


Figure 98: Comparaison entre les données de températures expérimentales et celles obtenues par le modèle numérique pour de l'eau

La Figure 98 illustre l'évolution des températures du fluide chaud et froid dans le cas de l'eau. Les températures d'entrée expérimentales pour les fluides chaud et froid sont utilisées comme données d'entrée pour le modèle numérique ; les températures de sortie calculées par le modèle numérique sont comparées aux températures de sortie expérimentales. Les résultats

pour le fluide chaud montrent que l'écart entre les deux températures (expérimentale / numérique) est plus important (environ $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant la phase transitoire que durant la phase stationnaire ou l'écart est beaucoup plus faible ($< 0,15\text{ }^{\circ}\text{C}$). De plus, les paramètres opératoires du vulcatherm ainsi que son mode de chauffage sont difficiles à maîtriser ce qui peut créer également des erreurs au niveau du code. Concernant le fluide froid, le même écart de température est observé entre les données de sortie (expérimentales / numériques). Les résultats obtenus montrent néanmoins que le modèle est en bon accord avec les données expérimentales.

IV.2.2.4.2 Validation du modèle pour les coulis d'hydrates

Le modèle étant validé pour un fluide monophasique, il est intéressant de vérifier si c'est également le cas pour les coulis d'hydrates.

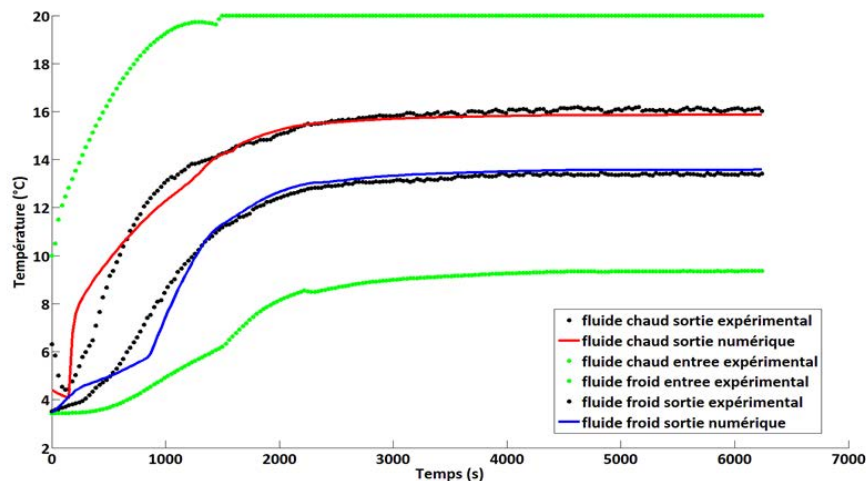


Figure 99: Comparaison des températures expérimentales / numériques pour un coulis d'hydrates

La Figure 99 illustre la comparaison de l'évolution des températures numériques et expérimentales de l'échangeur au cours du temps pour un essai sur un coulis d'hydrates à 12 %. Le modèle donne des résultats numériques assez proches de ceux obtenus expérimentalement, avec un écart toujours plus important et fluctuant durant la phase transitoire. En conclusion, le modèle développé est pertinent en première approche pour suivre l'évolution de la température du coulis dans l'échangeur de chaleur durant une phase de réchauffement en régime permanent et transitoire. Le modèle développé va par la suite être utilisé pour déterminer les entropies générées par l'échangeur en fonctionnement avec un fluide monophasique et diphasique et ainsi évaluer les pertes exergétiques engendrées par le système.

IV.2.2.5 Conclusion sur l'étude énergétique de l'échangeur de chaleur

Dans cette partie, afin d'étudier la dissociation des hydrates, un échangeur de chaleur a été dimensionné dans le cadre de ce travail sous la forme d'un serpentin en cuivre plongé dans une cuve remplie d'eau thermostatée. Une étude paramétrique a permis d'observer l'influence de certains paramètres (T_{GC} , wt_s et T_{GF}) sur la distribution de l'énergie lors de la dissociation des hydrates (répartition entre chaleur latente et chaleur sensible). De plus un outil numérique a été mis en place afin de modéliser l'évolution de la température dans l'échangeur pour l'eau et les coulis d'hydrates. Les principaux résultats obtenus ont montré la capacité des hydrates à restituer plus de chaleur que les fluides monophasiques sur une même période de temps.

IV.3 Approche exergetique

L'objectif de cette partie est d'évaluer les irréversibilités thermodynamiques engendrées par la circulation de fluides et les échanges de chaleur au sein du montage expérimental. Pour ce faire un bilan exergetique réalisé sur le réacteur et l'échangeur de chaleur va être présenté. Cette étude vient en complément de l'étude énergétique réalisée sur le montage expérimental et a pour but d'évaluer la génération d'entropie créée lors de la formation des hydrates au sein du réacteur et lors de leur dissociation dans l'échangeur. Cette étude se divise donc en deux parties. La première se focalise sur l'écriture bilan entropique réalisé sur le réacteur et l'échangeur de chaleur alors que la seconde s'intéresse aux résultats obtenus à l'aide de ce bilan.

IV.3.1 Bilan et modèle exergetique

Dans cette partie, le bilan exergetique utilisé pour l'évaluation de l'entropie générée dans l'échangeur de chaleur et le réacteur est présenté. La Figure 100 propose un schéma simplifié du système sur lequel le premier et le second principe de la thermodynamique sont appliqués.

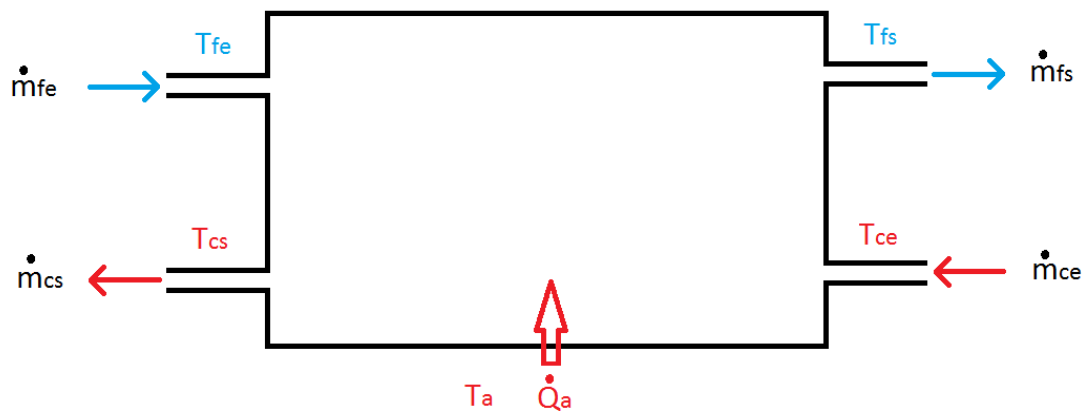


Figure 100: Schéma global simplifié de l'échangeur de chaleur et du réacteur

La Figure 100 s'inspire des travaux de Bejan (2002) pour représenter un schéma simplifié d'une analyse énergétique/exergetique appliquée à un système ouvert dans lequel deux fluides circulent à des températures différentes et qui échange de la chaleur avec son environnement. Le système est défini comme suit :

- Les entrées/sorties du fluide froid (débit massique $\dot{m}_{f,e}/\dot{m}_{f,s}$, température $T_{f,e}/T_{f,s}$)
- et du fluide chaud (débit massique $\dot{m}_{c,e}/\dot{m}_{c,s}$, température $T_{c,e}/T_{c,s}$).
- L'échange thermique entre l'échangeur et l'extérieur (température T_a) est caractérisé par la chaleur Q_a .

L'application du second principe peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_s + \frac{\dot{Q}_a}{T_a} + \dot{S}_{gen} \quad (107)$$

Avec $\frac{dS}{dt}$: la variation d'entropie interne du système analysé. Elle est calculée de manière analogue à la variation de l'énergie interne :

$$dS = \sum_{mat} m_{mat} \frac{c_{p,mat}}{T} dT \quad (108)$$

$\dot{Q}_a$: l'échange thermique entre le système et l'extérieur calculé par une intégration surfacique sur la surface externe de l'échangeur :

$$\dot{Q}_a = \int_{S_{ext}} h_{ext} (T_a - T_p) dS \quad (109)$$

Pour la partie coulis $\frac{c_{p,mat}}{T} dT$ est remplacé par dS_f avec l'entropie spécifique s_f calculée par la fonction $s_f(T_{cal})$, une fonction d'état tenant compte de la fraction d'hydrate et des parties sensibles et latente :

$$s_f(T_{cal}) = \int_{T_{cc(xi)}}^{T_{cal}} \left(\frac{\Delta H}{T} \frac{\partial wt}{\partial T} \Big|_{T_{cc}} + \frac{wt(T)c_{p,s}(T)}{T} + \frac{(1-wt(T))c_{p,liq,f}(T)}{T} \right) dT \quad (110)$$

Pour le fluide chaud (eau), la fonction de l'entropie spécifique s'écrit comme suit :

$$s_c(T_{cal}) = \int_{T_0}^{T_{cal}} \frac{c_{liq,c}(T)}{T} dT \quad (111)$$

Donc, la génération de l'entropie à la suite de phénomènes irréversibles internes peut être calculée :

$$\dot{S}_{gen} = \frac{dS}{dt} - \left(\dot{m}_{f,e} s_f(T_{f,e}) + \dot{m}_{c,e} s_c(T_{c,e}) \right) + \left(\dot{m}_{f,s} s_f(T_{f,s}) + \dot{m}_{c,s} s_c(T_{cs}) \right) - \frac{\dot{Q}_a}{T_a} \quad (112)$$

En connaissant l'entropie générée par le système, il suffit de la multiplier par une température de référence T_0 afin d'obtenir les pertes exergetiques engendrées par le système comme montré ci-dessous :

$$\dot{P}_{ex} = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (113)$$

Dans cette étude, la température de référence T_0 est définie comme étant la température ambiante de la cellule $T_a = 10^\circ\text{C}$.

IV.3.2 Etude exergetique du système

IV.3.2.1 Etude exergetique du réacteur

Au cours de cette partie sont présentés les résultats issus de l'étude exergetique réalisée sur le réacteur de formation des hydrates pour de l'eau et des coulis.

IV.3.2.1.1 Evaluation de l'entropie générée pour un fluide monophasique

Cette partie a pour objectif de déterminer les irréversibilités engendrées par le système lors du refroidissement en température du réacteur. Dans un premier temps l'entropie générée et les pertes exergetiques résultantes vont être déterminées pour un fluide monophasique. La Figure 101 représente l'évolution au cours du temps des différentes contributions de l'entropie générée pour un fluide monophasique selon l'équation (112).

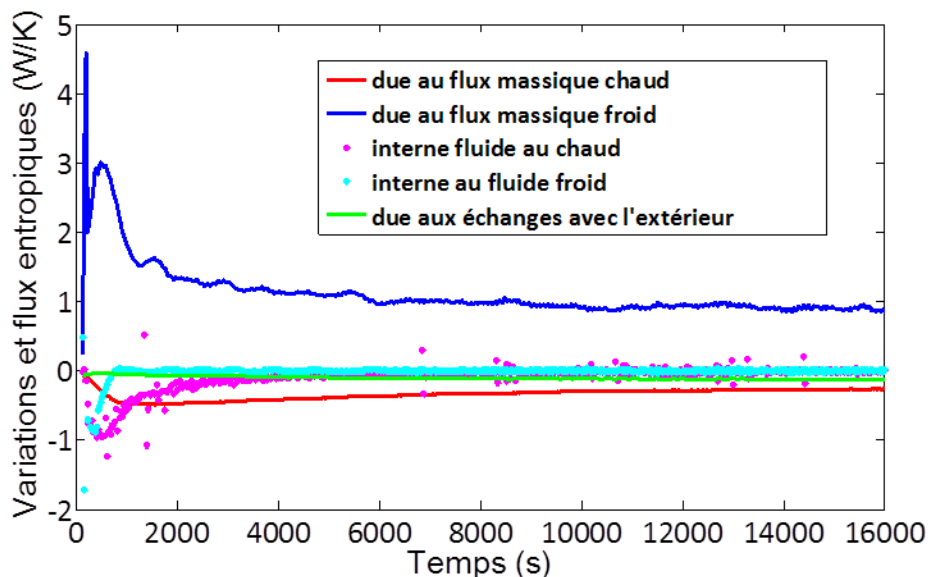


Figure 101: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée dans le réacteur

Sur la Figure 101, il est important de détailler les différentes courbes :

- Le terme de variation d'entropie interne au cours du temps $\frac{dS}{dt}$ pour le fluide chaud et le fluide froid est représenté respectivement par la courbe violette et la courbe cyan.
- La variation du flux entropique du fluide chaud entre l'entrée et la sortie $\dot{m}_{c,s} s_c(T_{cs}) - \dot{m}_{c,e} s_c(T_{c,e})$ est décrite par la courbe rouge.

- La variation du flux entropique du fluide froid entre l'entrée et la sortie du système

$\dot{m}_{f,s} s_f(T_{fs}) - \dot{m}_{f,e} s_f(T_{fe})$ est représentée par la courbe bleue.

- Le flux entropique due aux échanges de chaleur avec l'extérieur $-\frac{\dot{Q}_a}{T_a}$ est représentée par la courbe verte.

Au sein du système « réacteur », le fluide froid est celui circulant dans la double enveloppe. Le fluide chaud est le fluide à refroidir contenu dans le réacteur. Tout d'abord, après la mise en marche du groupe froid, la variation d'entropie interne (au cours du temps) du fluide froid tend vers une valeur quasi-nulle puisque la température du fluide se stabilise. Une variation d'entropie interne nulle témoigne en effet d'un régime permanent atteint. Par ailleurs, la variation du flux entropique du fluide froid augmente rapidement lors de la mise en route du groupe froid, puis diminue et se stabilise au cours du temps. Cette variation entropique est déterminée par une différence de température entre l'entrée et la sortie de la double enveloppe. Ainsi au début de l'essai, le gradient thermique (entrée / sortie) est important, ce qui génère une variation du flux entropique élevée. Puis, le système se refroidit et le gradient thermique diminue jusqu'à devenir stable. La différence de température entre l'entrée et la sortie de la double enveloppe devient constante. Par conséquent pour le fluide chaud, la variation du flux entropique se stabilise également. Le même type de comportement peut être observé pour le fluide chaud : sa variation d'entropie interne évolue vers les valeurs négatives durant les premières minutes de l'essai, le fluide se refroidissant rapidement et le système étant en régime transitoire, puis la variation d'entropie tend vers une valeur nulle lorsque la température se stabilise et que le régime permanent est atteint. La variation du flux entropique évolue également au début du refroidissement et atteint par la suite une valeur quasi-constante pour les mêmes raisons que celles données pour le fluide froid. La variation d'entropie est négative car il s'agit d'une diminution en température du fluide chaud. En effet, par convention une variation positive est associée à un échauffement (la température de sortie est supérieure à celle d'entrée), le système se désordonne. A l'inverse, une variation négative est associée à un refroidissement (température de sortie inférieure à elle d'entrée), le système s'ordonne. L'entropie générée par les transferts thermiques est quasi-constante durant toute la durée de l'essai puisque les transferts de chaleur au niveau des parois ne varient quasiment pas durant le refroidissement.

L'entropie générée par le système est calculée en sommant ces différentes contributions. Les pertes exergétiques du réacteur peuvent alors être obtenues en multipliant l'entropie générée par une température de référence T_0 . Dans cette étude, elle correspond à la température ambiante de la cellule qui se trouve à 10 °C.

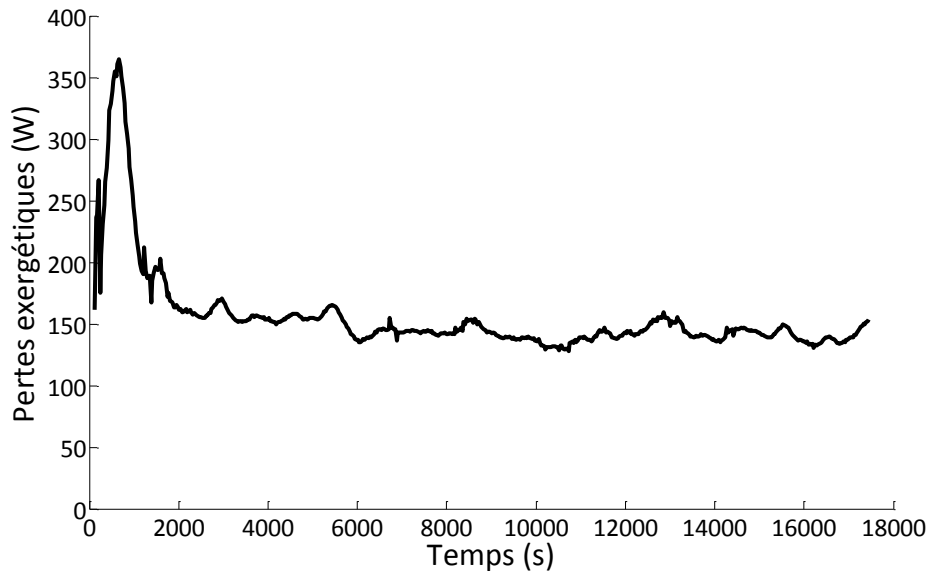


Figure 102: Pertes exergétiques du système « réacteur » lors d'un refroidissement d'eau

La Figure 102 représente les pertes exergétiques générées par le système réacteur lors du refroidissement d'un fluide monophasique. On constate sur la figure que les pertes sont plus importantes au début de l'essai, lors de la mise en route du groupe froid car les échanges thermiques sont les plus importants, puis tendent vers une valeur constante. L'équilibre thermique est alors atteint, le réacteur et les fluides ont atteint leur température finale. Afin d'évaluer l'intérêt d'utiliser des fluides diphasiques par rapport aux fluides monophasiques, une même étude exergétique est réalisée sur les coulis d'hydrates.

IV.3.2.1.2 Résultats de l'étude exergétique sur la formation des coulis hydrates en réacteur

Les différentes contributions de l'entropie générée dans le réacteur sont tracées sur la Figure 103. L'évolution de la variation d'entropie interne et celle due aux flux entropiques et aux pertes avec l'extérieur au cours du temps pour les fluides chaud et froid dans le cas d'un coulis d'hydrates sont représentés pour une fraction solide de 12 %.

