



**HAL**  
open science

## Etude de coulis d'hydrates pour le stockage et le transport de froid

Pascal Clain, Fournaison Laurence, Jerbi Salem, Youssef Ziad, Zambrana Carlos, Dalmazzone Didier

### ► To cite this version:

Pascal Clain, Fournaison Laurence, Jerbi Salem, Youssef Ziad, Zambrana Carlos, et al.. Etude de coulis d'hydrates pour le stockage et le transport de froid. SFGP 2011, Nov 2011, Lille, France. hal-03781367

**HAL Id: hal-03781367**

**<https://hal.science/hal-03781367>**

Submitted on 20 Sep 2022

**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.

## **Etude de coulis d'hydrates pour le stockage et le transport de froid**

### **Hydrate slurries study for storage and cold transport**

CLAIN Pascal<sup>a\*</sup>, DELAHAYE Anthony<sup>a</sup>, FOURNAISON Laurence<sup>a</sup>, JERBI Salem<sup>a</sup>, YOUSSEF Ziad<sup>a</sup>,  
ZAMBRANA Carlos<sup>a</sup>, DALMAZZONE Didier<sup>b</sup>

<sup>a</sup>LGP2ES (EA 21), Cemagref GPAN

1 rue Pierre-Gilles de Gennes CS 10030 92761 Antony Cedex, France

<sup>b</sup>ENSTA ParisTech-UCP

32 bd Victor, 75015 Paris, France

#### **Résumé**

Le présent travail concerne les hydrates mixtes de type semiclathrate, formés de CO<sub>2</sub> et d'un sel quaternaire, le bromure de tetra-n-butyl phosphonium (TBPB). Des dispositifs de calorimétrie sont utilisés pour déterminer les enthalpies de dissociation de ces hydrates sous différentes conditions de pression, de température et de concentration en sel. Les résultats indiquent que des hydrates mixtes de CO<sub>2</sub> et de sel quaternaire peuvent être considérés comme de bons candidats pour le stockage et le transport de froid en réfrigération secondaire (entre 282 et 289 K) à des pressions modérées (entre 0.5 et 2 MPa). Par ailleurs, un modèle de fraction solide en hydrate, basé sur un bilan de matière sur le CO<sub>2</sub>, a été utilisé afin de caractériser la teneur en cristaux des coulis d'hydrates. Ce modèle tient compte de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse de sel quaternaire. L'influence du sel sur la solubilité du CO<sub>2</sub> a été évaluée. Enfin, dans le but de caractériser le comportement du coulis d'hydrates en écoulement, une étude rhéologique a été effectuée dans une boucle dynamique et un modèle empirique a été développé.

**Mots-clés :** Hydrate, CO<sub>2</sub>, TBPB, Réfrigération

#### **Abstract**

The present work investigates the use of semiclathrate hydrates, formed from CO<sub>2</sub> + tetra-n-butylphosphonium bromide (TBPB) + water mixtures, as appropriate media for cold storage and distribution in refrigeration applications. Calorimetry devices were used for determining the dissociation enthalpies of mixed CO<sub>2</sub> + TBPB hydrates under various stability conditions (P, T) and salt concentrations. The results reveal that mixed CO<sub>2</sub> + TBPB hydrates can be considered as good candidates for air-conditioning, due to positive melting temperatures (between 282 to 289 K) at moderate CO<sub>2</sub> pressures (between 0.5 to 2 MPa). A hydrate solid fraction model was developed based on a CO<sub>2</sub> mass balance taking into account CO<sub>2</sub> solubility in aqueous tetrabutylphosphonium salt solution. The influence of TBPB on the CO<sub>2</sub> solubility was evaluated. Finally, in order to characterize the flow behavior of mixed CO<sub>2</sub> + TBPB hydrate slurries, a rheological study was carried out in a dynamic loop and an Ostwald-de Waele model was obtained.