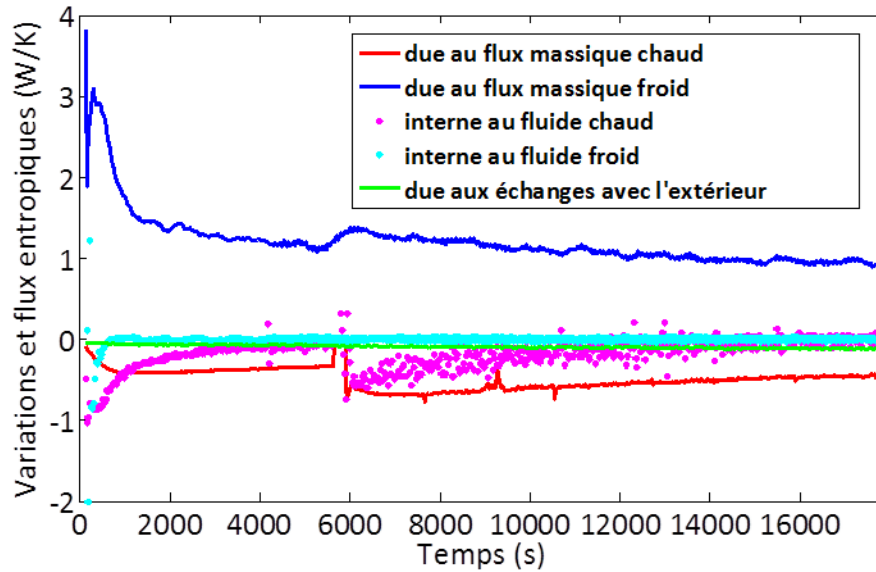


Figure 103: Contributions de l'entropie générée dans le réacteur pour un coulis d'hydrates à 12%

L'évolution entropique du fluide froid circulant dans la double enveloppe est très proche de celle obtenue dans le cas de l'eau. Un comportement différent est constaté pour le fluide chaud (coulis). En effet, lors du refroidissement, la variation d'entropie interne et celle due au flux entropique évolue vers les valeurs négatives rapidement en raison du fort gradient thermique, puis, se stabilise lorsque le gradient thermique diminue. Cependant la formation des hydrates est déclenchée par une rupture de surfusion qui est un phénomène exothermique (Figure 19) qui se traduit par une élévation de la température du fluide. Pendant un court moment vers 6000 s le fluide chaud se déstabilise dû à la rupture de surfusion, d'où une augmentation rapide de l'entropie du coulis pendant la formation des premiers cristaux d'hydrates. Le groupe froid étant toujours en fonctionnement, le système continue de se refroidir une fois que le pic de surfusion s'est produit. La température diminue donc et tend de nouveau vers un équilibre tout comme la variation d'entropie (et du flux entropique) générée par le coulis.

De manière identique à l'eau en sommant ces contributions, les pertes exergetiques du coulis peuvent alors être obtenues comme montré sur la Figure 104 :

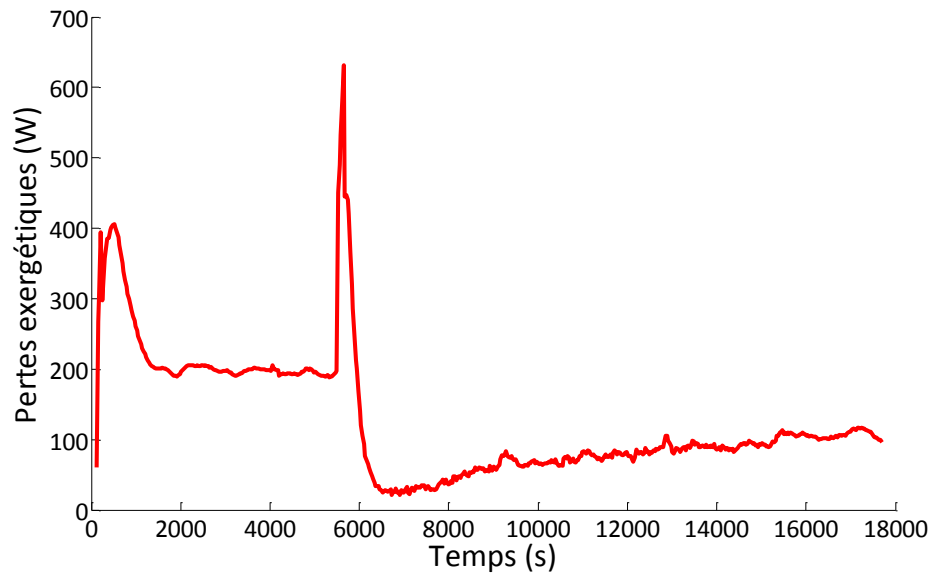


Figure 104: Pertes exergétiques du réacteur pour un coulis d'hydrates à 12%

La formation des hydrates par rupture de surfusion est clairement visible sur l'évolution des pertes exergétiques du système. Au moment de la rupture, les pertes augmentent très rapidement ce qui est dû à l'exothermie du phénomène de cristallisation, le système est déstabilisé. Puis, lorsque les hydrates se forment, vers 6000 s un gain exergétique apparaît, l'entropie générée diminue et le système se stabilise. En effet, après la rupture de surfusion, la formation des hydrates (par chaleur latente) ordonne le système en diminuant les pertes exergétiques. Lorsque le système atteint par la suite un équilibre thermodynamique, les gains tendent vers une valeur constante comme dans le cas de l'eau. De même que précédemment, il faut signaler que le groupe froid n'est pas inclus dans la modélisation.

Il est alors intéressant de comparer les pertes exergétiques entre un fluide monophasique et un coulis d'hydrates à 12% afin de comparer leurs performances. La Figure 105 représente donc l'évolution des pertes pour ces deux fluides :

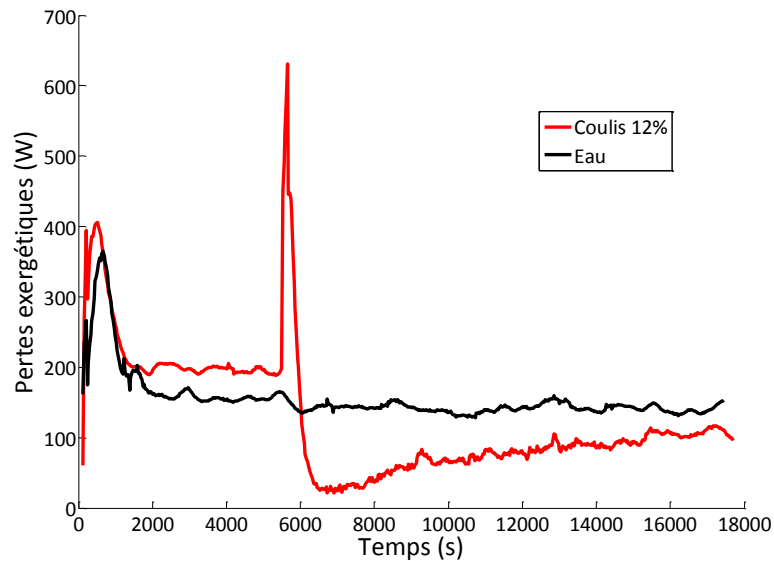


Figure 105: Comparaison des pertes exergetiques entre l'eau et un coulis à 12%

Les pertes exergetiques liées à l'eau sont supérieures à celles du coulis une fois les hydrates formés (pas de gain pour l'eau), ce qui montre une meilleure stabilité du fluide diphasique. Cependant, avant la formation d'hydrates, le coulis présente des pertes exergetiques supérieures à celles de l'eau. Ceci peut s'expliquer par le fait que le « futur » coulis possède une importante quantité de CO_2 dissous dans la phase liquide. Le mélange eau + CO_2 possédant une chaleur spécifique différente de celle de l'eau seule, la cinétique de refroidissement n'est donc pas la même pour les deux fluides, la génération d'irréversibilités et donc les pertes exergetiques est également différente. Cependant, pendant la formation des hydrates, le gain exergetique augmente pour le coulis, ce qui témoigne d'une stabilisation du système. Les pertes sont toujours inférieures à celles de l'eau une fois l'équilibre atteint, ce qui est dû à une meilleure capacité du coulis à supporter les variations de température grâce à l'échange thermique par chaleur latente.

Les résultats de l'étude exergetique sur le réacteur montrent un avantage des fluides diphasiques sur les monophasiques lors de la formation de la phase solide. Bien que le mélange eau + CO_2 génère plus de pertes exergetiques, la rupture de surfusion apporte une meilleure stabilité au système en augmentant le gain exergetique. Il est cependant nécessaire de vérifier si ces résultats se confirment lors de la dissociation des hydrates au sein de l'échangeur de chaleur. Ainsi, les résultats de l'étude exergetique sur l'échangeur sont présentés dans la partie suivante.

IV.3.2.2 Etude exergétique de l'échangeur

Cette partie présente les résultats de l'étude exergétique réalisée sur l'échangeur de chaleur pour un fluide monophasique et diphasique.

IV.3.2.2.1 Evaluation de l'entropie générée pour un fluide monophasique

La Figure 106 montre l'évolution des différents termes contributifs de l'Eq.(125) pour un essai réalisé avec une température de groupe chaud de 20 °C et une température de groupe froid de -3 °C.

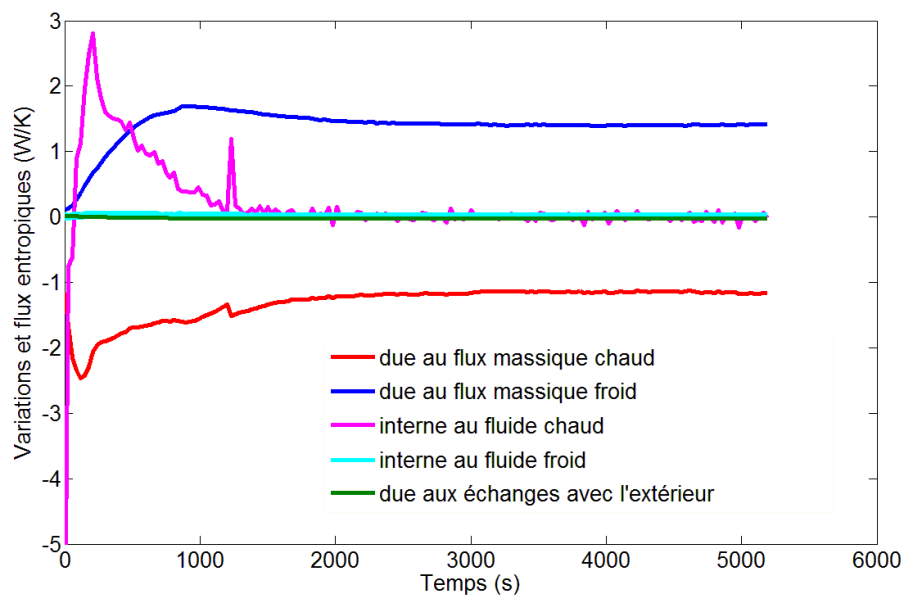


Figure 106: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée pour de l'eau

Après les premières secondes de mise en route de l'échangeur (voir explication du protocole au paragraphe IV.2.2.1.1.4), le terme de variation d'entropie interne devient beaucoup plus important pour le fluide chaud (magenta) que pour le fluide froid (cyan) durant les premières minutes de l'essai. Ceci s'explique par une grande différence de volume entre le fluide chaud contenu dans la cuve (4 l) et celui du fluide froid circulant dans le serpentin (300 ml). Lors de la mise en route de l'échangeur, moment où le gradient thermique est le plus important dans le système, la variation d'entropie interne est par conséquent la plus importante. Elle tend par la suite vers une valeur nulle aussi bien pour le fluide froid que le fluide chaud. Afin d'expliquer ce phénomène, il est important de comprendre que la variation d'entropie interne est calculée pour chacune des mailles de l'échangeur (Eq. (123) et (124)) à partir d'une différence de température entre l'entrée et la sortie de chaque maille, puis sommée spatialement afin d'obtenir la variation d'entropie interne globale des fluides chaud et froid. Ainsi, lors d'un

essai, pour une même maille du système, le gradient thermique ne fait que décroître à chaque pas de temps jusqu'à devenir nulle puisque le système atteint un équilibre thermodynamique, donc la dérivée par rapport au temps de la variation d'entropie interne s'annule également.

L'évolution de la variation des flux entropiques est différente de celle de la variation d'entropie interne. Lorsque l'échangeur est mis en route, elle varie positivement pour le fluide froid et négativement pour le fluide chaud jusqu'à atteindre une valeur constante différente pour chacun des fluides. En effet, contrairement à la variation d'entropie interne, celle des flux entropiques n'est pas calculée pour chaque maille, mais à partir d'une différence de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur. Ainsi, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, puisque les groupes chaud et froid fonctionnent en continu, il existe un gradient thermique constant entre l'entrée et la sortie de l'échangeur responsable de la variation des flux entropiques. Le fluide froid subit une élévation de sa température durant le processus de réchauffement d'où une variation d'entropie positive. A l'inverse le fluide chaud subit un refroidissement en circulant dans l'échangeur d'où une variation d'entropie négative. Le système étant isolé, les pertes thermiques vers l'extérieur sont faibles, d'où une variation d'entropie quasi-nulle.

En sommant ces différentes contributions, il est possible d'obtenir l'entropie totale générée par l'échangeur lors de son fonctionnement et par conséquent les pertes exergetiques comme montré sur la Figure 107 :

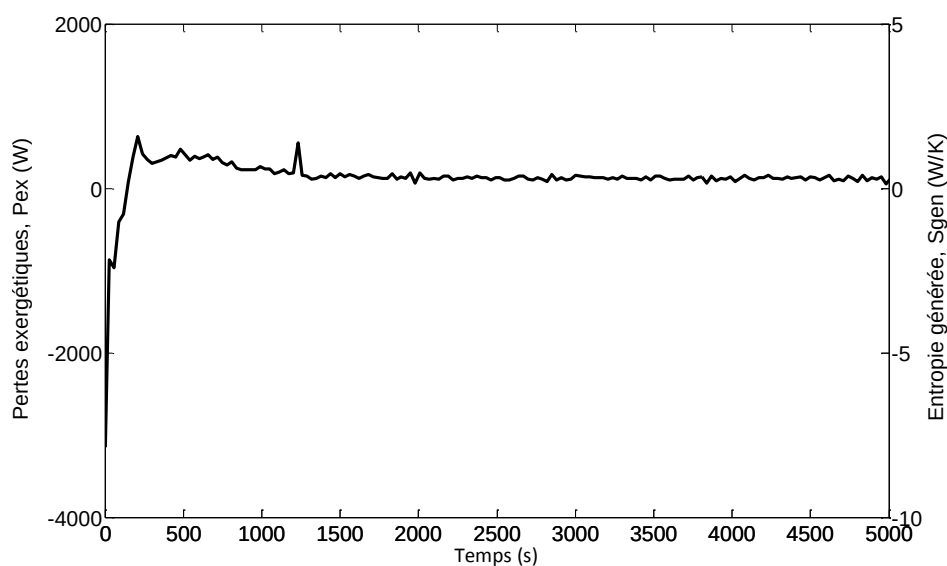


Figure 107: Pertes exergetiques pour de l'eau $T_{GC} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{GF} = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$

Lors du processus de réchauffement, les pertes exergétiques sont tout d'abord négatives (due à l'inertie initiale de l'échangeur, cf. IV.2.2.3.1), puis elles augmentent et enfin diminuent jusqu'à devenir quasi-nulles une fois l'équilibre atteint. En effet, lors de la mise en route de l'échangeur le gradient thermique entre le fluide froid et le fluide chaud augmente rapidement, ce qui entraîne de fortes pertes exergétiques. Cependant lorsque le fluide froid commence à s'élever en température, le gradient thermique diminue entraînant également une diminution des pertes. Comme montré sur la Figure 106, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la variation d'entropie interne tend vers une valeur nulle. L'entropie due aux pertes vers l'environnement est également quasi-nulle et la variation d'entropie due aux flux thermiques s'annule par compensation entre les fluides froid et chaud. C'est pourquoi les pertes exergétiques deviennent quasi-nulles lorsque l'équilibre est atteint.

Il est alors intéressant de connaître l'impact de la température du groupe chaud sur la génération des pertes exergétiques dans le système. La Figure 108 représente ainsi l'évolution des pertes pour trois différentes températures de groupe chaud, 20, 25 et 30 °C :

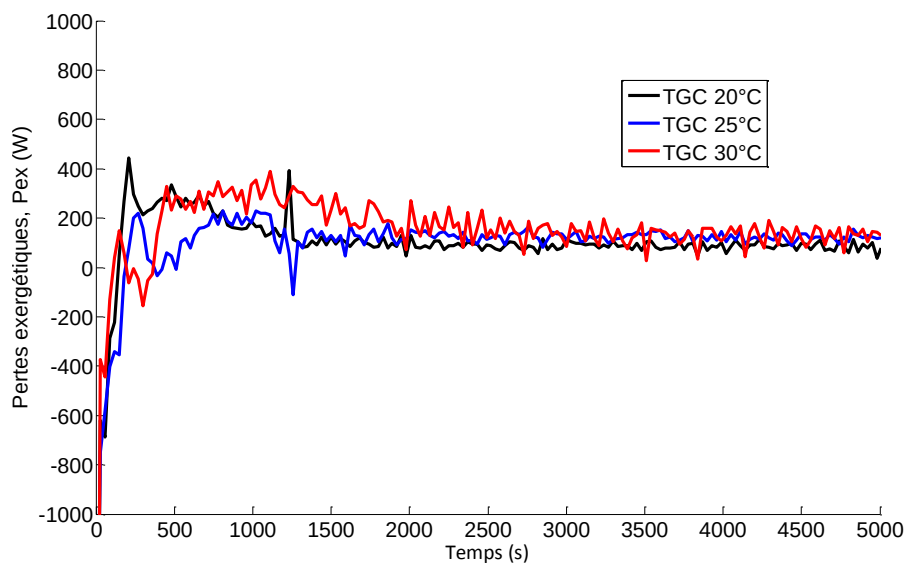


Figure 108: Evolution des pertes exergétiques pour de l'eau avec trois différentes T_{GC}

L'évolution des pertes exergétiques du système pour différentes températures de groupe chaud ne présente pas de variations significatives entre les différents essais. Les pertes atteignent un maximum quasi identique avant de diminuer puis de se stabiliser lorsque le système atteint l'équilibre. La seule différence notable entre ces différents tracés provient du temps nécessaire avant que les pertes ne commencent à diminuer. En effet, il faut noter que

plus la température du groupe chaud est élevée, plus le système nécessite de temps pour s'équilibrer. Pour un essai à 20 °C, les pertes se stabilisent au bout de 1000 s, alors qu'elles mettent plus de 2000 s avant de se stabiliser pour un essai à 30 °C. Néanmoins, le fait d'obtenir des pertes exergetiques quasi identiques pour chacun des trois essais réalisés peut laisser à penser que les différentes composantes de l'entropie générée sont identiques dans chaque cas. Afin de s'en assurer, il est possible de tracer l'évolution de ces différentes composantes pour chaque essai.