**Key-words :** Hydrate, CO<sub>2</sub>, TBPB, Refrigeration

### **1. Introduction**

La réfrigération secondaire (ou indirecte) est une alternative pour réduire les quantités de fluide frigorigène (HFC) dans les installations frigorifiques. Cette méthode est basée sur l'emploi d'un fluide frigoporteur secondaire neutre vis-à-vis de l'environnement pour transporter le froid de son lieu de production vers les lieux d'utilisation. Ainsi, la charge en fluide frigorigène ne sert qu'à refroidir le fluide

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être: [pascal.clain@cemagref.fr](mailto:pascal.clain@cemagref.fr)

frigoporteur et peut donc être réduite et confinée. En outre, l'efficacité du système peut être améliorée avec des fluides secondaires diphasiques, constitués de particules à changement de phase en suspension dans un liquide de transport, capables de stocker de grandes quantités de froid sous forme de chaleur latente de fusion. Les coulis d'hydrates de gaz peuvent être obtenus sans procédés mécaniques (injection de gaz) à la différence des coulis de glace, ce qui les rend attractifs pour une utilisation industrielle. Les hydrates de gaz sont des solides cristallins qui se forment globalement dans des conditions de basse température et de pression élevée. Ils sont constitués de molécules d'eau formant une cage autour de molécules de gaz stabilisatrices (Sloan and Koh, 2007). Le travail réalisé au Cemagref (Delahaye et al., 2006, Delahaye et al., 2008, Fournaison et al., 2004, Mayoufi et al., 2009) montre que les coulis d'hydrate de CO<sub>2</sub> peuvent être des fluides frigoporteurs intéressants. Ces derniers peuvent se former à température positive, donc adaptée aux applications de climatisation. En outre, en présence de certains additifs, sels quaternaires ou tétrahydrofurane (THF), il est possible de former des hydrates mixtes à base de CO<sub>2</sub> présentant des pressions d'équilibre modérées. Parmi les sels quaternaires, le tétra-n-butylammonium bromure (TBAB) a été particulièrement étudié pour la séparation de gaz et le transport de froid. Le coulis d'hydrates semiclatrates de TBAB est utilisé comme fluide secondaire dans des systèmes d'air conditionné (Fukushima et al., 1999)

Dans cette étude, nous nous intéressons au système CO<sub>2</sub> + bromure de tétra-n-butylphosphonium (TBPB) + eau pour une utilisation en réfrigération secondaire. Tout d'abord, puisque la quantité d'énergie disponible dépend du taux de solide dans le coulis, un modèle basé sur un bilan de matière de CO<sub>2</sub> a été développé pour déterminer la fraction en hydrate à partir des conditions de température et de pression. Les résultats du modèle sont comparés avec des données expérimentales obtenues grâce à un dispositif calorimétrique (ATD) selon deux protocoles de formation différents (par refroidissement et par injection de gaz). Pour modéliser la fraction d'hydrate, il est nécessaire de connaître la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution saline de TBPB. Une caractérisation de la dissolution du CO<sub>2</sub> a été faite avec le même dispositif calorimétrique. Finalement, un modèle empirique du type Herschel-Bulkley basé sur la méthode du viscosimètre d'Ostwald, obtenue dans une boucle de circulation est développé pour décrire le comportement rhéologique du coulis d'hydrate de TBPB en intégrant sa fraction solide.

## **2. Matériels et méthodes**

### **2.1 Banc calorimétrique d'ATD et protocole expérimental**

Le banc ATD a été décrit dans d'autres travaux (Fournaison et al., 2004). Le banc est composé de deux cellules transparentes en polycarbonate de 30 mm de diamètre pour un volume de 40.3 cm<sup>3</sup> et 41.5 cm<sup>3</sup>, respectivement pour la cellule de mesure et celle de référence. Ces cellules permettent de travailler jusqu'à 2.5 MPa et d'étudier des systèmes multiphasiques. Une unité de refroidissement/chauffage est utilisée pour réguler et maintenir la température du système. Les deux cellules sont équipées avec des capteurs de pressions. Le principe de la méthode calorimétrique consiste à suivre la différence de flux thermique entre l'échantillon étudié et un échantillon inerte, c'est-à-dire sans changement de phase dans le domaine d'étude. Elle permet de mesurer les chaleurs latentes de changement de phase ou plus généralement la libération ou l'absorption d'énergie d'un milieu.

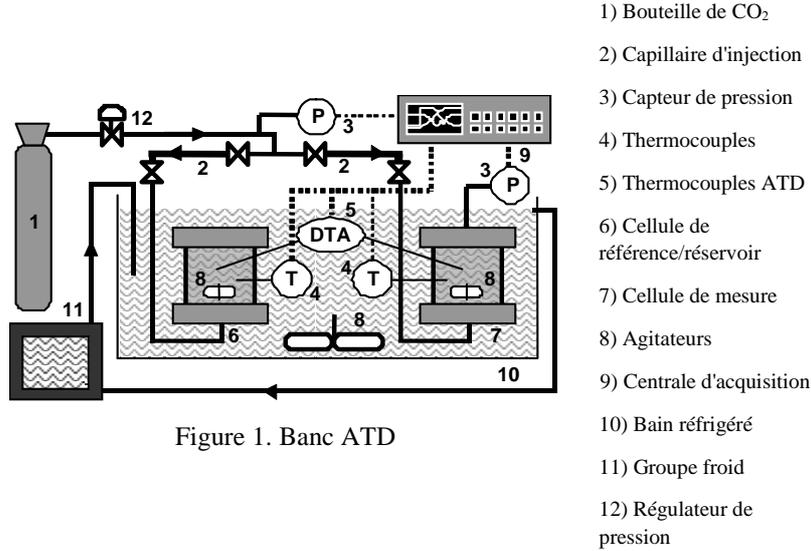


Figure 1. Banc ATD

Cet appareil a été employé pour étudier la dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution de TBPB. Le protocole expérimental de mesure de solubilité est une méthode de détermination volumétrique. Elle consiste à introduire dans une cellule un volume de liquide (eau + TBPB), d'environ 20 ml, et à injecter une quantité connue de gaz sous pression. Après équilibre, soit à saturation de la solution, plusieurs plateaux de températures sont appliqués au système. Le relevé de la pression dans la cellule de mesure, qui varie naturellement sous l'effet de compression/détente du gaz et de sa dissolution dans le liquide, permet de déterminer la quantité de gaz dissoute,  $n_{CO_2}$ , dans la solution par un bilan de matière :

$$n_{CO_2} = V_2(\bar{\rho}_2^i - \bar{\rho}_2^f) - \bar{\rho}_1 V_g \quad (1)$$

Avec  $V_2$  le volume de la cellule de référence en m<sup>3</sup>,  $\bar{\rho}_2^i$  et  $\bar{\rho}_2^f$  sont respectivement les concentrations molaires du CO<sub>2</sub> dans la référence avant et après injection de gaz vers la cellule de mesure en mol.m<sup>-3</sup>,  $\bar{\rho}_1$  est la concentration molaire de gaz dans la cellule de mesure en mol.m<sup>-3</sup> et  $V_g$  est le volume du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse en m<sup>3</sup>.

La solubilité du CO<sub>2</sub>,  $\sigma_{CO_2}$  est donc en mol CO<sub>2</sub>.mol liq<sup>-1</sup> :

$$\sigma_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{liq}} \quad (2)$$

Avec  $n_{liq}$  le nombre de moles de la solution aqueuse en mol

Le comportement des fluides diphasiques est fortement dépendant de leur taux de solide. C'est le paramètre essentiel à la maîtrise des écoulements et à la détermination de l'énergie disponible dans le coulis. Un modèle de fraction solide d'hydrate a été expliqué dans de précédents travaux (Marinhas et al., 2007). Le modèle repose sur un bilan de CO<sub>2</sub> dans les différentes phases du système : phase gazeuse, phase liquide et phase hydrate. Nous supposons une composition d'hydrate mixte TBPB-CO<sub>2</sub> obtenue dans les conditions stœchiométriques par une approximation de Clausius -Clapeyron (Mayoufi et al., 2009). Ce modèle permet à partir des grandeurs mesurées, pression, température, volume et quantité de gaz de déterminer la quantité d'hydrate formée,  $n_h$  en mol.

$$n_h = \frac{n_{CO_2, tot} - \sigma_{CO_2} n_{liq} - \bar{\rho}_1 (V_1 - V_{liq})}{1 - \left(\frac{c+b}{a}\right) \sigma_{CO_2} + \bar{\rho}_1 \left( \frac{\frac{c}{a} \bar{M}_{H_2O} + \frac{b}{a} \bar{M}_{TBPB} - \bar{M}_h}{\rho_{liq}} - \frac{\bar{M}_h}{\rho_h} \right)} \quad (3)$$