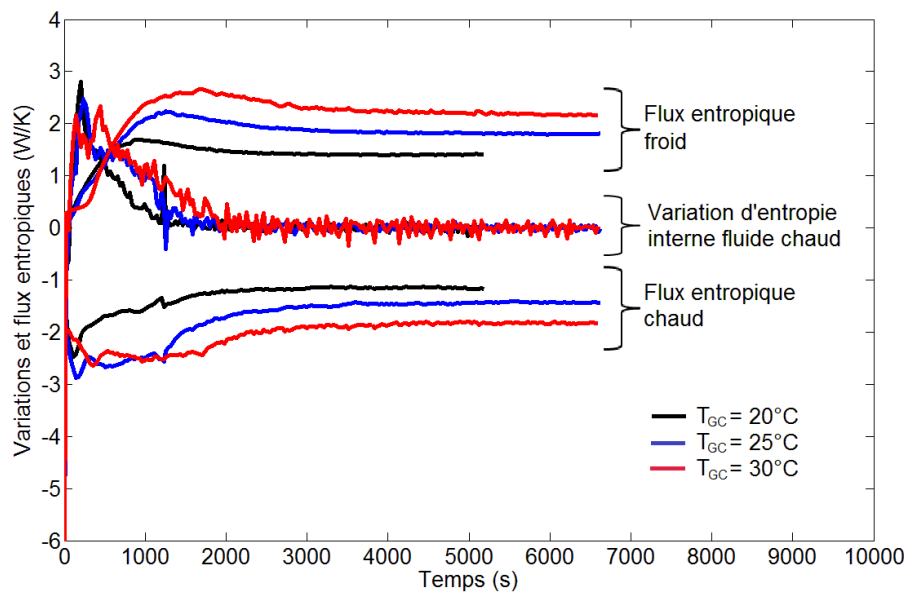


Figure 109: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée pour plusieurs T_{GC} sur de l'eau

Sur la Figure 109, la variation d'entropie interne du fluide froid et celle due aux échanges de chaleur avec l'extérieur n'ont pas été représentées car elles sont quasiment nulles. En revanche concernant les contributions non nulles, la variation d'entropie interne du fluide chaud et celle due aux flux entropiques pour les fluides chaud et froid ont été tracées. Pour les trois différentes températures, la variation d'entropie interne du fluide chaud est quasiment identique. En revanche, plus la température du groupe chaud est importante, plus la variation des flux entropiques s'écarte de zéro pour les fluides chaud et froid. Cependant étant de signe contraire (le fluide froid se réchauffe et le fluide chaud se refroidit), leur somme est nulle. Ainsi, l'exergie résultante de ces contributions est nulle puisque tous les termes se compensent. Ces premiers résultats sur l'eau montrent comment évolue les différentes contributions de l'entropie générée par le système « échangeur » ainsi que la faible influence que possède la température du groupe chaud sur les pertes exergetiques du système. Il est

ensuite intéressant d'observer comment l'entropie évolue avec un écoulement diphasique au sein de l'échangeur.

IV.3.2.2.2 Résultats de l'étude exergetique sur la dissociation des coulis d'hydrates

Afin d'évaluer l'impact des coulis d'hydrates sur la génération d'entropie dans l'échangeur, il est utile de représenter les différentes contributions de l'entropie générée. Le tracé ci-dessous a été réalisé pour des coulis d'hydrates avec une fraction solide de 12 % et une température de groupe chaud de 20 °C. La pression peut également avoir un impact sur les pertes exergetiques, cependant ce paramètre ne sera pas encore pris en compte à ce stade de l'étude.

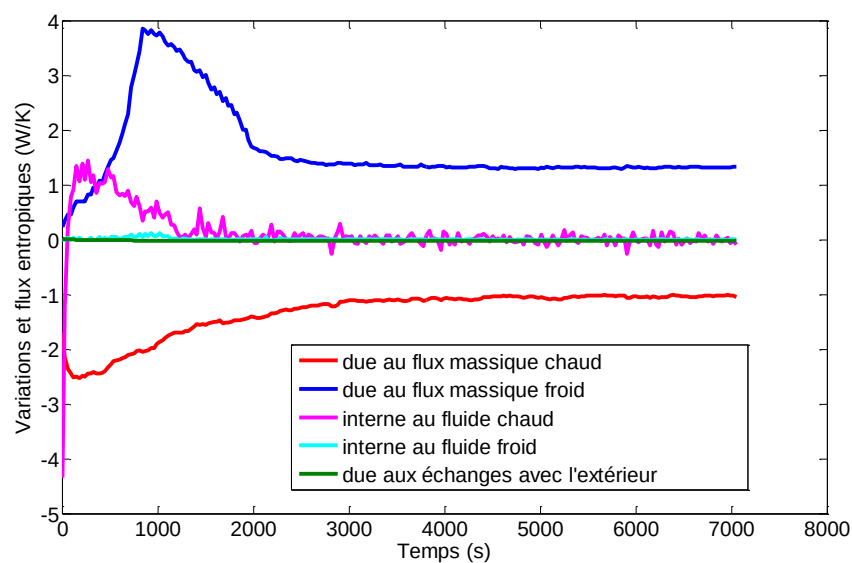


Figure 110: Différentes contributions de l'entropie générée pour un coulis d'hydrates

Les contributions de l'entropie générée par l'échangeur de chaleur avec la circulation d'un fluide diphasique ont été tracées. La tendance générale des courbes reste proche de celles obtenues pour l'eau. La variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur reste quasiment nulle pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment. La variation de l'entropie interne présente toujours un important écart entre fluide froid et fluide chaud bien que la variation de l'entropie du fluide chaud semble inférieure à celle obtenue dans le cas de l'eau. La plus grande différence provient de la variation des flux entropiques. En effet, lors de la mise en route de l'échangeur, une importante variation d'entropie apparaît (positivement) pour le fluide froid. Comme montré lors de l'étude énergétique, la présence d'hydrates dans le système retarde l'élévation de température (Figure 97), permettant ainsi de maintenir un gradient thermique plus important entre l'entrée et la sortie de l'échangeur pendant un temps

plus long. Cette importante différence de température explique la génération d'entropie durant les premières minutes de l'essai. Par la suite, les hydrates se dissocient, le gradient thermique diminue donc et la variation d'entropie devient similaire à celle obtenue dans l'essai sur l'eau. Cependant, la variation du flux entropique du fluide chaud présente des valeurs négatives importantes, tout comme dans le cas de l'eau.

En sommant ces différentes contributions et en multipliant l'entropie totale générée par une température de référence (ambiante de l'essai), les pertes exergetiques peuvent alors être obtenues comme montré sur la Figure 111 :

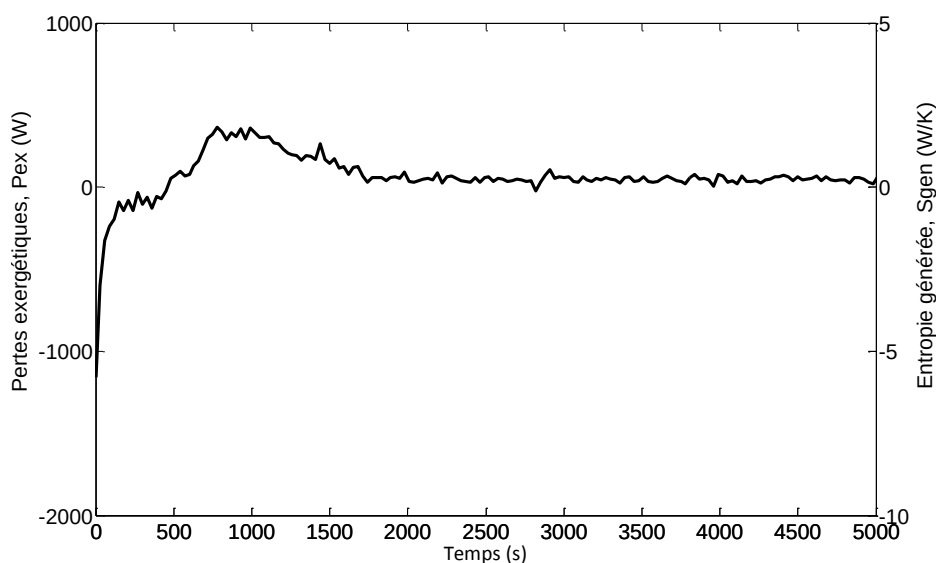


Figure 111: Pertes exergetiques pour un coulis à 12% avec $T_{GC} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_{GF} = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sur la Figure 111, l'évolution des pertes exergetiques peut être observée et la principale observation consiste en une augmentation des pertes exergetiques (initialement négatives) lors de la mise en régime de l'échangeur à cause de l'augmentation du gradient thermique. Puis elles se stabilisent pendant une courte période (500 s) avant d'augmenter de nouveau, lorsque les hydrates se sont dissociés en sortie d'échangeur. Une fois que les températures se stabilisent, le gradient thermique diminue ainsi les pertes exergetiques deviennent quasi-constantes comme dans le cas de l'eau. La présence d'hydrate semble ainsi avoir un effet retardant sur la génération d'entropie. De plus, une fois le système à l'équilibre, les différentes composantes de l'entropie sont soit nulles, soit se compensent entre elles d'où une entropie totale générée quasi-nulle.

Compte tenu des résultats observés sur les hydrates, il est intéressant d'observer l'influence de certains paramètres comme la température du groupe chaud et également le taux de fraction solide présent dans le coulis sur l'évolution des pertes exergétiques. Ainsi, la Figure 112 représente l'évolution des pertes exergétiques pour des coulis d'hydrates avec une fraction solide d'environ 12% pour différentes températures de groupe chaud.

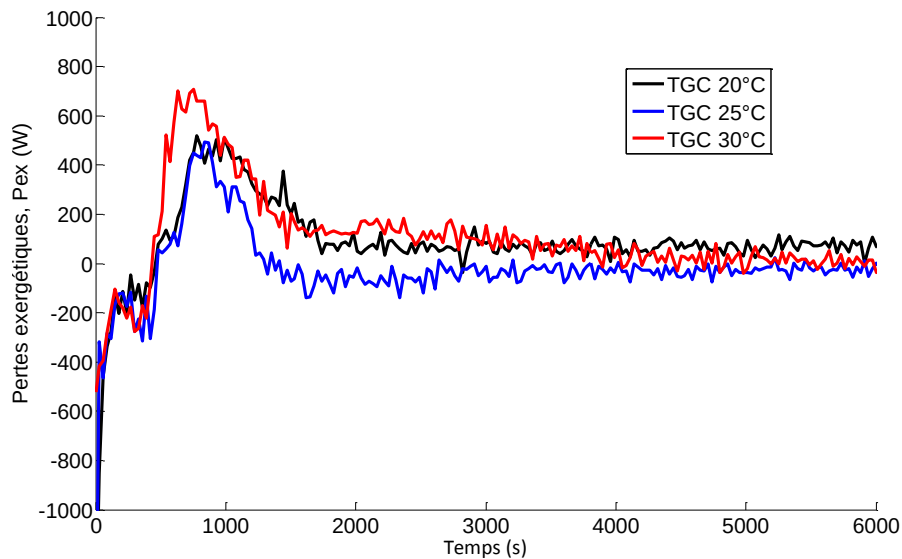


Figure 112: Pertes exergétiques pour des coulis d'hydrates à 12% et plusieurs T_{GC}

La température de groupe chaud ne semble pas avoir un impact clair sur les pertes exergétiques du système. En effet, durant la dissociation des hydrates, les pertes exergétiques générées semblent suivre une même tendance indépendamment de la température du groupe chaud pour atteindre un équilibre proche de zéro. L'effet retardant dû à la présence d'hydrates mentionné dans l'interprétation de la Figure 111 se retrouve sur chaque essai réalisé. Le maximum de pertes exergétiques générées est néanmoins plus important pour l'essai à 30 °C (ce qui semble logique) bien qu'identique pour les deux autres essais. La température du groupe chaud comme dans le cas de l'eau ne semble pas à ce stade de l'étude être un paramètre ayant une forte influence sur les pertes exergétiques.

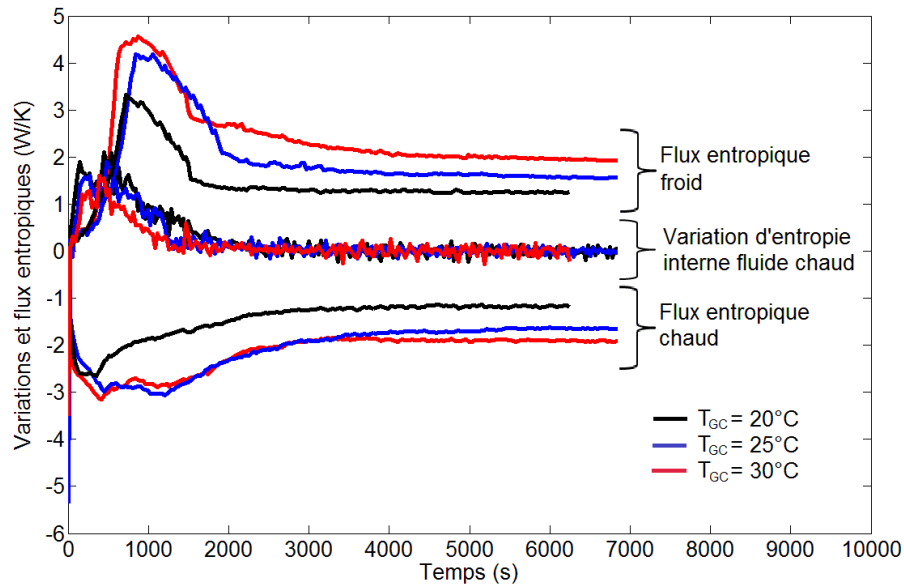


Figure 113: Evolution des contributions de l'entropie générée pour plusieurs T_{GC} sur des hydrates

Une visualisation des différents termes constitutifs de l'entropie générée peut aider à comprendre l'évolution de l'exergie pour plusieurs températures de groupe chaud comme montré sur la Figure 113. Les différentes contributions de l'entropie générée sont soit proches de zéro, soit se compensent l'une l'autre comme pour la variation des flux entropiques des fluides chaud et froid. Il est également important de noter qu'une température de groupe chaud plus importante entraîne une augmentation de la variation d'entropie des deux fluides. Ainsi, à fraction constante, la température de groupe chaud (dans la gamme étudiée) influence peu d'un point de vue exergetique la dissociation des hydrates.

L'étude de l'influence de la fraction solide sur la création de pertes exergetiques est également intéressante. La Figure 114 représente ainsi l'évolution des pertes exergetiques pour deux différentes fractions solides ainsi que la comparaison avec un fluide monophasique (l'eau) :

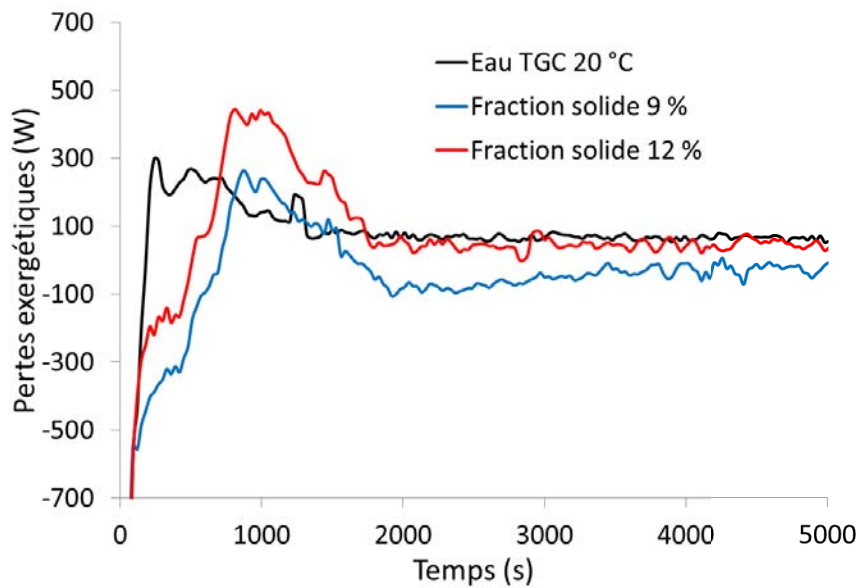


Figure 114: Influence de la fraction solide et comparaison avec de l'eau

Dans un premier temps, il est important de constater que la fraction solide influence les pertes exergétiques durant la phase de dissociation. En effet, le coulis à 12 % génère plus de pertes que celui à 9 %, ce qui s'explique par une plus grande quantité d'énergie échangée par chaleur latente. Une fois les hydrates dissociés, les pertes augmentent jusqu'à devenir équivalentes à celles générées par le fluide monophasique. Il est cependant intéressant de remarquer que l'eau liquide génère plus de pertes que les coulis au début du réchauffement. En effet, la présence d'hydrates dans le coulis stabilise le système durant les premières minutes de l'essai en échangeant de l'énergie par chaleur latente et retarde le réchauffement par chaleur sensible comme expliqué sur la Figure 97. La génération de pertes exergétiques ne s'en trouve pas diminuée pour le coulis, mais simplement retardée. Une fois tous les hydrates dissociés, les pertes exergétiques tendent vers une valeur quasi-constante proche de 0. Ainsi, la présence d'hydrates dans le système ne permet pas de diminuer sur toute la durée d'utilisation les pertes exergétiques générées par le réchauffement du fluide, mais simplement de retarder cette génération comme mentionné précédemment.

Afin d'avoir une meilleure interprétation à la fois d'un point de vue énergétique et exergétique de l'intérêt des coulis d'hydrates par rapport à un fluide monophasique pour le déstockage de l'énergie, la Figure 115 a été tracée. Elle représente les pertes exergétiques pour l'eau et un coulis à 12 % comme montré sur la Figure 114, mais également la restitution de la puissance stockée par le coulis de manière latente et sensible et l'eau de manière sensible.

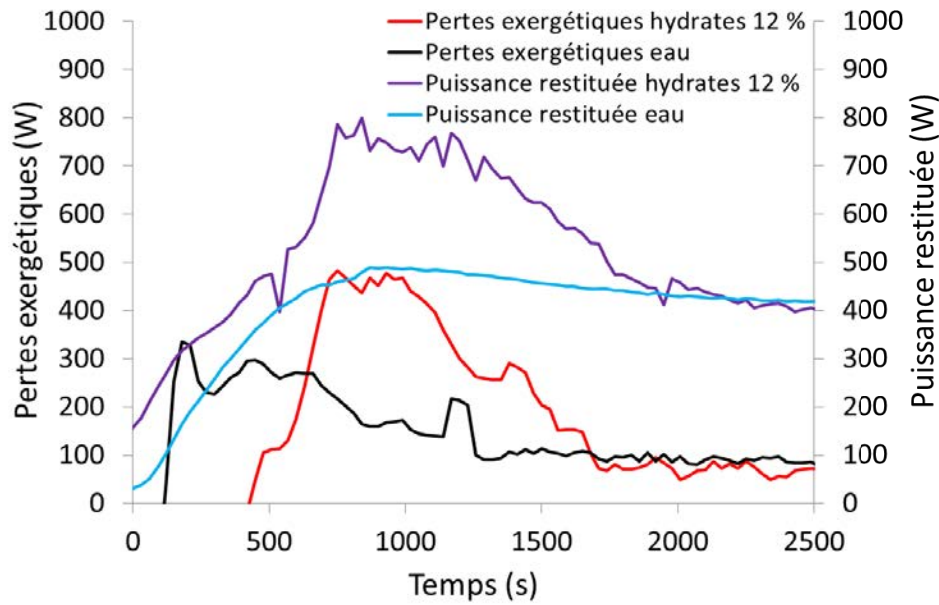


Figure 115 : Comparaison entre puissance délivrée et pertes exergetiques pour l'eau et un coulis à 12%

Comme montré sur la Figure 114, on constate un retard sur le maximum des pertes exergetiques dans le cas des hydrates par rapport au cas de l'eau. Les pertes exergetiques dues au coulis d'hydrates à 12 % (entre 450 W et 500 W pour le maximum en moyenne) sont légèrement supérieures à celles engendrées par l'eau (entre 400 W et 450 W pour le maximum). Cependant, concernant la restitution de la puissance stockée par les deux fluides, le coulis d'hydrates permet de restituer deux fois plus de puissance que le fluide monophasique.

Afin d'évaluer l'écart entre les pertes exergetiques de l'eau et du coulis à 12 % (en Joule), une intégrale des courbes a été calculée pour les 2100 premières secondes (jusqu'à ce que les pertes atteignent un palier quasi-constant) afin de déterminer l'évolution des pertes exergetiques cumulées au cours du temps. Cette évolution est présentée sur la Figure 116 :

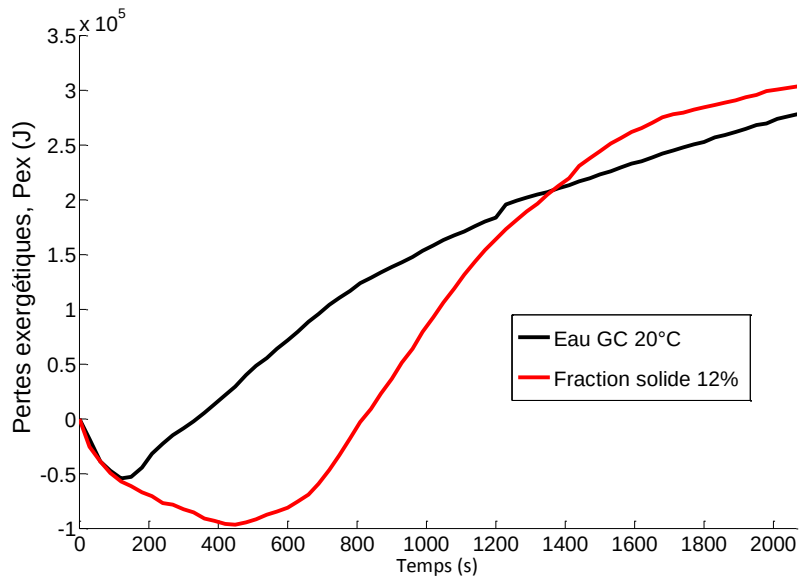


Figure 116 : Pertes exergétiques cumulées au cours du temps pour l'eau et un coulis à 12 %

Pendant les 1400 premières secondes, le coulis est avantageux d'un point de vue exergétique, les pertes sont bien plus faibles que celles de l'eau. De plus, durant les 600 premières secondes, l'échange d'énergie s'effectue principalement par chaleur latente d'où une stabilisation du système et un gain exergétique, jusqu'au moment où le réacteur ne parvient plus à fournir suffisamment d'hydrates au système dû à un appauvrissement de la fraction solide (entre 600 et 1400 s). L'échangeur dissocie alors la totalité des hydrates présents dans le serpentin et la fraction devient donc nulle en sortie d'échangeur (mais pas à l'entrée). A partir de ce moment, la chaleur sensible devient alors prédominante par rapport à la chaleur latente d'où la déstabilisation du système et l'augmentation des pertes exergétiques jusqu'au moment où la totalité des hydrates sont dissociés (1400 s). A partir de ce moment, il n'y a plus d'hydrates dans l'échangeur (ni à l'entrée, ni à la sortie) et les pertes exergétiques deviennent alors légèrement supérieures à celles de l'eau (entre 1400 et 2100 s). On peut rapprocher ce comportement du fluide eau-CO₂ sans hydrate dans l'échangeur de ce qui avait été observé dans le réacteur, l'écart défavorable étant probablement dû à la nature du fluide (c_p , dissolution du CO₂...). Finalement, au bout de 2100 s, le coulis a accumulé 300 kJ de pertes exergétiques contre 280 kJ pour l'eau. Les pertes sont donc légèrement plus importantes que celles de l'eau, mais ce désavantage lié à la fin du processus est compensé par la restitution d'énergie qui est bien supérieure dans le cas du coulis. On pourrait ainsi envisager dans le cas d'un échangeur régulièrement fourni en hydrate un comportement bien différent du point de vue exergétique, et ce à l'avantage du coulis.

IV.3.2.2.3 Comparaison énergie / exergie dans le cas de l'échangeur de chaleur

Comme montré précédemment, concernant le réacteur, la formation des hydrates est plus avantageuse que l'eau d'un point de vue énergétique, mais également d'un point de vue exergetique, ce qui justifie l'emploi d'un fluide diphasique par rapport à un monophasique pour le stockage énergétique. Cependant concernant l'échangeur de chaleur et la dissociation des hydrates, une plus grande efficacité énergétique du coulis par rapport à l'eau est montrée. L'étude exergetique a révélé une génération de pertes légèrement plus importante dans le cas du fluide diphasique. Ainsi, afin de vérifier si le coulis est plus efficace que l'eau durant le processus de dissociation, il est nécessaire de calculer et de comparer la puissance utile au cours du temps entre l'eau et le fluide diphasique.

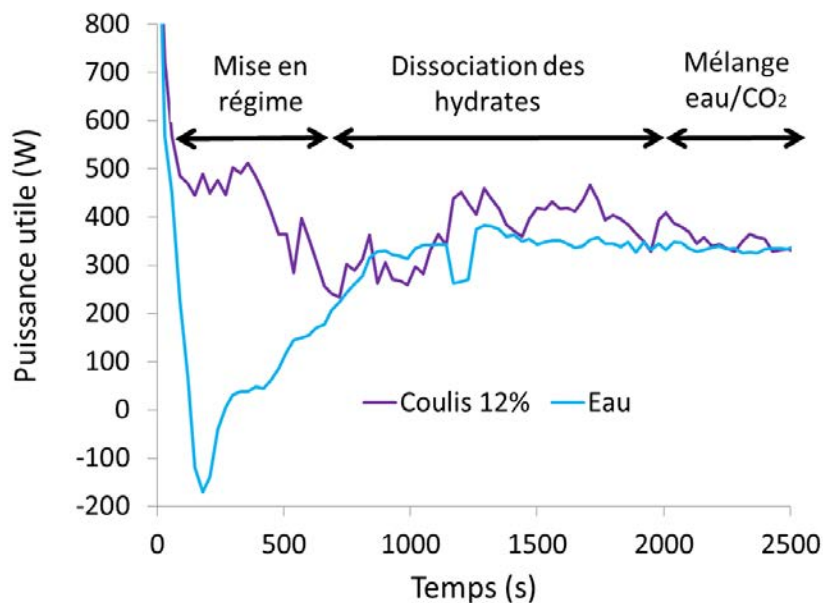


Figure 117: Puissance utile pour l'eau et le coulis à 12 %

La Figure 117 représente la comparaison de la puissance utile entre un fluide monophasique et un coulis d'hydrates à 12 % au cours du temps. La puissance utile a été déterminée en faisant la différence entre la puissance totale restituée par l'eau et le coulis avec les pertes exergetiques engendrées par ces deux fluides (courbes présentées sur la Figure 115). Durant les 600 premières secondes, l'eau présente une puissance très faible voire négative, ces valeurs sont dues à la mise en régime du système. Cependant entre 600 et 2000 s, durant la phase de dissociation des hydrates, la puissance utile dans le cas des hydrates est supérieure à celle de l'eau, en effet la puissance moyenne pour le coulis est de 321 W contre 278 W pour l'eau. Entre 2000 et 2500 s, une fois les hydrates dissociés, les valeurs de puissance deviennent presque équivalentes. Il est ainsi important de remarquer qu'en dépit de pertes

exergétiques légèrement supérieures à l'eau, le fluide diphasique présente une puissance utile plus importante que celle d'un fluide monophasique. Le coulis d'hydrates possède donc une efficacité énergétique globale (tenant compte des pertes exergétiques) plus importante que celle d'un fluide monophasique durant les processus de formation et de dissociation des hydrates.

IV.3.3 Conclusion sur l'approche exergetique

Finalement, il est possible de conclure que pour les coulis d'hydrates, les pertes exergetiques sont moins influencées par l'élévation en température du groupe chaud que par la fraction solide. Pendant l'étape de formation dans le réacteur, la présence des hydrates permet d'augmenter le gain exergetique et donc de diminuer la génération d'entropie du système. Cependant concernant la phase de dissociation dans l'échangeur, la fusion des hydrates ne permet pas de réduire les pertes exergetiques, mais ne les accentue pas non plus. Les échanges thermiques par chaleur latente présentent même l'avantage de retarder l'apparition des pertes exergetiques par rapport à un fluide monophasique. Finalement, l'utilisation des coulis d'hydrates est globalement positive d'un point de vue exergetique. Lors de cette étude, le réacteur et l'échangeur ont été étudiés de manière indépendante. Cependant, il pourrait être intéressant d'évaluer les pertes exergetiques pour l'ensemble du montage expérimental, en incluant les pertes dues aux écoulements, ainsi qu'en englobant le groupe frigorifique utilisé pour la formation des hydrates.

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce rapport de thèse ont permis l'étude et la caractérisation rhéologique, thermique, énergétique et exergetique des coulis d'hydrates de CO_2 afin d'évaluer leur intérêt en tant que fluide frigoporteur diphasique pour la réfrigération secondaire. Pour ce faire, une approche expérimentale a été mise en œuvre pour permettre la formation, la circulation et la dissociation des coulis d'hydrates. De plus, un ensemble de modèles semi-empiriques mais aussi prédictifs en régimes transitoires et permanents ont été développés.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sur la réfrigération primaire et secondaire ainsi que sur les fluides frigoporteurs a été réalisée afin de comprendre l'enjeu résultant de l'emploi de fluides primaires et la nécessité de réduire leur impact sur l'environnement. Plus précisément, l'étude a porté sur les coulis d'hydrates de CO_2 pour comprendre leur structure, leur mécanisme de cristallisation et, leur comportement thermodynamique.

Afin de caractériser les coulis d'hydrates, un montage expérimental a également été utilisé et amélioré. Il se compose d'un réacteur de formation, d'un échangeur de chaleur ainsi que d'une boucle de circulation. Différents éléments nécessaires à la caractérisation des hydrates sont présents sur la boucle, en particulier pour l'étude rhéologique et thermique.

Dans le but d'évaluer les propriétés thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates de CO_2 , une première étude rhéologique a été menée pour déterminer les viscosités des coulis d'hydrates. Afin de réaliser cette étude, la méthode du viscosimètre d'Ostwald a été utilisée et le modèle d'Herschel-Bulkley choisi comme référence. Les principaux résultats de l'étude ont montré que les coulis possèdent une viscosité qui augmente avec la fraction solide et un comportement de type rhéofluidifiant pour des fractions solides inférieures à 20 %vol. Les résultats ont également été comparés aux données de la littérature pour différents types de coulis et le comportement des hydrates de CO_2 a pu être rapproché de celui d'un autre coulis d'hydrates, en l'occurrence de méthane, formés dans un système réacteur-boucle similaire. Ainsi, l'homogénéisation du coulis dans le réacteur en amont de la boucle est un facteur améliorant l'écoulement du coulis dans la boucle. Cela signifie que la rhéologie du coulis ne dépend pas uniquement de la fraction solide et du cisaillement appliqué pendant l'écoulement

(caractère rhéofluidifiant), mais aussi du cisaillement appliqué avant circulation dans la boucle. L'étude du SDS a également pu mettre en avant les propriétés anti-agglomérantes de cet additif et sa capacité à diminuer la viscosité des coulis pour des fractions supérieures à 10 %. De plus, la présence de SDS améliore considérablement la stabilité du coulis d'hydrates au cours du temps.

La détermination de ces viscosités a par la suite été utilisée pour le calcul des nombres de Reynolds lors de l'étude thermique qui a consisté à évaluer les coefficients d'échange convectif des coulis d'hydrates de CO₂ en s'appuyant sur la méthode du tube chauffant. Après validation sur l'eau, deux hypothèses sur l'évolution de la fraction solide dans le tube ont été étudiées : fraction constante et variable. Les principaux résultats ont montré que les coulis possèdent un nombre de Reynolds de transition situé entre 1000 et 1500 et qu'un coulis à 11 % de fraction solide présente des coefficients d'échange 2,5 fois supérieurs à ceux de l'eau. Une corrélation a également été déterminée, basée sur l'hypothèse de fraction constante dans le tube chauffant afin d'évaluer l'évolution des nombres de Nusselt pour plusieurs taux de fractions solides.

La seconde partie de cette thèse s'est focalisée sur une étude énergétique et exergétique des principaux éléments du montage expérimental (réacteur et échangeur). L'étude énergétique a permis de développer un modèle capable de prédire l'évolution en température du système durant le refroidissement dans le réacteur, mais également le réchauffement dans l'échangeur de chaleur tout en prenant en considération la chaleur latente transférée par un fluide diphasique au cours du temps. Pour ce faire, un modèle nodal basé sur une discrétisation du système et une résolution implicite des équations de la chaleur a été réalisé. Ce modèle a permis d'évaluer dans le cas du réacteur les quantités d'énergie échangées et stockées, mais également les différentes pertes au niveau de parois du dispositif pilote. Différents types de rendements ont ainsi pu être déterminés et les principaux résultats ont mis en évidence l'amélioration à la fois de la capacité et de la cinétique de stockage des coulis d'hydrates par rapport à un fluide monophasique.

Une étude similaire a été réalisée sur l'échangeur de chaleur cette fois-ci dans le but de suivre l'évolution en température du coulis durant la phase de réchauffement et donc de dissociation des hydrates, mais également afin d'effectuer une étude paramétrique du système. Un échangeur à serpentin plongé dans une cuve remplie d'eau a été dimensionné puis réalisé afin d'y faire circuler le coulis. Les principaux résultats ont mis en avant l'importance de la

température de groupe chaud et de la fraction solide sur la capacité du coulis à restituer l'énergie. En effet, il a été montré que le stockage par chaleur sensible dépend fortement de la température de groupe chaud, alors que la chaleur latente dépend essentiellement du taux de fraction solide dans le coulis. De plus, il a été montré que la présence d'hydrate dans le système entraînait un échange d'énergie en 2 étapes, dans un premier temps par chaleur latente puis par chaleur sensible. Au final, par comparaison avec un fluide monophasique, la présence d'hydrates dans le coulis permet d'échanger plus de puissance sur une plus grande durée.

L'étude énergétique précédemment réalisée a ainsi pu mettre en avant l'efficacité de stockage et du déstockage de froid par coulis d'hydrates par rapport à l'eau. Cependant cette première étape n'apporte pas d'information sur les irréversibilités créées et donc l'entropie générée pendant la formation et la dissociation des coulis d'hydrates. Afin d'obtenir ces informations, une étude exergetique a été réalisée sur le réacteur et l'échangeur de chaleur afin d'évaluer les pertes exergetiques engendrées par ces éléments. Concernant le réacteur de formation, les premiers résultats ont montré que la formation des hydrates par chaleur latente stabilise le système réduisant par conséquent la génération d'entropie. De plus, au sein de l'échangeur il a été montré que la présence d'hydrates ralentit la cinétique de réchauffement permettant également de stabiliser le système en retardant la génération de pertes exergetiques.

Pour conclure, les études précédemment réalisées sur l'évaluation des propriétés thermohydrauliques et la modélisation énergétique et exergetique du système ont montré un intérêt majeur des fluides diphasiques et en particulier des coulis d'hydrates de CO_2 pour le stockage énergétique. Ceci justifie leur emploi en tant que fluide caloporteur dans les systèmes de réfrigération secondaire.

Cependant, en perspective du travail réalisé, afin d'optimiser le fonctionnement du système, il reste encore à développer un code intégrant les cinétiques de formation et de dissociation des hydrates et permettant à partir de conditions d'entrée en pression et température d'évaluer le suivi en température et les énergies échangées dans l'ensemble du montage expérimental. L'objectif est de modéliser un fonctionnement en continu du système intégrant simultanément l'étape de formation des hydrates (dans un réacteur) et celle de dissociation (dans un échangeur). Cependant, afin d'assurer ce fonctionnement en continu, il reste à développer un procédé capable de former et de restituer les hydrates de manière contrôlée et de récupérer le gaz lors de la dissociation des hydrates afin de le réinjecter dans le réacteur de formation. Il pourrait également être intéressant de prendre en compte l'impact de la pression sur les

performances du système mais également d'étudier les coulis d'hydrates pour une plus grande gamme de fraction (supérieure à 20 %) et de vitesse d'écoulement.

Valorisation

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

Jerbi S, Delahaye A, Oignet J, Fournaison L and Haberschill P. 2013, *Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop*, International Journal of Refrigeration. 36(4): 1294–1301.

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

J.Oignet, H.M.Hoang, A.Delahaye, L.Fournaison, P.Haberschill. *Thermal study of a secondary refrigeration loop by hydrate slurry*. Applied thermal engineering.

J.Oignet, H.M.Hoang, A.Delahaye, Z.Youssef, L.Fournaison, P.Haberschill. *Rheological study of CO₂-SDS hydrate slurry in a secondary refrigeration loop with a stirred tank*. International Journal of Refrigeration. (To be submitted)

- *Articles prévus pour des journaux à comité de lecture*

J.Oignet, T. Dufour, H.M.Hoang, A.Delahaye, L.Fournaison. *Exergy study of a secondary refrigeration system with CO₂ hydrate slurry*. Applied thermal engineering.

J.Oignet, T. Dufour, H.M.Hoang, A.Delahaye, L.Fournaison. *Energy study of CO₂ hydrate slurry dissociation in a heat exchanger for secondary refrigeration process*. Energy and management.

- *Articles de journaux techniques*

L. Fournaison, J. Oignet, A. Delahaye, H.M.Hoang, P.Haberschill. *Etude thermique d'une boucle de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates*. Revue générale du froid, Juin 2014, 49-54.

- **Conférences**

- *Présentation orale*

J. Oignet, A. Delahaye, T. Dufour, P. Clain, L. Fournaison. *Energy study of CO₂ hydrate slurries formation in a tank reactor.* International congress of refrigeration (ICR 2015), Yokohama, Japan, Aug 16-22.

- *Présentation sous forme de poster*

S. Jerbi, J. Oignet, P. Clain, A. Delahaye, L. Fournaison. *Etude des transferts thermiques d'un coulis d'hydrates de CO₂ dans une boucle pilote de réfrigération secondaire.* Société française de thermique (SFT 2013), Gérardmer, France, 28-31 mai.

J. Oignet, P. Clain, S. Jerbi, A. Delahaye, L. Fournaison et P. Haberschill. *Etude rhéologique et thermique d'une boucle de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates.* Société française de génie des procédés (SFGP 2013), Lyon, France, 8-10 octobre.

P. Clain, J. Oignet, A. Delahaye, L. Fournaison, *Experimental and thermodynamic of a cold storage hydrate slurry process,* Société française de génie des procédés (SFGP 2013), Lyon, France, 8-10 octobre.

J. Oignet, H.M. Hoang, A. Delahaye, L. Fournaison, P. Haberschill. *Etude des transferts thermiques des coulis d'hydrates de CO₂ au sein d'une boucle de réfrigération secondaire.* Société française de thermique (SFT 2014), Lyon, France, 3-6 juin.

J. Oignet, H.M. Hoang, A. Delahaye, L. Fournaison, P. Haberschill, D. Dalmazzone. *Rheological and thermal study of a secondary refrigeration loop by CO₂ hydrate slurry.* International conference on gas hydrates (ICGH 2014), Beijing, China, July-Aug 28-1st.