Avec a, b et c respectivement le nombre de mole de CO<sub>2</sub>, TBPB et H<sub>2</sub>O pour un hydrate unitaire,  $\overline{M}_{H_2O}$  la masse molaire d'eau en kg.mol<sup>-1</sup>,  $\overline{M}_{TBPB}$  la masse molaire du TBPB en kg.mol<sup>-1</sup>,  $\overline{M}_h$  la masse molaire de l'hydrate en kg.mol<sup>-1</sup>, V<sub>liq</sub> le volume de la solution en m<sup>3</sup>, n<sub>CO<sub>2</sub>,tot</sub> la quantité totale de gaz dans la cellule de mesure en mol, ρ<sub>liq</sub> la masse volumique de la solution saline en kg.m<sup>-3</sup> et ρ<sub>h</sub> la masse volumique de l'hydrate en kg.m<sup>-3</sup>.

Le dispositif d'ATD permet non seulement de caractériser des chaleurs latentes de changement de phase, mais également d'évaluer la fraction d'hydrate formée par mesure enthalpique. En rapportant l'enthalpie de fusion mesurée par le signal ATD (en kJ) à l'enthalpie théorique massique de dissociation de l'hydrate mixte, ΔH<sub>diss</sub>, (en kJ.kg<sup>-1</sup>), on obtient la masse d'hydrate formée, m<sub>h</sub> en kg.

$$m_h = \frac{\text{Pic de fusion ATD(kJ)}}{\Delta H_{diss \text{ hydrate(kJ / kg}_{hyd})}} \quad (4)$$

$$\Phi_s = \frac{m_h}{m_{liq} + m_{CO_2,liq}} \quad (5)$$

La fraction d'hydrate (équation 5) est déterminée à partir de la quantité totale de liquide, m<sub>liq</sub> en kg et de gaz dissous, m<sub>CO<sub>2</sub>,liq</sub> en kg. Afin d'étudier les changements de phase des mélanges à base d'eau, de CO<sub>2</sub> et de sels de phosphonium, plusieurs protocoles sont étudiés pour la formation d'hydrate. Le premier protocole consiste à injecter le gaz dans une solution pré-refroidie (système ouvert). Le second protocole consiste à refroidir le système préalablement chargé en gaz (système fermé). Chaque protocole est réalisé sous agitation jusqu'à cristallisation des hydrates. Après formation et stabilisation, le système est dissocié par réchauffement suivant un cycle thermique.

## 2.2 Boucle dynamique et protocole expérimental

La boucle expérimentale est composée de conduites en acier inoxydable de diamètre interne de 8 mm pour une épaisseur de 1 mm et un volume total de 297 l. Le banc est équipé d'une pompe de circulation Micro Pump type 220 (pression différentielle de 0.4 MPa à 10 MPa; vitesse réglable) contrôlé par un variateur Leroy Somer. Le circuit est muni de 7 thermocouples de type T, de deux capteurs de pressions Sensit (0-5 MPa, précision de 0.05 %) et d'un débitmètre électromagnétique ABB (IFM6080 variflux; débit volumique maximale de 160 l.h<sup>-1</sup>). Le circuit est régulé dans un caisson thermostaté de 3 m<sup>3</sup>. Un système de régulation PID en température permet de contrôler le groupe froid et la résistance chauffante installés dans le caisson. Un cylindre de visualisation en verre permet de contrôler l'aspect de l'écoulement.

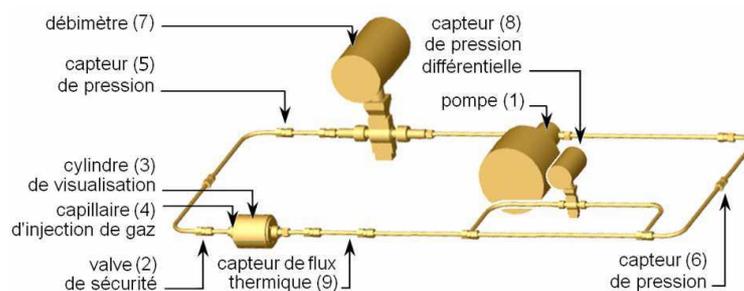


Figure 2. Boucle dynamique

La boucle est chargée avec une solution de TBPB s'écoulant à un débit initial de 160 l.h<sup>-1</sup> et soumise à un refroidissement dans le but de former des hydrates. Durant l'expérience, pression, température, débit et pression différentielle sont enregistrés. Lorsque les hydrates sont formés et stabilisés, on applique différents paliers de débits. La méthode de viscosimètre capillaire utilisée pour évaluer la rhéologie des coulis d'hydrates est basée sur quelques hypothèses. Elle nécessite de considérer le coulis d'hydrate de TBPB comme un fluide pseudo-homogène ayant un écoulement laminaire en régime permanent établi et qu'il n'y ait pas de glissement à la paroi. La contrainte de cisaillement  $\tau_w$  en Pa et la vitesse de