A. Delahaye, Z. Youssef, H.M. Hoang, J. Oignet, L. Fournaison, J.P. Torré, C. Dicharry. *Improvement of CO₂ hydrate formation and flow using chemical additives in a slurry loop and a stirred reactor: applications to refrigeration and capture.* International conference on gas hydrates (ICGH 2014), Beijing, China, July-Aug 28-1st.

H.M. Hoang, A. Delahaye, L. Fournaison, J. Oignet, C. De Romémont, M. Pons. *Thermodynamic modelling of formation / dissociation cycles of two-phase slurries in*

secondary refrigeration system. International congress of refrigeration (ICR 2015), Yokohama, Japan, Aug 16-22.

- *Articles de congrès en cours d'écriture*

T. Dufour, J. Oignet, H.M. Hoang, D. Leducq, A. Delahaye, L. Fournaison, M. Pons.
Dynamic modelling of secondary refrigeration loop with CO₂ hydrate slurry. Energy science technology (EST 2016), Karlsruhe, Germany, May 20-22.

T. Dufour, J. Oignet, H.M. Hoang, D. Leducq, A. Delahaye, L. Fournaison, M. Pons.
Impact of pressure on the dynamic behavior of CO₂ hydrate slurry during storage process. Energy science technology (EST 2016), Karlsruhe, Germany, May 20-22.

Bibliographie

- Abbassi IE, Castaing-Lasvignottes J, Bédécarrats J-P, Dumas J-P and Mimet A. 2010, Energetic performances of a refrigerating loop using ice slurry, *Applied Thermal Engineering*. 30(8–9): 962-969.
- Albanakis C, Yakinthos K, Kritikos K, Missirlis D, Goulas A and Storm P. 2009, The effect of heat transfer on the pressure drop through a heat exchanger for aero engine applications, *Applied Thermal Engineering*. 29(4): 634-644.
- Álvarez JD, Yebra LJ and Berenguel M. 2007, Repetitive control of tubular heat exchangers, *Journal of Process Control*. 17(9): 689-701.
- Anderson GK. 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 and Gudmundsson JS (1999). Flow experiments on concentrated hydrate slurries. 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition: 'Production Operations and Engineering - General', Houston, TX, USA.
- Andersson V and Gudmundsson JS. 2000, Flow properties of hydrate-in-water slurries, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 912: 322-329.
- Anklam MR, York JD, Helmerich L and Firoozabadi A. 2008, Effects of Antiagglomerants on the Interactions Between Hydrate Particles, *AIChE Journal*. 54: 565-574.
- Arsenyeva OP, Tovazhnyanskyy LL, Kapustenko PO and Demirskiy OV. 2014, Generalised semi-empirical correlation for heat transfer in channels of plate heat exchanger, *Applied Thermal Engineering*. 70(2): 1208-1215.
- Austvik T and Bjorn M (1992). The transportability of hydrates in pipes. Multiphase transportation III, Roros.
- Ayel V, Lottin O and 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): 95-107.
- Badea A. 2005, *Bazele transferului de caldura si masa*, Editura Academiei Române, Bucuresti.
- Bédécarrats J-P, David T and Castaing-Lasvignottes J. 2010, Ice slurry production using supercooling phenomenon, *International Journal of Refrigeration*. 33(1): 196-204.
- Bejan A. 2002, Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture, *International Journal of Energy Research*. 26(7): 545-565.

- Bontemps A, Garrigue A, Goubier C, Huetz J, Marvillet C, Mercier P and Vidil R (1994). Echangeurs de chaleur-Dimensionnement thermique. T. d. l'ingénieur. Paris.
- Brahim T and Jemni A. 2015, Numerical investigation of roll heat pipe type for heat exchangers thermal management, *Applied Thermal Engineering*. 90: 638-647.
- Cadafalch J, Carbonell D, Consul R and Ruiz R. 2015, Modelling of storage tanks with immersed heat exchangers, *Solar Energy*. 112: 154-162.
- Camargo R, Palermo T, Sinquin A and Glenat P. 2000, Rheological characterization of hydrate suspensions in oil dominated systems, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 912: 906-916.
- Cameirao A, Fezoua A, Ouabbas Y and Herri JM (2011). Agglomeration of gaz hydrate in a water-in-oil emulsion: experimental and modeling studies. ICGH, Edimbourg.
- Cavalcanti F (2006). Caractérisation thermique de produits de l'état liquide à l'état solide
- Cecchinato L, Corradi M and Minetto S. 2012, Energy performance of supermarket refrigeration and air conditioning integrated systems working with natural refrigerants, *Applied Thermal Engineering*. 48: 378-391.
- Choquette F and Lacroix M. 1997, Modelling of heat storage by solid/liquid phase change with the first and second laws of thermodynamics, *Revue Generale de Thermique*. 36(10): 732-743.
- Chumpia A and Hooman K. 2015, Performance evaluation of tubular aluminum foam heat exchangers in single row arrays, *Applied Thermal Engineering*. 83: 121-130.
- Clain P, Delahaye A, Fournaison L, Jerbi S, Mayoufi N, Dalmazzone D and Fürst W (2011). Characterization of mixed CO₂-TBPB hydrate for refrigeration applications. 7th International Conference on Gas Hydrates Edinburgh.
- Clain P, Delahaye A, Fournaison L, Mayoufi N, Dalmazzone D and Fürst W. 2012, Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow, *Chemical Engineering Journal*. 193-194(0): 112-122.
- Claussen WF. 1951, A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates, *J. Chem. Phys.* 19: 1425-1426.
- Darbouret M, Cournil M and Herri JM. 2005, Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants, *International Journal of Refrigeration*. 28(5): 663-671.
- Davidson DW, El-Defrawy MK, Fuglem MO and Judge AS (1978). Natural gas hydrates in northern Canada. 3rd International Conference on Permafrost.
- De Gracia A, David D, Castell A, Cabeza LF and Virgone J. 2013, A correlation of the convective heat transfer coefficient between an air flow and a phase change material plate, *Applied Thermal Engineering*. 51(1-2): 1245-1254.

- Deaton WM and Frost EMJ. 1946, *Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines*. 101.
- Degiovanni A and Remy B. 2008, Thermal transient behaviour of a bi-layer material with a non-plane interface, *International Journal of Thermal Sciences*. 47(5): 546-551.
- Degiovanni A and Remy B (2013). Comment représenter globalement les transferts thermiques entre un fluide et un mur dans le cas non-isotherme, LEMTA - UMR 7563 Université de Lorraine.
- Delahaye A, Fournaison L, Jerbi S and Mayoufi N. 2011, Rheological Properties of CO₂ Hydrate Slurry Flow in the Presence of Additives, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50(13): 8344-8353.
- Delahaye A, Fournaison L, Marinhas S and Martinez MC. 2008, Rheological study of CO₂ hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration, *Chemical Engineering Science*. 63(13): 3551-3559.
- Domínguez A, Fernández A, González N, Iglesias E and Montenegro L. 1997, Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques, *Journal of chemical Education*. 74: 1227-1231.
- Eckert ERG, Goldstein RJ, Ibele WE, Patankar SV, Simon TW, Strykowski PJ, Tamma KK, Bar-Cohen A, Heberlein JVR, Hofeldt DL, Kuehn TH and Stelson KA. 1994, Heat transfer - a review of 1992 literature, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 37(9): 1285-1375.
- Eicker U and Vorschulze C. 2009, Potential of geothermal heat exchangers for office building climatisation, *Renewable Energy*. 34(4): 1126-1133.
- Englezos P. 1993, Clathrate hydrates, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 32(7): 1251-1274.
- Englezos P and Bishnoi PR. 1988, Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions, *AIChE Journal*. 34(10): 1718-1721.
- Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai PD and Bishnoi PR. 1987, Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane, *Chemical Engineering Science*. 42(11): 2659-2666.
- Esapour M, Hosseini MJ, Ranjbar AA, Pahamli Y and Bahrampoury R. 2016, Phase change in multi-tube heat exchangers, *Renewable Energy*. 85: 1017-1025.
- Ezan MA, Ereke A and Dincer I. 2011, Energy and exergy analyses of an ice-on-coil thermal energy storage system, *Energy*. 36(11): 6375-6386.
- Fernandez (2012). Séparation du CO₂ d'un mélange CO₂-CH₄ par cristallisation d'hydrates de gaz: Influence d'additifs et effet des conditions opératoires, Université de Pau et des pays de l'adour.

- Fidel-Dufour A, Gruy F and Herri J-M. 2006, Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing, *Chemical Engineering Science*. 61(2): 505-515.
- Fidel-Dufour A and Herri J-M (2002). Formation and transportation of methane hydrate slurries in a flow loop reactor : influence of a dispersant. International Conference on Multiphase Flow, Alba, Italy.
- Fournaison L, Delahaye A, Chatti I and Petitet JP. 2004, CO₂ hydrates in refrigeration processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43(20): 6521-6526.
- Fournaison L and Guilpart J. 2000, Frigoporteurs monophasiques ou diphasiques ?, *Revue générale du froid*. 1001: 21-24.
- Freund S and Kabelac S. 2010, Investigation of local heat transfer coefficients in plate heat exchangers with temperature oscillation IR thermography and CFD, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 53(19-20): 3764-3781.
- Fukushima S, Takao S, Ogoshi H, Ida H, Matsumoto S, Akiyama T and Otsuka T. 1999, Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate, *NKK Technical Report* 166: 65-70.
- Gaillard C, Monfort JP and Peytavy JL. 1999, Investigation of Methane Hydrate Formation in a Recirculating Flow Loop: Modeling of the Kinetics and Tests of Efficiency of Chemical Additives on Hydrate Inhibition, *Oil & Gas Science and Technology*. 54(3): 365-374.
- Gainville M, Siquin A and Darbouret M (2011). Hydrate slurry characterisation for laminar and turbulent flows in pipelines. *ICGH*. Edinburgh.
- Ganji H, Manteghian M, Sadaghiani zadeh K, Omidkhah MR and Rahimi Mofrad H. 2007, Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity, *Fuel*. 86(3): 434-441.
- Gao B, Bi Q, Nie Z and Wu J. 2015, Experimental study of effects of baffle helix angle on shell-side performance of shell-and-tube heat exchangers with discontinuous helical baffles, *Experimental Thermal and Fluid Science*. 68: 48-57.
- Garett D and Bacher A (1989). Process for obtaining purified water from wet sludges and slurries of solid materials. *Waste Management*. 9: X.
- Gayet P, Dicharry C, Marion G, Graciaa A, Lachaise J and Nesterov A. 2005, Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter, *Chemical Engineering Science*. 60(21): 5751-5758.
- Gicquel R (2009). Extrait de "Systèmes Energétique, tome 1" , presse de l'Ecole des Mines de Paris.
- Goldstein RJ, Ibele WE, Patankar SV, Simon TW, Kuehn TH, Strykowski PJ, Tamma KK, Heberlein JVR, Davidson JH, Bischof J, Kulacki FA, Kortshagen U, Garrick S,

- Srinivasan V, Ghosh K and Mittal R. 2010, Heat transfer-A review of 2005 literature, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 53(21-22): 4397-4447.
- Hammerschmidt EG. 1934, Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines, *Ind. Eng. Chem.* 26(8): 851-855.
- Han X, Wang S, Chen X and Liu F (2002). Surfactant accelerates gas hydrate formation. Fourth International conference on natural gas hydrates, Yokohama, Japan.
- Hashimoto S, Kawamura K, Ito H, Nobeoka M, Ohgaki K and Inoue Y (2011). Rheological study on tetra-n-butyl ammonium salt semi-clathrate hydrate slurries. 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, United Kingdom.
- Herri JM, Gruy F, Pic JS, Cournil M, Cingotti B and Siquin A. 1999, Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors, *Chemical Engineering Science*. 54(12): 1849-1858.
- Holder GD, Zetts SP and Pradhan N. 1988, Phase Behavior in systems containing Clathrate hydrates, *Reviews in Chemical Engineering*. 5(1-4): 1-70.
- Huang BJ and Tsuei JT. 1985, A method of analysis for heat pipe heat exchangers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 28(3): 553-562.
- Huang L, Noeres P, Petermann M and Doetsch C. 2010, Experimental study on heat capacity of paraffin/water phase change emulsion, *Energy Conversion and Management*. 51(6): 1264-1269.
- Hwang KS, Jang SP and Choi SUS. 2009, Flow and convective heat transfer characteristics of water-based Al₂O₃ nanofluids in fully developed laminar flow regime, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 52(1-2): 193-199.
- Illán F and Viedma A. 2009, Experimental study of ice slurry performance in a standard fan coil, *International Journal of Refrigeration*. 32(7): 1808-1814.
- Ionescu C, Haberschill P, Kiss I and Lallemand A. 2007, Local and global heat transfer coefficients of a stabilised ice slurry in laminar and transitional flows, *International Journal of Refrigeration*. 30(6): 970-977.
- Jeffrey JA and McMullan RK (1967). The Clathrate Hydrates. Progress in inorganic chemistry. New York, John Wiley & Sons, Inc. **8**: 43-108.
- Jegadheeswaran S and Pohekar SD. 2009, Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13(9): 2225-2244.
- Jegadheeswaran S, Pohekar SD and Kousksou T. 2010, Exergy based performance evaluation of latent heat thermal storage system: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14(9): 2580-2595.
- Jerbi S (2011). Performances énergétiques des coulis d'hydrates en boucle de réfrigération secondaire pilote. PhD Thesis Rapport de Thèse, ED MEGA – INSA Lyon.

- Jerbi S, Delahaye A, Fournaison L and Haberschill P (2009). Characterization of CO₂ Hydrate formation. IIR Phase Change Materials Conference, Karlsruhe, IIF.
- Jerbi S, Delahaye A, Fournaison L and Haberschill P. 2010, Characterization of CO₂ hydrate formation and dissociation kinetics in a flow loop, *International Journal of Refrigeration*. 33(8): 1625-1631.
- Jerbi S, Delahaye A, Oignet J, Fournaison L and Haberschill P. 2013, Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop, *International Journal of Refrigeration*. 36(4): 1294–1301.
- Kabeel AE and Abdelgaied M. 2015, Overall heat transfer coefficient and pressure drop in a typical tubular exchanger employing alumina nano-fluid as the tube side hot fluid, *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung*.
- Kang S-P, Lee H and Ryu B-J. 2001, Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide + nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran), *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 33(5): 513-521.
- Kelkar SK, Selim MS and Sloan ED. 1998, Hydrate Dissociation Rates in Pipelines, *Fluid Phase Equilibria*. 150-151: 371-382.
- Kelland MA. 2006, History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors, *Energy & Fuels*. 20(3): 825-847.
- Kelland MA, Svartaas TM, Ovsthus J and Namba T. 2000, A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 912(1): 281-293.
- Kelland MA, Svartås TM and Andersen LD. 2009, Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 64(1-4): 1-10.
- Kim YM and Favrat D. 2009, Energy and exergy analysis of a micro-compressed air energy storage and air cycle heating and cooling system, *Energy*. 35(1): 213-220.
- Koh CA. 2002, Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates, *Chemical Society Reviews*. 31(3): 157-167.
- Kong M, Zhu H, Liu S and Yuan H. 2008, Internal heat transfer characteristics of lamilloy configurations, *Chinese Journal of Aeronautics*. 21(1): 28-34.
- Kong MS, Yu K, Alvarado JL and Terrell W. 2015, Thermal performance of microencapsulated phase change material slurry in a coil heat exchanger, *Journal of Heat Transfer*. 137(7).
- Koroneos C and Kottas G. 2007, Energy consumption modeling analysis and environmental impact assessment of model house in Thessaloniki—Greece, *Building and Environment*. 42(1): 122-138.

- Kumano H, Hirata T and Kudoh T. 2011, Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (first report: Flow characteristics), *International Journal of Refrigeration*.(In press).
- Kumaresan V, Mohaideen Abdul Khader S, Karthikeyan S and Velraj R. 2013, Convective heat transfer characteristics of CNT nanofluids in a tubular heat exchanger of various lengths for energy efficient cooling/heating system, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 60: 413-421.
- Lallemand A (2007). Energie, exergie, economie, thermo-économie Journées internationales de Thermique, Albi.
- Leblay P, Henry JF, Caron D, Leducq D, Bontemps A and Fournaison L. 2013, IR thermography measurement of convective coefficients in a pipe with periodic excitation, *International Journal of Thermal Sciences*.
- Lederhos JP, Long JP, Sum A, Christiansen RL and Sloan ED. 1996, Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates, *Chemical Engineering Science*. 51(8): 1221-1229.
- Li G. 2015, Energy and exergy performance assessments for latent heat thermal energy storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 51: 926-954.
- Linga P, Kumar R and Englezos P. 2007, Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures, *Chemical Engineering Science*. 62(16): 4268-4276.
- Link DD, Ladner EP, Elsen HA and Taylor CE. 2003, Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates, *Fluid Phase Equilibria*. 211(1): 1-10.
- Lirio CFdS, Pessoa FLP and Uller AMC. 2012, Storage Capacity of Carbon Dioxide Hydrates in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Tetrahydrofuran (THF), *Chemical Engineering Science*.(0).
- Liu M, Li B and Yao R. 2010, A generic model of exergy assessment for the environmental impact of building lifecycle, *Energy and Buildings*. 42(9): 1482-1490.
- Lo C, Zhang JS, Couzis A, Somasundaran P and Lee JW. 2010, Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Cyclopentane Hydrates, *Journal of Physical Chemistry*. 114: 13385-13389.
- Ma ZW and Zhang P. 2013, Modeling the heat transfer characteristics of flow melting of phase change material slurries in the circular tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 64: 874-881.
- Ma ZW, Zhang P, Wang RZ, Furui S and Xi GN. 2010, Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 53(19-20): 3745-3757.
- Makogon TY, Larsen R, Knight CA and Sloan ED. 1997, Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: method and first results, *Journal of Crystal Growth*. 179(1-2): 258-262.