cisaillement  $\dot{\gamma}_w$  en  $s^{-1}$  peuvent alors être représentées par leurs valeurs à la paroi dans l'équation de Rabinowitsch et Mooney :

$$\tau_w = \frac{D\Delta P}{4L} \quad (6)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8u(3n+1)}{D4n} \quad (7)$$

$$n = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln \frac{8u}{D}} \quad (8)$$

Où  $n$  est l'indice de comportement,  $D$  le diamètre des tubes en m, et  $L$  la longueur des tubes en m. A partir des mesures de pression différentielle  $\Delta P$  en Pa et de vitesse d'écoulement  $u$  en  $m.s^{-1}$ , le comportement rhéologique du coulis peut être établi selon le modèle d'Herschel-Bulkley.

$$\tau_w = \tau_0 + k * \dot{\gamma}_w^n \quad (9)$$

Avec  $\tau_0$  la contrainte seuil de cisaillement en Pa et  $k$  l'indice de consistance

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1 Dissolution du CO<sub>2</sub>

La dissolution du CO<sub>2</sub> a été mesurée dans une solution saline de TBPB avec une concentration massique en sel de 10 %. Ces mesures ont été faites à différentes températures 10, 15 et 20 °C. La Figure 3 représente la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de TBPB et dans de l'eau pure.

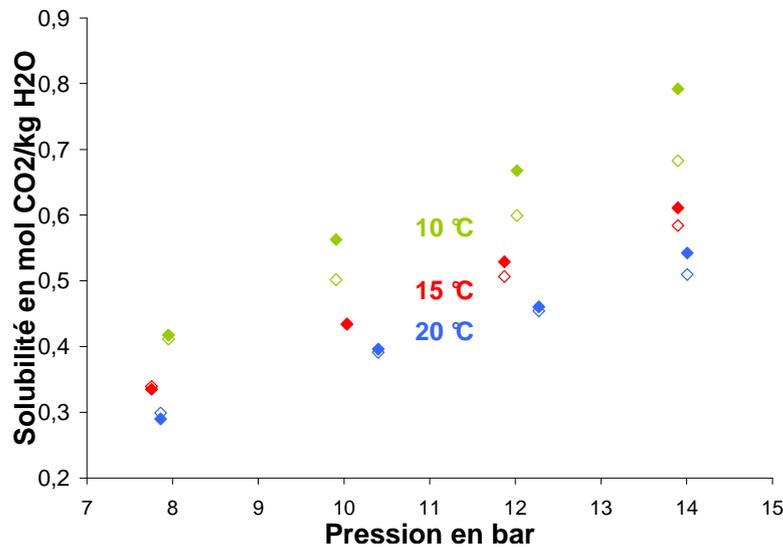


Figure 3. Dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution de TBPB (points pleins) et dans l'eau pure (points vides)

A température constante, la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente logiquement avec la pression. A pression constante, la quantité dissoute du CO<sub>2</sub> diminue lorsque la température augmente. Ce comportement est dû à la variation d'enthalpie molaire partielle du gaz qui est négative (dissolution du CO<sub>2</sub> exothermique) (Battino and Clever, 1966). On remarque que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la solution de TBPB est plus grande que dans l'eau pure, c'est l'effet salting-in. Cet effet est lié aux interactions complexes soluté-soluté, soluté-solvant et solvant-solvant. Desnoyers (Desnoyers et al., 1978) démontra, par une théorie impliquant les forces de Van der Waals, que la dissolution de sels à larges ions tels que les sels

quaternaires augmentent la taille de la structure de l'eau liquide ce qui a pour conséquence de diminuer l'entropie du système et donc d'augmenter la solubilité.

### 3.2 Fraction solide d'hydrates

La caractérisation de la dissolution du CO<sub>2</sub> permet de déterminer par une voie calorimétrique la quantité d'hydrates formée par les deux méthodes décrites précédemment et de comparer ces résultats expérimentaux aux résultats obtenus par le modèle développé. Les protocoles ont été réalisés en partant d'une concentration massique initiale en TBPB de 10 %. Le modèle estime avec une bonne précision la fraction solide pour les deux expériences. Les écarts relatifs entre modèle et expérience sont respectivement de 4.5 % et 3 % pour la méthode par injection de gaz et pour celle par refroidissement. Les écarts sont probablement dus à l'hypothèse d'équilibre thermodynamique du modèle. Or, lors des transitions de phases, le système n'est pas parfaitement à l'équilibre. De plus, les phénomènes de croûtage lors de la formation d'hydrates peuvent influencer la composition finale du mélange. Enfin, on suppose que la concentration initiale en sel dans la phase liquide reste constante pendant toute la phase de formation d'hydrates. En fait, la solution s'appauvrit en sel et la concentration finale est plus faible qu'initialement. La prise en compte de ce phénomène permettrait d'ajuster la fraction solide. Les résultats montrent que lors d'une injection calibrée, la fraction solide finale d'hydrates mixte est plus élevée qu'en refroidissant la solution. La force motrice mise en jeu diffère en effet entre les deux méthodes. Lors d'une injection calibrée c'est un effort mécanique qui engendre la formation des hydrates alors que lors d'un refroidissement, la force motrice est thermique. Par ailleurs, lors du refroidissement, en début de cristallisation, on voit se former une croûte d'hydrates à l'interface gaz-liquide, empêchant ainsi le gaz de pénétrer dans le liquide.

Tableau 1. Evaluation de la fraction massique d'hydrates

Méthode	P <sub>exp</sub> /MPa	T <sub>exp</sub> /K	Chaleur latente ATD/kJ	Chaleur latente théorique <sup>a</sup> /kJ.kg <sup>-1</sup> eau	% Fraction solide massique	
					ATD	Modèle
Injection de gaz	1.39	278.3	1.128	397.7	24.4	25.5
Refroidissement	1.23	2866	1.005	386.0	22.4	21.7

<sup>a</sup>(Mayoufi et al., 2011)

### 3.2 Modèle rhéologique

La boucle est chargée avec une concentration massique initiale de 15 %. Après stabilisation de la pression, de la température et de l'écoulement, une brusque élévation de température se produit au moment de la formation des hydrates (phénomène exothermique). De plus, la pression différentielle augmente car la formation des hydrates induit une plus grande viscosité apparente du fluide. Le coulis d'hydrate de TBPB visualisé dans le cylindre en verre a alors un aspect trouble.

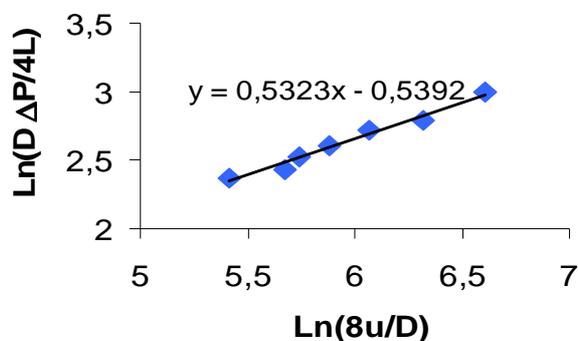


Figure 4. Détermination de l'indice de comportement d'un coulis d'hydrate de TBPB à 28,10 %vol en solide