- Malek A and Verney S. 1991, Les fluides frigoporteurs et leur champ d'application, *Revue Générale du Froid*. 81(n°4): 21-25.
- Mameli M, Marengo M and Khandekar S. 2014, Local heat transfer measurement and thermo-fluid characterization of a pulsating heat pipe, *International Journal of Thermal Sciences*. 75: 140-152.
- Mao WL, Koh CA and Sloan ED. 2007, Clathrate hydrates under pressure, *Physics Today*. 60(10): 42-47.
- Marinhas S (2006). Caractérisation thermohydraulique de coulis d'hydrates de gaz en vue d'une application à la réfrigération secondaire, Université Paris 13 - Nord.
- Marinhas S, Delahaye A and Fournaison L. 2007, Solid fraction modelling for CO₂ and CO₂-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants, *International Journal of Refrigeration*. 30(5): 758-766.
- Marinhas S, Delahaye A, Fournaison L, Dalmazzone D, Furst W and Petitet JP. 2006, Modelling of the available latent heat of a CO₂ hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration, *Chemical Engineering and Processing*. 45(3): 184-192.
- Martinez MC, Dalmazzone, D., Furst, W., Delahaye, A., Fournaison, L. 2008, Thermodynamic properties of THF + CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications, *AIChE J*. 54: 1088-1095.
- Martínez MC, Delahaye A and Fournaison L (2008). Rheological Characterisation of CO₂ containing Hydrate Slurries for Refrigeration Applications. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA.
- Marum. 2009, http://www.marum.de/en/General_information_on_Gas_Hydrates.html.
- Maxwell JC. 1881, *A treatise on electricity and magnetism*, Clarendon Press, Oxford.
- Mayoufi N (2010). Caractérisation de coulis d'hydrates contenant du CO₂ appliqué à des systèmes frigorifiques, ENSTA.
- Mayoufi N, Dalmazzone D, Delahaye A, Clain P, Fournaison L and Fuerst W. 2011, Experimental Data on Phase Behavior of Simple Tetrabutylphosphonium Bromide (TBPB) and Mixed CO₂ + TBPB Semiclathrate Hydrates, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 56(6): 2987-2993.
- Mayoufi N, Dalmazzone D, Furst W, Delahaye A and Fournaison L. 2010, CO₂ Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 55(3): 1271-1275.
- Metzner AB and Reed JC. 1955, Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions, *AIChE Journal*. 1(4): 434-440.
- Midoux N. 1993, *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*.

- Momma K, Ikeda T, Nishikubo K, Takahashi N, Honma C, Takada M, Furukawa Y, Nagase T and Kudoh Y. 2011, New silica clathrate minerals that are isostructural with natural gas hydrates, *Nature communications*. 2: 196.
- Morgan JJ, Blackwell VR, Johnson DE, Spencer DF and North WJ. 1999, Hydrate formation from gaseous CO₂ and water, *Environmental Science & Technology*. 33(9): 1448-1452.
- Mota FAS, Ravagnani MASS and Carvalho EP. 2014, Optimal design of plate heat exchangers, *Applied Thermal Engineering*. 63(1): 33-39.
- Nakajima Y, Shiota H and Namie S. 2003, Observation of CO₂ hydrate formation in high pressured water, *Proceedings of the Thirteenth (2003) International Offshore and Polar Engineering Conference, Vol 1*. 317-320.
- Nilpueng K and Wongwises S. 2015, Experimental study of single-phase heat transfer and pressure drop inside a plate heat exchanger with a rough surface, *Experimental Thermal and Fluid Science*. 68: 268-275.
- Okutani K, Kuwabara Y and Mori YH. 2008, Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates, *Chemical Engineering Science*. 63(1): 183-194.
- Oyama H, Ebinuma T, Shimada W, Takeya S, Nagao J, Uchida T and Narita H (2002). Viscosity increase before nucleation of CO₂ gas hydrate. 4th Int. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, Japon.
- Parker A. 1942, Potable water from sea-water, *Nature*. 149: 184-186.
- Paula S, Sues W, Tuchtenhagen J and Blume A. 1995, Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study, *The Journal of Physical Chemistry*. 99(30): 11742-11751.
- Pauling L and Marsh RE. 1952, The Structure of Chlorine Hydrate, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 38: 112-118.
- Peng B-Z, Chen J, Sun C-Y, Dandekar A, Guo S-H, Liu B, Mu L, Yang L-Y, Li W-Z and Chen G-J. 2012, Flow characteristics and morphology of hydrate slurry formed from (natural gas+diesel oil/condensate oil+water) system containing anti-agglomerant, *Chemical Engineering Science*. 84(0): 333-344.
- Perrin A, Musa OM and Steed JW. 2013, The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors, *Chemical Society Reviews*. 42(5): 1996-2015.
- Petukhov BS. 1970, *Heat Transfer and Friction in Turbulent Pipe Flow with Variable Physical Properties*. 503-564.
- Peysson Y, Maurel P and Vilagines R (2003). Hydrate transportability in multiphase flow. International Conference on Multiphase: Extending the Boundaries of Flow Assurance.

- Pinder KL. 1964, Time dependant rheology of the tetrahydrofuran-hydrogen sulphide gas hydrate slurry, *Canadian journal of chemical engineering*. 42(3): 132-138.
- Pons M. 2012, Exergy analysis of solar collectors, from incident radiation to dissipation, *Renewable Energy*. 47: 194-202.
- Pons M, Hoang HM, Delahaye A and Fournaison L (2015). Thermodynamic analysis of secondary refrigeration loops: Effects of slurry type and flow conditions. ECOS, Pau, FRANCE.
- Razani A, Roberts T and Flake B. 2007, A thermodynamic model based on exergy flow for analysis and optimization of pulse tube refrigerators, *Cryogenics*. 47(3): 166-173.
- Ripmeester JA and Ratcliffe CI. 1998, The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates As Revealed by ^{129}Xe and ^{13}C NMR Spectroscopy: CO_2 as a Small-Cage Guest, *Energy & Fuels*. 12(2): 197-200.
- Roetzel W. 1989, Measurement of heat transfer coefficients in tubes by temperature oscillation analysis, *Chemical Engineering and Technology*. 12(6): 379-387.
- Salahuddin U, Bilal M and Ejaz H. 2015, A review of the advancements made in helical baffles used in shell and tube heat exchangers, *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 67: 104-108.
- Salehi H, Zeinali-Heris S, Esfandyari M and Koolivand M. 2013, Nero-fuzzy modeling of the convection heat transfer coefficient for the nanofluid, *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung*. 49(4): 575-583.
- Salimpour MR. 2009, Heat transfer coefficients of shell and coiled tube heat exchangers, *Experimental Thermal and Fluid Science*. 33(2): 203-207.
- Sanjay Y, Singh O and Prasad BN. 2007, Energy and exergy analysis of steam cooled reheat gas-steam combined cycle, *Applied Thermal Engineering*. 27(17-18): 2779-2790.
- Sarraf K, Launay S, El Achkar G and Tadrist L. 2015, Local vs global heat transfer and flow analysis of hydrocarbon complete condensation in plate heat exchanger based on infrared thermography, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 90: 878-893.
- Schlueter A and Thesseling F. 2009, Building information model based energy/exergy performance assessment in early design stages, *Automation in Construction*. 18: 153-163.
- Schott H. 2005, Krafft points and cloud points of polyoxyethylated nonionic surfactants part 1 krafft points in binary surfactant-water systems, *Tenside, Surfactants, Detergents*. 42(6): 356-367.
- Shah RK. 1975, Thermal entry lenght solutions for the circular tube and parallel plates, *Heat Mass Transfer Conference, Indian Inst. Technol Bombay*. 11-75.
- Sloan ED. 1998, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker Inc., New York.

- Sloan ED (2000). Hydrate- Plug Remediation. SPE Monograph Hydrate Engineering.
- Sloan ED and Koh CA. 2008, *Clathrate hydrates of natural gases*, Taylor & Francis CRC Press, New York.
- Song S, Dong L, Qu Z, Ren J and Xiong C. 2014, Microencapsulated capric–stearic acid with silica shell as a novel phase change material for thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering*. 70(1): 546-551.
- Song WJ, Xiao R, Dong KJ, He SH, Huang C and Feng ZP. 2009, Investigation on convective heat transfer of ttab clathrate hydrate slurry in a cylinder pipe with constant heat flux, *Kung Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/Journal of Engineering Thermophysics*. 30(9): 1502-1504.
- Stephan K. 1959, Wärmeübergang und Druckabfall bei nicht ausgebildeter Laminarströmung in Rohren und ebenen Spalten, *Chem.-Ing.-Tech*. 31: 773-778
- Sun Z-g, Wang R, Ma R, Guo K and Fan S. 2003, Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters, *Energy Conversion and Management*. 44(17): 2733-2742.
- Sun ZG, Fan SS, Shi L, Guo YK and Guo KH. 2001, Equilibrium Conditions Hydrate Dissociation for a Ternary Mixture of Methane, Ethane, and Propane in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol and Electrolytes, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 46(4): 927-929.
- Talaghat MR, Esmaeilzadeh F and Fathikaljahi J. 2009, Experimental and theoretical investigation of simple gas hydrate formation with or without presence of kinetic inhibitors in a flow mini-loop apparatus, *Fluid Phase Equilibria*. 279(1): 28-40.
- Taler D. 2015, Mathematical modeling and control of plate fin and tube heat exchangers, *Energy Conversion and Management*. 96: 452-462.
- Taylor CE, Link DD and English N. 2007, Methane hydrate research at NETL: Research to make methane production from hydrates a reality, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 56(1-3): 186-191.
- Templeton JD, Hassani F and Ghoreishi-Madiseh SA. 2016, Study of effective solar energy storage using a double pipe geothermal heat exchanger, *Renewable Energy*. 86: 173-181.
- Thomas DG. 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.
- Torío H, Angelotti A and Schmidt D. 2009, Exergy analysis of renewable energy-based climatisation systems for buildings: A critical view, *Energy and Buildings*. 41(3): 248-271.
- Torre J-P, Dicharry C, Ricaurte M, Daniel-David D and Broseta D. 2011, CO₂ capture by hydrate formation in quiescent conditions: In search of efficient kinetic additives, *Energy Procedia*. 4(0): 621-628.

- Torre J-P, Ricaurte M, Dicharry C and Broseta D. 2012, CO₂ enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: Hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions, *Chemical Engineering Science*. 82(0): 1-13.
- Torres-de María G, Abril J and Casp A. 2005, Coefficients d'échanges superficiels pour la réfrigération et la congélation d'aliments immergés dans un coulis de glace, *International Journal of Refrigeration*. 28(7): 1040-1047.
- Tréhu A, Holland M, Dickens GR, Torres ME, Collett TS, Goldberg D, Riedel M and Schultheiss P. 2006, Gas hydrates in marine sediments: Lessons from scientific ocean drilling, *Oceanography*. 19(4): 124-142.
- Verma P, Varun and Singal SK. 2008, Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12(4): 999-1031.
- Vysniauskas A and Bishnoi PR. 1983, A kinetic study of methane hydrate formation, *Chemical Engineering Science*. 38(7): 1061-1072.
- Vysniauskas A and Bishnoi PR. 1985, Kinetics of ethane hydrate formation, *Chemical Engineering Science*. 40(2): 299-303.
- Wang W, Fan S, Liang D and Yang X. 2008, Experimental study on flow characters of CH₃CCl₂F hydrate slurry, *International Journal of Refrigeration*. 31(3): 371-378.
- Wang X, Niu J, Li Y, Chen B, Zeng R, Song Q and Zhang Y. 2007, Flow and heat transfer behaviors of phase change material slurries in a horizontal circular tube, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 50(13-14): 2480-2491.
- Watanabe K, Imai S and Mori YH. 2005, Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate, *Chemical Engineering Science*. 60(17): 4846-4857.
- Waycuilis J, Sirajuddin H and Rensing P (2011). A novel approach to production of hydrate slurries at high process intensity and conceptual applications. *ICGH*. Edinburgh.
- Webb EB, Koh CA and Liberatore MW. 2013, Rheological properties of methane hydrate slurries formed from AOT + Water + Oil microemulsions, *Langmuir*. 29(35): 10997-11004.
- Webb EB, Koh CA and Liberatore MW. 2014, High pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-mineral oil emulsions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 53(17): 6998-7007.
- Webb EB, Rensing PJ, Koh CA, Sloan ED, Sum AK and Liberatore MW. 2012, High-pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-oil emulsions, *Energy and Fuels*. 26(6): 3504-3509.
- Wenji S, Rui X, Chong H, Shihui H, Kaijun D and Ziping F. 2009, Experimental investigation on TBAB clathrate hydrate slurry flows in a horizontal tube: Forced convective heat transfer behaviors, *International Journal of Refrigeration*. 32(7): 1801-1807.

- Xiao R, He S, Huang C, Feng Z and Fan S. 2007, Convective heat transfer of TBAB clathrate hydrate slurry flow in copper tube, *Huagong Xuebao/Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*. 58(9): 2205-2210.
- Xiao R, Wu S, Tang L, Huang C and Feng Z (2006). Experimental investigation of pressure-drop of clathrate hydrate slurry (CHS) flow of tetra butyl ammonium bromide (TBAB) in straight pipe. Proceedings of 10th International Conference on Thermal Energy Storage, New Jersey, USA.
- Xuan Y and Li Q. 2003, Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids, *Journal of Heat Transfer*. 125(1): 151-155.
- Yan KL, Sun CY, Chen J, Chen LT, Shen DJ, Liu B, Jia ML, Niu M, Lv YN, Li N, Song ZY, Niu SS and Chen GJ. 2014, Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus, *Chemical Engineering Science*. 106: 99-108.
- Yang D, Le LA, Martinez RJ, Currier RP, Spencer DF and Deppe G. 2008, Heat transfer during CO₂ hydrate formation in a continuous flow reactor, *Energy & Fuels*. 22(4): 2649-2659.
- Yoslim J and Englezos P (2008). The effect of surfactant on the morphology of methane/propane clathrate hydrate crystals. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada.
- Youssef Z, Delahaye A, Huang L, Trinquet F, Fournaison L, Pollerberg C and Doetsch C. 2013, State of the art on phase change material slurries, *Energy Conversion and Management*. 65(0): 120-132.
- Zalba B, Marín JM, Cabeza LF and Mehling H. 2003, Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*. 23(3): 251-283.
- Zeng R, Wang X, Chen B, Zhang Y, Niu J and Di H. 2009, Heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material slurry in laminar flow under constant heat flux, *Applied Energy*. 86(12): 2661-2670.
- Zhang JS, Lee S and Lee JW. 2007, Kinetics of methane hydrate formation from SDS solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46(19): 6353-6359.
- Zhang JS, Lo C, Somasundaran P and Lee JW. 2007, Competitive adsorption between SDS and carbonate on tetrahydrofuran hydrates, *Journal of Colloid and Interface Science*. 341(2): 286-288.
- Zhang JS, Lo C, Somasundaran P, Lu S, Couzis A and Lee JW. 2008, Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at THF Hydrate/Liquid Interface, *Journal of Physical Chemistry C*. 112(32): 12381-12385.
- Zhang P, Ma Z and Nie D. 2014, Experimental investigation of flow and heat transfer characteristics in the generation of clathrate hydrate slurry, *Heat Transfer Engineering*. 35(6-8): 693-702.

- Zhang P and Ma ZW. 2012, An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16(7): 5021-5058.
- Zhong Y and Rogers RE. 2000, Surfactant effects on gas hydrate formation, *Chemical Engineering Science*. 55(19): 4175-4187.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Structures des hydrates

Différents types de cavités

Il est possible de dénombrer cinq différents types de cavités allant de la simple association de pentagones à des associations plus complexes combinant, carrés, pentagones et hexagones Figure 118.

On rencontre ainsi :

- La cavité de type 5^{12} , ce qui signifie qu'elle est composée de douze faces pentagonales.
- La cavité de type $4^3 5^6 6^3$, est composée de trois faces carrées, six faces pentagonales et trois faces hexagonales.
- La cavité de type $5^{12} 6^2$, composée de douze faces pentagonales et deux hexagonales.
- La cavité de type $5^{12} 6^4$, composée de douze faces pentagonales et quatre hexagonales.
- La cavité de type $5^{12} 6^8$, composée de douze faces pentagonales et huit hexagonales.

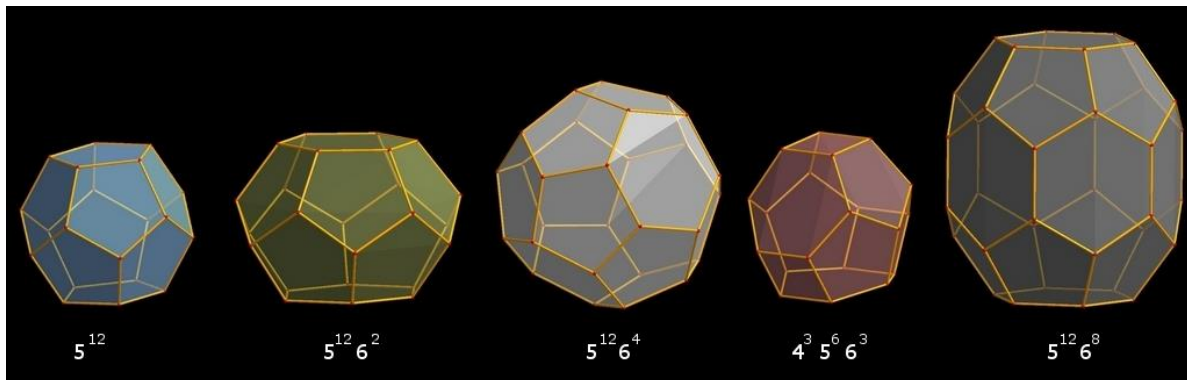


Figure 118: Représentation 3D des différents types de cavités. Illustrations réalisées par Andrzej Falenty

En associant ensuite ces différentes cavités entre elles, elles peuvent former trois différentes sortes de structures cristallines qui sont présentées dans la suite.

Structure cubique I

Elle est composée de deux cavités de types 5^{12} et de six cavités de type $5^{12}6^2$. Cette structure possède un paramètre de maille de 12 Å. Elle est constituée de 46 molécules d'eau et se forme principalement à partir de molécules de gaz comme le méthane, l'éthane ou encore le dioxyde de carbone dont les diamètres sont compris entre 4,2 et 6 Å.

Structure cubique II

La structure cubique II quant à elle est composée de seize cavités de types 5^{12} et de huit cavités de type $5^{12}6^4$. Elle possède un paramètre de maille de 17,3 Å. Elle est constituée de 136 molécules d'eau et se forme à partir de petites molécules de gaz possédant un diamètre inférieur à 4,2 Å comme l'argon ou le dioxygène.

Structure cubique H

Cette structure est quant à elle formée à partir de molécules de plus grandes tailles comme l'isopentane ou le néohexane possédant un diamètre compris entre 7 et 9 Å et possède un paramètre de maille de 12 Å. Elle est composée de trois sortes de cavités différentes. Trois de type 5^{12} , deux de types $4^35^66^3$ et une de type $5^{12}6^8$ et est constituée de 36 molécules d'eau.

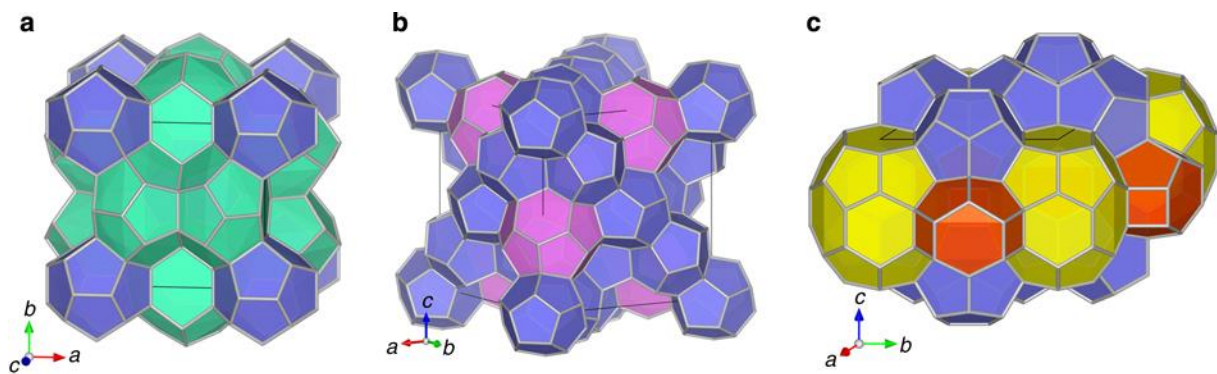


Figure 119: Représentation 3D des trois différents types de structures (Momma *et al.*, 2011)

Les schémas dénommés "a, b, c", représentent respectivement les structures de type cubique I, cubique II et hexagonal H.

ANNEXE 2 : Méthode numérique de détermination des coefficients d'échange

En parallèle de l'étude thermique sur les coefficients d'échange présentée dans cette thèse, une étude mathématique a été menée en se basant sur une méthodologie développée par (Degiovanni et al., 2013) et n'ayant pas besoin de s'appuyer sur des données expérimentales pour évaluer les coefficients d'échange. En effet, afin de mettre en perspective les coefficients d'échange mesurés à partir des résultats expérimentaux, les nombres de Nusselt correspondants ont été calculés puis comparés à ceux obtenus par le modèle mentionné précédemment. Cette méthode, à la base définie pour des fluides monophasiques permet, à l'aide d'une transformée de Laplace, de déterminer l'impédance globale du système et ainsi de transformer les coefficients d'échange thermique en une somme de produits de convolution où le Nusselt modélisé est calculé par une transformée de Laplace inverse. L'un des objectifs est de vérifier si cette méthode pourrait être adéquate pour modéliser les fluides diphasiques.

Présentation de la méthode

Soit un tube de section r_0 et de longueur x . Un flux constant est imposé sur la paroi de ce tube et le fluide se déplace à une vitesse $U(r)$. L'objectif est de déterminer le coefficient d'échange entre le fluide et les parois du tube. Le schéma ci-dessous représente le cas considéré.

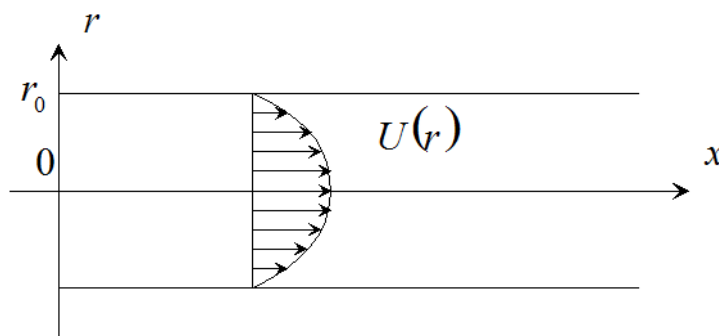


Figure 120: Représentation schématique de l'écoulement dans le tube

Il est tout d'abord nécessaire d'écrire l'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques régissant le problème décrit ci-dessus.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{U(r)}{a} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (114)$$

Avec a : la diffusivité thermique en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Puis, définir les conditions aux limites qui poseront les bornes de l'étude.

$$\begin{aligned} \text{en } x=0, \quad T &= 0 \\ \text{en } r=0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \\ \text{en } r=r_0, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial r} &= \varphi_0(x) \quad \text{ou} \quad T = T_0(x) \end{aligned} \quad (115)$$

Il est également nécessaire de définir le profil de vitesse du fluide.

$$\frac{U(r)}{U_m} = 2 \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (116)$$

En $r=0 \Rightarrow U(r) = 2U_m$ et en $r=r_0 \Rightarrow U(r) = 0$

A l'aide d'un changement de variable : $r^* = r/r_0$ et en remplaçant $U(r)$ par le profil de vitesse dans l'équation du profil de vitesse, il est possible d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{1}{r^*} \frac{\partial T}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^{*2}} = \frac{2U_m r_0^2}{a} [1 - r^{*2}] \frac{\partial T}{\partial x} \quad (117)$$

En appliquant une transformée de Laplace sur l'expression précédente, l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{1}{r^*} \frac{d\theta}{dr^*} + \frac{d^2 \theta}{dr^{*2}} = \frac{2U_m r_0^2}{a} p(1 - r^{*2}) \theta \quad (118)$$

On admettra que la solution de cette équation est de la forme suivante :

$$\theta = A \exp\left(-\frac{1}{2}ik\sqrt{p}r^{*2}\right) {}_1F_1\left[\left(-\frac{1}{4}ik\sqrt{p}\right), 1, ik\sqrt{p}r^{*2}\right] \quad (119)$$

Avec, $k^2 = \frac{2U_m r_0^2}{a}$

Par définition, il est possible d'écrire la relation entre l'impédance et la température de la manière suivante :

$$\theta(r_0) - \theta_m = Z(p)\phi(r_0) \quad (120)$$

Il est tout d'abord important de définir la température moyenne du fluide qui peut être écrite comme suit :

$$\theta_m = 4 \int_0^1 (1 - r^{*2}) r^* \theta dr^* \quad (121)$$

En combinant l'équation de la chaleur en Laplacien à l'équation précédente, l'expression suivante est obtenue :

$$\theta_m = \frac{4}{k^2 p} \int_0^1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial r^*} + r^* \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^{*2}} \right) dr^* \quad (122)$$

En intégrant cette équation, elle devient :

$$\theta_m = \frac{4}{k^2 p} \frac{d\theta}{dr^*} \Big|_{r^*=1} \quad (123)$$

De même concernant le flux de chaleur imposé à la paroi, l'équation du flux est la suivante en prenant en compte le changement de variable :

$$\phi(r_0) = \lambda \frac{d\theta}{dr} \Big|_{r=r_0} = \frac{\lambda}{r_0} \frac{d\theta}{dr^*} \Big|_{r^*=1} \quad (124)$$

Il est alors possible d'en déduire une équation de l'impédance à partir de l'équation (120) en utilisant les équations (123) et (124) :

$$Z(p) = \frac{2r_0}{\lambda} \left[\frac{\theta \Big|_{r^*=1}}{2 \frac{d\theta}{dr^*} \Big|_{r^*=1}} - \frac{2}{k^2 p} \right] \quad (125)$$

Pour déterminer l'impédance, il est nécessaire de calculer $\theta \Big|_{r^*=1}$ et $\frac{d\theta}{dr^*} \Big|_{r^*=1}$. La forme finale obtenue est la suivante :

$$Z(p) = \frac{2r_0}{\lambda} \left[\frac{X(p)}{2Y(p)} - \frac{2}{k^2 p} \right] \quad (126)$$

Avec :

$$\begin{aligned} X(p) &= {}_1F_1 \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} ik \sqrt{p} \right), 1, ik \sqrt{p} \right] \\ Y(p) &= ik \sqrt{p} {}_1F_1 \left[\left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{4} ik \sqrt{p} \right), 1, ik \sqrt{p} \right] - k \sqrt{p} \left(\frac{1}{2} + i \right) {}_1F_1 \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} ik \sqrt{p} \right), 2, ik \sqrt{p} \right] \end{aligned} \quad (127)$$

Le passage dans le domaine réel de l'impédance peut désormais se faire par une transformée inverse de Laplace grâce à la relation suivante :

$$\hat{r}(x) = L^{-1}[Z(p)] \quad (128)$$

Le coefficient d'échange thermique h peut quant à lui s'exprimer par l'inverse de l'impédance comme montré ci-contre.

$$h_{\phi}(x) = \frac{1}{L^{-1}[Z(p)/p]} \quad (129)$$

La transformée inverse de Laplace étant particulièrement complexe à réaliser, la solution consiste à utiliser le théorème des résidus de Cauchy de manière à faire apparaître une somme d'exponentielles :

$$\frac{\lambda}{2r_0} \hat{r}(x^*) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} B_i \exp(-\gamma_i x^*) \quad (130)$$

Avec, $x^* = x / k^2$.

Les valeurs de B_i et γ_i sont données ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} B_1 = 5.1031 & \gamma_1 = 25.6796 \\ B_2 = 5.8080 & \gamma_2 = 83.8618 \\ B_3 = 6.357 & \gamma_3 = 174.1675 \end{array} \quad (131)$$

Il est admis que le Nusselt peut donc être calculé à partir de l'expression précédente et écrit de la manière suivante :

$$Nu_{\phi}(x^*) = \frac{2}{\frac{11}{24} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{B_i}{\gamma_i} \exp(-\gamma_i x^*)} \quad (132)$$

Exploitation de la méthode sur les données expérimentales

Afin d'utiliser la méthode précédemment décrite pour comparer les données expérimentales obtenues lors de l'étude thermique sur de l'eau et des hydrates, il faut tout d'abord commencer par calculer le Nusselt à partir des données de coefficients d'échange trouvées expérimentalement à l'aide de la relation suivante :

$$Nu = \frac{h 2r_0}{\lambda} \quad (133)$$

Puis, il est nécessaire de calculer le coefficient d'échange, cette fois ci par la relation de Degiovanni en utilisant la température moyenne du fluide pour chaque section comme température de référence. Il faut alors calculer le Nusselt avec la nouvelle valeur du coefficient d'échange trouvé selon la formule de Degiovanni comme montré ci-dessous :

$$h_{Deg} = \frac{\phi}{T - T_m} \quad (134)$$

Les données de coefficient d'échange pour l'eau et pour un coulis à 18 % d'hydrates ont été comparées avec le modèle mathématique décrit précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure 121.

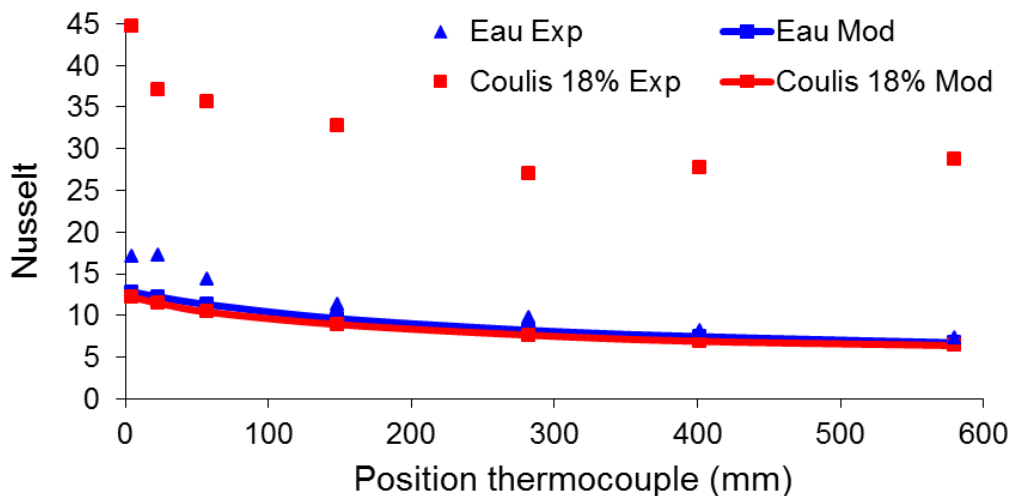


Figure 121: Comparaison entre données expérimentales et modèle mathématique

La Figure 121 montre l'évolution du nombre de Nusselt en fonction de la température le long du tube chauffant (données issues du modèle mathématique et des résultats expérimentaux). Concernant le fluide monophasique, le modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, pour le fluide diphasique, une grande différence d'évolution des nombres de Nusselt est notée entre le modèle et les données expérimentales. Les coefficients d'échange obtenus expérimentalement sont en effet beaucoup plus sensibles aux variations de

fractions solides que ceux issus du modèle mathématique (Degiovanni et al., 2013). Ce modèle peut même être considéré comme indépendant de la fraction d'hydrates sur le domaine étudié. Cet important écart peut s'expliquer par une différence de profil de vitesse entre le fluide monophasique (eau) et le coulis d'hydrates. Le modèle dépendant fortement du profil de vitesse pour déterminer les coefficients d'échange n'est ainsi pas adapté aux fluides diphasiques. Une solution pourrait alors être de modifier ce profil de vitesse afin de le rendre compatible avec un écoulement diphasique. Ce travail ouvre néanmoins de nouvelles perspectives pour déterminer l'évolution des coefficients d'échange d'un fluide en écoulement.

ANNEXE 3 : Description des différentes vannes

Afin d'assurer le fonctionnement du système, le montage est composé d'un ensemble de vannes de différents types permettant de remplir différentes fonctions, allant du simple dégazage à l'utilisation indépendante ou non des éléments boucle et réacteur tout en permettant d'isoler un composant du montage comme l'échangeur de chaleur. Le montage est donc composé au total de 10 vannes de trois types différents.



Figure 122: Photo des trois types de vannes présentes dans le montage

Les vannes deux voies

Ce type de vanne représenté sur la photo de gauche est utilisé pour effectuer différentes opérations sur le système boucle plus réacteur, comme le remplissage de ce dernier, la mise sous vide ou le dégazage du système global. Le montage comporte six vannes de ce type.

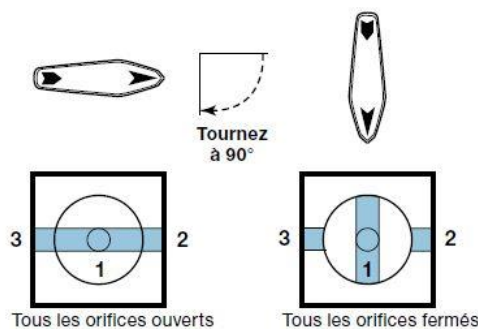


Figure 123: Schéma de fonctionnement d'une vanne deux voies

Cette vanne permet soit de laisser passer l'écoulement lorsque tous les orifices sont ouverts, soit d'interrompre complètement l'écoulement lorsque la vanne est tournée à 90°, tous les orifices sont alors fermés.

Les vannes trois voies

Ce type de vanne montré sur la photo du milieu se situe à la jonction entre trois voies et permet la circulation du fluide, soit dans deux directions différentes, soit dans une direction bien précise définie par la position de la vanne. La boucle comporte trois vannes de ce type. Elles sont utilisées pour permettre différentes configurations du système. Réacteur sans la boucle, boucle sans réacteur ou réacteur plus boucle, en fonction de l'utilisation souhaitée.

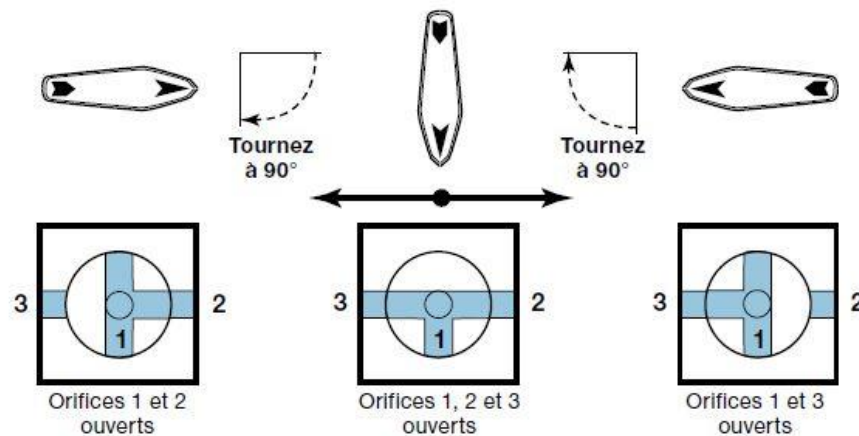


Figure 124: Schéma de fonctionnement d'une vanne trois voies

Ce type de vanne présente trois orifices différentes, sur le schéma précédent, l'écoulement arrive au niveau de la vanne par la voie numéro 1, quel que soit le positionnement de la vanne cette voie est toujours ouverte. En pivotant la vanne de 90°, il est possible d'orienter l'écoulement soit dans la voie numéro 2 ou dans la voie numéro 3, obtenant ainsi le fonctionnement d'une vanne deux voies. Cette vanne offre également le choix de laisser passer l'écoulement dans les voies 2 et 3 simultanément. Les vannes trois voies sont donc utilisées dans le but d'isoler un élément spécifique du montage expérimental.

Les vannes quatre voies

A l'instar de la vanne trois voies, ce type de vanne présenté sur la photo de droite permet également de définir une voie de circulation pour le fluide, dans le but d'ajouter ou d'enlever un élément de la boucle. Elle ne permet cependant pas d'autoriser la circulation du fluide dans deux directions en même temps. Il n'y a qu'une seule vanne quatre voies au sein de la boucle, elle permet d'isoler ou non l'échangeur de chaleur.

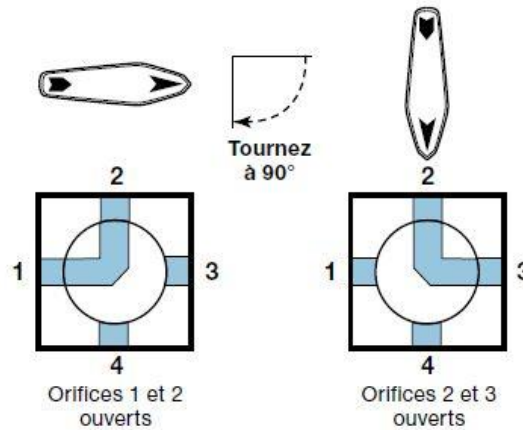


Figure 125: Schéma de fonctionnement d'une vanne 4 voies

Cette vanne présente 4 orifices différents fonctionnant par paire. Lors de son utilisation deux orifices adjacents sont connectés et les deux autres sont fermés. Sur la figure ci-dessus le premier schéma représente une connexion entre les orifices 1 et 2, les orifices 3 et 4 étant court-circuités. En tournant la poignée de 180°, les orifices 3 et 4 s'ouvrent et les orifices 1 et 2 se ferment. Avec ce type de vanne, il est possible d'isoler un des éléments présents sur le montage expérimental.

ANNEXE 4 : Evaluation numérique du c_p apparent

Lors de la modélisation de la dissociation des hydrates, il est important de prendre en compte en compte la chaleur spécifique du fluide étudié. Pour un fluide monophasique, la chaleur spécifique est directement corrélée à la température du fluide, permettant ainsi une évaluation simple du c_p . Cependant, dans le cas d'un fluide diphasique, cette évaluation devient beaucoup plus délicate lors d'une phase de formation ou de dissociation puisque le fluide change de phase. La chaleur spécifique doit donc prendre en compte cette variation de fraction solide au cours du temps. Plusieurs méthodes peuvent alors être utilisées afin de déterminer ce c_p diphasique :

Il existe ainsi deux types de résolution des problèmes de changement de phase selon la connaissance ou non de la position exacte du front de transition de phase. La méthode du maillage mobile est l'une des solutions numériques connaissant la position du front de changement de phase à chaque pas de temps. Dans ce type de méthode, le pas d'espace est calculé à chaque itération de sorte que le front de transition coïncide avec un nœud du maillage, alors que le pas de temps reste fixe. Parmi les solutions numériques sans besoin de connaissance de la position du front de changement de phase, il existe la méthode enthalpique et la méthode du c_p apparent (Cavalcanti, 2006). Dans la méthode du c_p apparent, le changement de phase est pris en compte par le changement du c_p .

Pour les travaux présentés dans ce rapport, la méthode du c_p apparent a été choisie, car il s'agit d'une méthode simple à mettre en place pour suivre la formation et la dissociation des hydrates d'autant plus que le changement de phase dépend à la fois de la température et de la pression.

$$c_{p,app}(T, P) = wt c_{p,S} + (1 - wt) c_{p,liq} + \frac{dwt}{dT} \Delta H \quad (135)$$

Dans l'équation précédente, $c_{p,app}$, désigne la chaleur spécifique apparente.