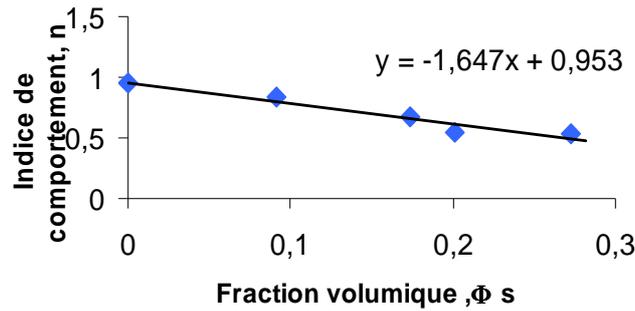


Figure 5. Evolution de  $n$  en fonction de la fraction volumique d'hydrates

Comme le montre la Figure 4, l'indice de comportement  $n$  est assimilé à la pente de la droite (cf. équation 8). Cet indice traduit l'éloignement du comportement newtonien. Pour une solution aqueuse de TBPB sans hydrate, l'indice de comportement est très proche de 1, ce qui permet de considérer la solution comme un fluide newtonien. La Figure 5 représente l'évolution de l'indice de comportement du coulis d'hydrates en fonction de la fraction solide volumique d'hydrate. L'indice décroît linéairement lorsque la fraction augmente. L'indice est toujours inférieur à 1, ce qui dénote un comportement non-newtonien à caractère rhéofluidifiant. Cela implique que la viscosité apparente diminue quand la vitesse de cisaillement augmente comme pour la plupart des coulis d'hydrates en solution aqueuse.

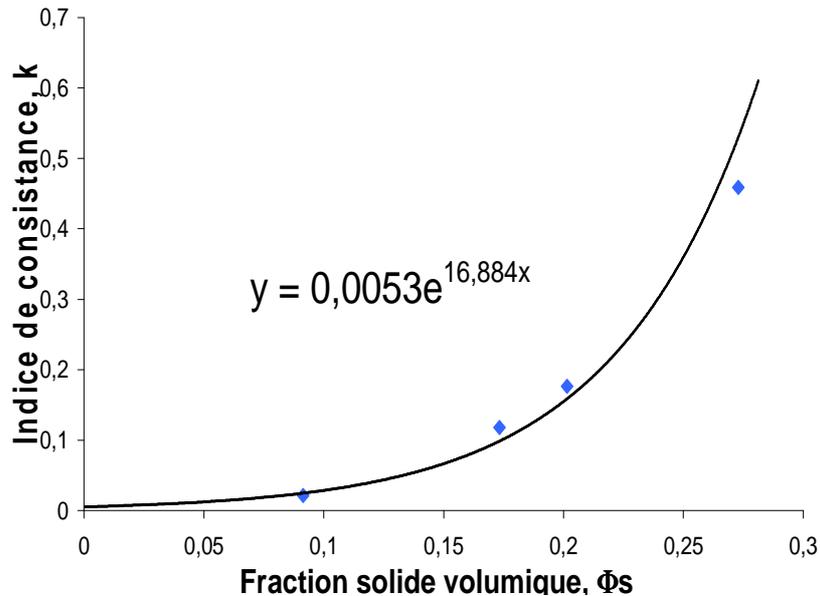


Figure 6. Evolution du coefficient de  $k$  en fonction de la fraction volumique d'hydrate

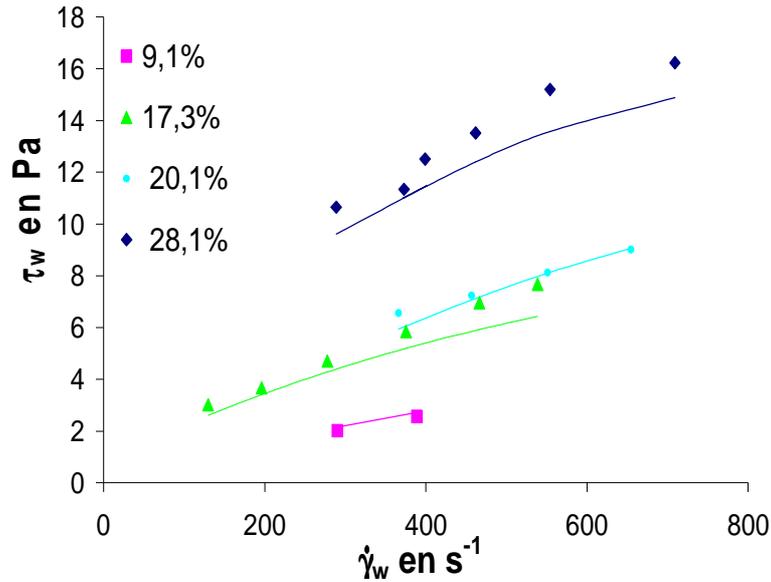


Figure 7 Rhéogrammes du coulis d'hydrate de TBPB (symboles : expérience ; traits continus : modèle)