$C_{p,app}$, est une fonction de la température et de la pression. Elle est composée d'un terme sensible qui prend en compte la capacité calorifique de l'hydrate et de l'eau en fonction de la fraction solide et d'un terme latent qui traduit le changement de phase des hydrates lors de la dissociation. La variation de fraction solide des hydrates dwt (entre deux températures assez proches T et $T+dT$) est calculée par un bilan sur la quantité de CO_2 mise en jeu dans les différentes phases du système (vapeur, dissous dans la phase liquide et consommée par l'hydrate)

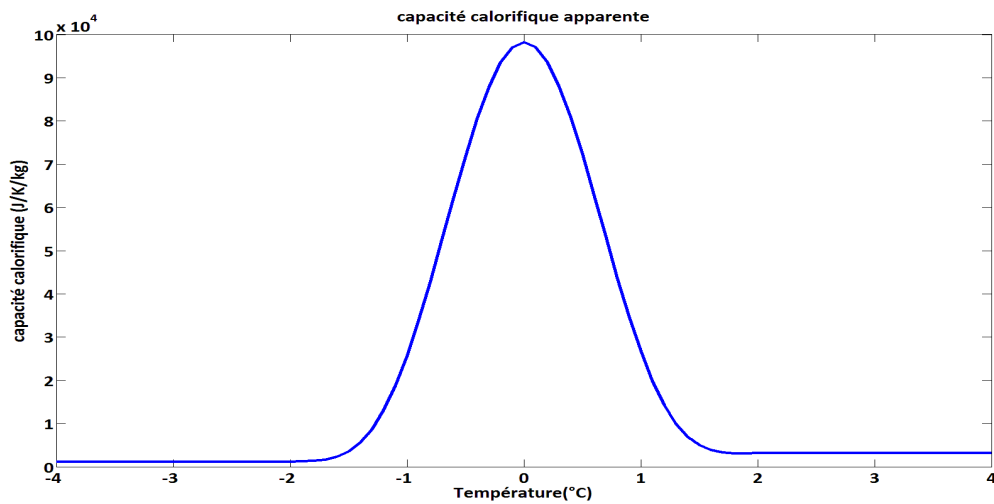


Figure 126: Evolution du $c_{p,app}$ en fonction de la température pendant un changement de phase

ANNEXE 5 : Différents types d'échangeurs

Cette partie a pour but de présenter différents types d'échangeurs pouvant être potentiellement utilisés pour dissocier les hydrates et ainsi déterminer quel type de système convient le mieux pour cette étude.

Définitions

Un échangeur de chaleur est un dispositif au sein duquel deux fluides possédant des températures différentes sont mis en circulation sans être mélangés. L'objectif de ce dispositif est le transfert d'une quantité d'énergie du fluide le plus chaud au fluide le plus froid au travers d'une surface d'échange. Les évaporateurs et condenseurs se trouvant dans le système de production de froid ainsi que les radiateurs sont des exemples d'échangeurs de chaleur. De nombreux auteurs se sont intéressés aux échangeurs de chaleur afin de déterminer des paramètres physiques comme les coefficients d'échange convectif d'un fluide (Salimpour, 2009; Kabeel *et al.*, 2015) ou encore les modéliser numériquement afin d'évaluer des transferts de chaleur (Huang *et al.*, 1985; Brahim *et al.*, 2015; Taler, 2015).

Dans l'industrie, les échangeurs de chaleur sont des éléments indispensables pour les études énergétiques (Templeton *et al.*, 2016). Ils sont utilisés dans plusieurs secteurs : industriels (chimie, pétrochimie, transport (Albanakis *et al.*, 2009)) et dans le bâtiment (climatisation (Eicker *et al.*, 2009), chauffage,...). Ils permettent comme leur nom l'indique de transférer une quantité d'énergie d'un fluide A, à un fluide B possédant une température plus faible sans qu'il n'y ait aucun contact entre ces deux fluides. Le transfert de chaleur se fait donc par l'intermédiaire d'une surface d'échange qui en fonction de son matériau constitutif, de sa forme et de sa dimension est plus ou moins important. La surface d'échange est donc l'élément primordial d'un échangeur de chaleur et en vue d'améliorer le plus possible ces transferts d'énergies, de nombreux types d'échangeurs répondant à différents besoins ont ainsi été dimensionnés. Les principaux types d'échangeurs sont ainsi présentés dans la suite de cette partie.

Echangeurs à plaques

Les échangeurs à plaques (Arsenyeva *et al.*, 2014; Mota *et al.*, 2014; Sarraf *et al.*, 2015) sont constitués de plusieurs plaques assemblées à l'aide de différents types de procédés d'assemblage. Il en existe de plusieurs types : Les modèles les plus usités se caractérisent par l'étanchéité au niveau des plaques assurée à l'aide de joints en caoutchouc. D'autres

échangeurs se définissent par des plaques brasées conçus pour supporter des pressions et des températures élevées, les plaques soudées et semi-soudées utilisés pour traiter des pressions et des températures encore plus élevées et enfin les plaques assemblées par fusion. Dans ce type d'échangeur, les fluides chaud et froid circulent le long des différentes plaques en s'échangeant de la chaleur comme montré sur le schéma ci-dessous. Certains échangeurs à plaques utilisent des surfaces rugueuses (Nilpueng *et al.*, 2015) afin d'augmenter leur coefficients de convection et ainsi favoriser les transferts de chaleur.

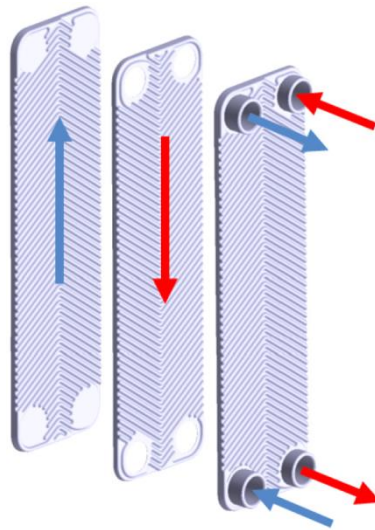


Figure 127: Schéma d'un échangeur à plaques (Sarraf *et al.*, 2015)

Echangeurs tubulaires

Les échangeurs tubulaires sont les plus répandus. Ils se caractérisent par une géométrie simple : deux tubes cylindriques coaxiaux où les fluides circulent à l'intérieur du plus petit cylindre ainsi que dans l'espace compris entre les deux tubes (Kumaresan *et al.*, 2013). Le transfert se fait donc à travers les parois du tube intérieur. Chumpia *et al.* (2015) s'est intéressé aux échangeurs tubulaires associés à différentes mousses d'aluminium et a pu mettre en équations des corrélations permettant d'évaluer les pertes de charge et les résistances thermiques de ces différentes mousses.

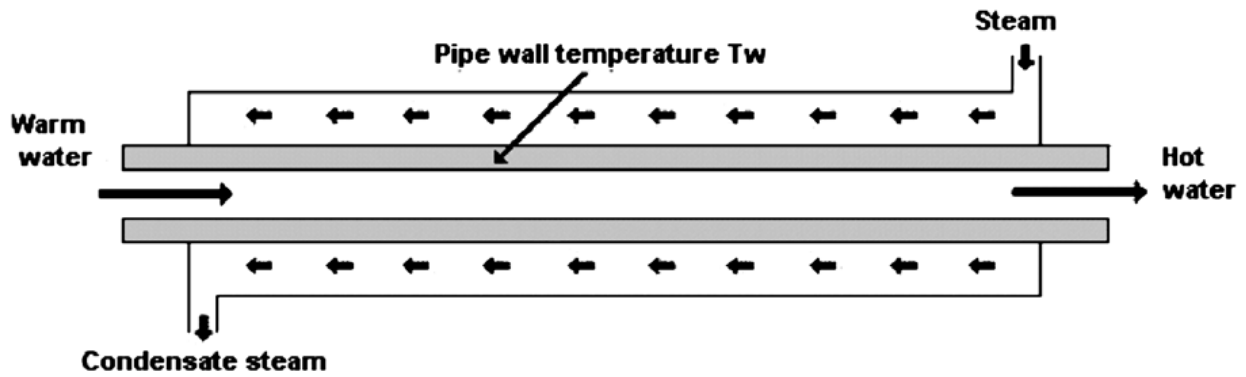


Figure 128: Schéma d'un échangeur de chaleur tubulaire (Álvarez *et al.*, 2007)

Echangeurs multitubulaires

Les échangeurs multitubulaires se caractérisent par un tube de diamètre important dans lequel sont placés plusieurs tubes de plus petits diamètres. Cette géométrie permet d'augmenter la surface d'échange et donc d'améliorer les transferts de chaleur. Si les tubes sont maintenus écartés par des entretoises, l'échangeur est appelé à tube séparés (Figure 129). En revanche, si un ruban est enroulé autour de certains tubes leur permettant de s'appuyer les uns sur les autres, on parle dans ce cas d'échangeur à tube rapprochés (Figure 130).

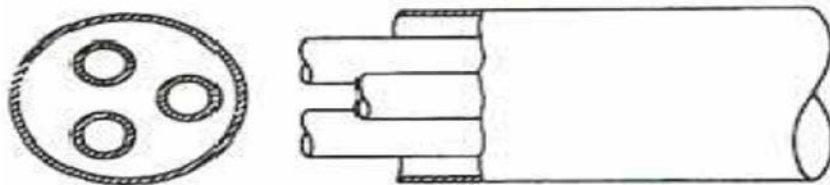


Figure 129: Echangeur à tubes séparés (Bontemps *et al.*, 1994)

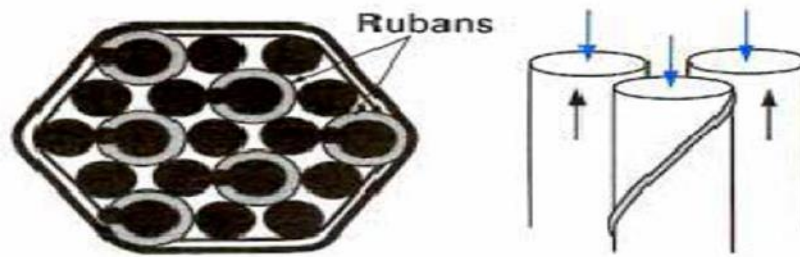


Figure 130: Echangeurs à tubes rapprochés (Bontemps et al., 1994)

De plus, certains échangeurs multitubulaires sont également dotés d'une calandre, ils se caractérisent par la circulation de l'un des fluides (fluide côté tubes) à l'intérieur d'un ensemble de tubes parallèles (faisceau tubulaire) enfermés dans une enveloppe (calandre). L'autre fluide (fluide côté calandre) circule à l'intérieur de la calandre mais à l'extérieur des tubes. Sur certains échangeurs des ailettes (Salahuddin *et al.*, 2015) ou des chicanes sont installées pour orienter le chemin de l'écoulement et augmenter la turbulence et ainsi les coefficients d'échange. Gao *et al.* (2015) ont étudié l'effet de l'angle des chicanes sur les performances des échangeurs par une approche expérimentale. Il a constaté que les meilleures performances sont obtenues pour un angle de 40° . De plus, les échangeurs munis de chicanes hélicoïdales présentent de meilleurs résultats surtout pour des faibles nombres de Reynolds.

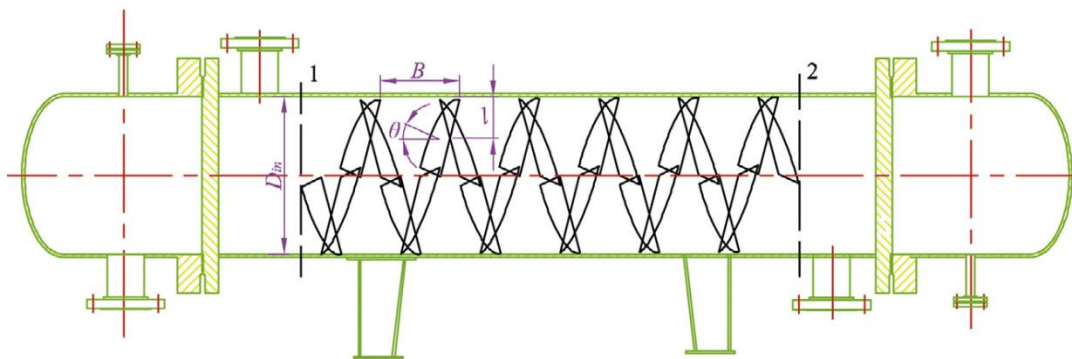


Figure 131: Schéma d'un échangeur multitubulaire avec chicanes (Gao et al., 2015)

Echangeur avec fluides à changements de phase

Dans ce type de système, l'un des deux fluides subit un changement de phase entre l'entrée et la sortie de l'échangeur (Esapour *et al.*, 2016). Les changements d'état les plus répandus

sont l'évaporation (Liquide $\rightarrow$ Gaz) et la condensation (Gaz $\rightarrow$ Liquide), en particulier dans le domaine du génie climatique avec les cycles des pompes à chaleur pour la production de froid. Illán *et al.* (2009) se sont intéressés aux coulis de glace comme fluide diphasique. Grâce à une approche expérimentale, ils ont mis au point un modèle théorique pour présenter les performances énergétiques de l'échangeur et ainsi observer l'influence de plusieurs paramètres, à savoir la puissance de pompage, le débit ou encore la fraction de glace. D'autres auteurs se sont intéressés aux matériaux à changement de phase, Kong *et al.* (2015) ont étudié les performances thermiques des coulis de MCP micro-encapsulés au sein d'un échangeur tubulaire en serpentin.

ANNEXE 6 : Application du premier principe pour un système ouvert (réacteur et échangeur)

L'application du premier principe peut s'exprimer de la manière suivante en accord avec la Figure 100 :

$$\frac{dE}{dt} = \sum_e \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} u^2 + gz \right) - \sum_s \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} u^2 + gz \right) + \dot{Q}_a + \dot{W}_f + \dot{W}_c \quad (136)$$

Avec $\frac{dE}{dt}$: variation de l'énergie interne du système analysé.

Cette grandeur est calculée en sommant les variations des énergies internes de tous les éléments du système (fluides, parois, isolant ...):

$$dE = \sum_{mat} m_{mat} de_{mat} = \sum_{mat} m_{mat} c_{p,mat} dT \quad (137)$$

Si les coulis d'hydrates sont utilisés en tant que fluide froid, la variation de l'énergie interne de_{mat} pour les hydrates est calculée par la variation de l'enthalpie dh afin de prendre en compte le changement de phase. L'enthalpie spécifique du coulis est calculée de même que précédemment par la fonction suivante :

$$h_f(T_{cal}) = \int_{T_{cc}(xi)}^{T_{cal}} \left(\Delta H \frac{\partial wt}{\partial T} \Big|_{T_{cc}} + wt(T) c_{p,S}(T) + (1 - wt(T)) c_{p,liq,f}(T) \right) dT \quad (138)$$

L'enthalpie spécifique pour le fluide chaud (eau) s'écrit de la manière suivante :

$$h_c(T_{cal}) = \int_{T_0}^{T_{cal}} c_{p,liq,c}(T) dT \quad (139)$$

Avec : T_0 , une température de référence

Il est alors possible d'obtenir :

$$\sum_e \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} u^2 + gz \right) - \sum_s \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} u^2 + gz \right) = \left(\dot{m}_{f,e} h_f(T_{f,e}) + \dot{m}_{c,e} h_c(T_{c,e}) \right) - \left(\dot{m}_{f,s} h_s(T_{f,s}) + \dot{m}_{c,s} h_c(T_{c,s}) \right) \quad (140)$$

Avec, $\frac{1}{2} m u^2$: l'énergie cinétique

mgz : l'énergie potentielle de pesanteur

$h_{tot} = h + \frac{1}{2} u^2 + gz$: l'enthalpie spécifique totale

Avec $\dot{W}_f$ et $\dot{W}_c$: travaux dus aux frottements visqueux

$$\dot{W}_f = \frac{\dot{m}_f}{\rho_f} \Delta P_f \text{ et } \dot{W}_c = \frac{\dot{m}_c}{\rho_c} \Delta P_c \quad (141)$$

Le système fournit des travaux $\dot{W}_f$ et $\dot{W}_c$ dus aux frottements visqueux des fluides froid et chaud avec les parois des canalisations. Ces travaux sont fournis par des pompes (en dehors du système analysé) mais sont consommés à l'intérieur de l'échangeur par dissipation.

Les variations de la vitesse et de la hauteur sont négligées donc : $h_{tot} = h$

Jérémy OIGNET
**Approche exergetique d'un procédé de réfrigération secondaire
par coulis d'hydrates**

Résumé

L'utilisation des coulis d'hydrates comme Fluides Frigoporteurs Diphasiques (FFD) permet de réduire l'impact environnemental des systèmes frigorifiques car ces fluides possèdent une densité énergétique élevée. Leur application pour le stockage d'énergie thermique serait une réponse à une problématique industrielle de distribution de froid (climatisation, procédés de refroidissement). Un montage expérimental constitué d'une boucle de circulation et d'un réacteur de formation a été utilisé afin d'évaluer les caractéristiques thermo-hydrauliques des coulis d'hydrates de CO₂ et a permis de déterminer les viscosités et les coefficients d'échange convectif des coulis. A l'aide de ces paramètres, une étude énergétique et exergetique a été réalisée sur le système. Cette étude a permis de développer un modèle numérique capable d'évaluer la distribution de l'énergie dans différents éléments du montage expérimental (réacteur de formation des hydrates et échangeur de chaleur pour la dissociation des hydrates), ainsi que de déterminer les pertes exergetiques engendrées par ces éléments. Un bon accord entre les données expérimentales et le modèle numérique pour le suivi en température du coulis lors de sa formation et dissociation a été montré. L'étude a confirmé que les fluides diphasiques présentent une plus grande efficacité énergétique et des pertes exergetiques du même ordre voire inférieures aux fluides monophasiques.

Mots-clés : Coulis d'hydrates, stockage d'énergie, rhéologie, thermique, énergie, exergie.

Abstract

Hydrates slurries as two-phase secondary refrigerants (FFD) reduces the environmental impact of refrigeration systems because these fluids have a high energy density. Their use for cold storage could be a solution to an industrial cold distribution at various temperature levels (air-conditioning, cooling process or preservation temperature). An experimental device composed of a circulation loop and a formation tank enables to characterize the thermal-hydraulic properties of CO₂ hydrates slurries in order to determine the viscosities and the convective heat transfer coefficients of hydrates slurries. With these hydraulic and thermal parameters, an energy study was carried out on the system. Within this study a numerical model was developed to evaluate the energy distribution in different experimental elements (hydrate formation tank and hydrates dissociation heat exchanger) and to determine the exergetic losses created by these components. A good agreement between the experimental data and the numerical model for the temperature evolution of the slurry has been shown. The study has confirmed that multi-phases fluids provide higher energy efficiency and less exergetic losses than one-phase fluids.

Keywords: hydrate slurries, energy storage, rheology, thermal study, energy, exergy.