La Figure 6 représente l'évolution du coefficient de consistance  $k$  en fonction de la fraction d'hydrate. Le coefficient est strictement inférieur à 1 sur la plage de fraction volumique étudiée. On remarque cependant qu'au-delà de 15%, le coefficient augmente de manière exponentielle. A partir de cette fraction, la viscosité apparente augmentera aussi de manière significative. Les résultats montrent également que sur la plage étudiée la contrainte de cisaillement est nulle. Le comportement rhéologique du coulis d'hydrate de TBPB pour des concentrations volumique d'hydrates, allant de 9 à 28 %, peut donc être modélisé par une loi de type Ostwald-de Waele :

$$\tau_w = k * \dot{\gamma}_w^n \quad (10)$$

$$\tau_w = 0.0053 \exp^{16.884\Phi_s} * \dot{\gamma}_w^{-1.647\Phi_s + 0.953} \quad (11)$$

La Figure 7 présente les rhéogrammes obtenus par expériences et par le modèle d'Ostwald-de Waele pour les fractions volumique entre 9 et 28 %. Le modèle prédit correctement les résultats expérimentaux mais des écarts apparaissent à taux de fraction volumique élevé (28.1 %). Le modèle rhéologique dépend principalement de l'expression du coefficient de consistance. Sur la corrélation choisie pour ce paramètre corréle moins bien le point à 28 %, ce qui explique les différences sur le rhéogramme.

#### 4. Conclusions

Les cristaux d'hydrates de CO<sub>2</sub> possèdent des spécificités thermodynamiques avantageuses pour des applications en réfrigération et en climatisation : enthalpie de fusion élevée et température de dissociation positive. Un dispositif expérimental de calorimétrie a été utilisé pour étudier la solubilité du ternaire CO<sub>2</sub> + TBPB + eau. Les premiers résultats montrent que le TBPB a tendance à favoriser la dissolution du gaz, effet salting-in. Par ailleurs, deux protocoles différents de formation d'hydrates mixtes de CO<sub>2</sub>-TBPB ont été établis. L'un par injection continue de gaz dans la solution et l'autre, par refroidissement ont été étudiés pour optimiser et déterminer les fractions solides. La méthode par injection est celle qui permet d'avoir le taux de formation le plus important, mais sa mise en pratique s'avère plus délicate. La comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle théorique montre que celui-ci est bien adapté pour évaluer la fraction de solide dans les coulis. L'étude rhéologique dans une boucle dynamique montre que le coulis d'hydrate de TBPB est un fluide non-newtonien, plus précisément se comporte comme un rhéofluidifiant et peut se modéliser par une loi de type Ostwald-de Waele. Actuellement, une étude plus complète du coulis d'hydrate est en cours pour compléter la caractérisation du coulis d'hydrate de TBPB avant d'étudier le comportement du coulis d'hydrate mixte de CO<sub>2</sub>-TBPB.

### **Références**

- Battino, R. et H. L. Clever, 1966, *Chem Rev* 395-463.
- Delahaye, A., L. Fournaison, S. Marinhas, I Chatti, J. P. Petitet, D. Dalmazzone, et W. Furst, 2006, *Ind. Eng Chem Res.* 45, 391-397.
- Delahaye, A., L. Fournaison, S. Marinhas, et M. C. Martínez, 2008, *Chem. Eng. Sci.* 63, 3551-3559.
- Desnoyers, J., G. Perron, S. Léger, B. Okamoto, T. Lilley, et R Wood, 1978, *J. Sol. Chem.* 7, 165-178.
- Fournaison, L., A. Delahaye, I. Chatti, et J. P. Petitet, 2004, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6521-6526.
- Fukushima, S., S. Takao, H. Ogoshi, H. Ida, S. Matsumoto, T. Akiyama, et T. Otsuka, 1999, Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate. *NKK Technical Report* 166, 65-70.
- Marinhas, S., A. Delahaye, et L. Fournaison, 2007; *Int. J. Ref.* 30, 758-766.
- Mayoufi, N., D Dalmazzone, A. Delahaye, P. Clain, L. Fournaison, et W. Furst, 2011. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 2987-2993.
- Mayoufi, N., D. Dalmazzone, W. Furst, A. Delahaye, et L. Fournaison, 2009, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1271-1275.
- Sloan, E. D. et C. A. KOH, 2007, *Clathrate Hydrates of natural gases*. CRC Press

### **Remerciements**

Les auteurs remercient l'ADEME pour son soutien financier dans le cadre de ce projet.