



Valorisation des hydrates pour le transport de froid et le stockage

Laurence Fournaison (Iristea)

Anthony Delahaye, Thomas Dufour



Le 16 mars 2017 – Espace Hamelin, Paris



Plan de la présentation

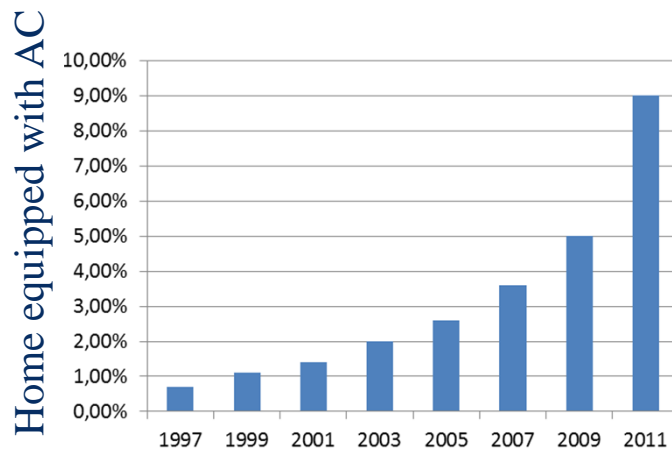
- Contexte
 - Réfrigération secondaire,
 - Domaine d'applications
 - Propriétés & Intérêt pour la réfrigération

- Travaux à Irstea sur les coulis d'hydrates
 - Approche rhéologique
 - Approche de stockage

- Conclusion et perspectives

Contexte des travaux sur les hydrates

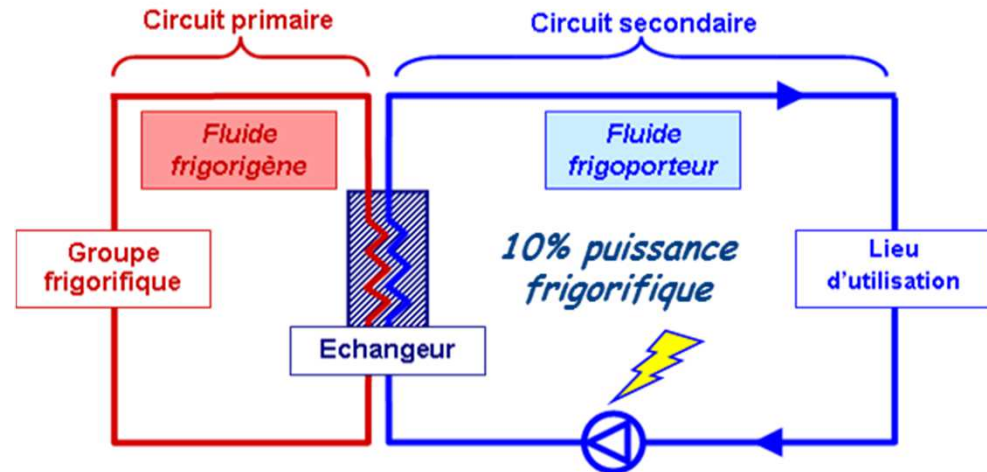
- Réduction de l'impact environnemental des systèmes frigorifiques
 - 15 % consommation électrique
 - 8 % rejets de Gaz à Effet de Serre : Effets directs (Fluides) + indirects (Energie)
- Nouvelle réglementation : F-gaz 2015
 - Utilisation de fluides à faible pouvoir de réchauffement (GWP)
 - Confinement des installations
- Changement climatique



Conséquences:

- Augmentation des pics de consommation
- Augmentation des quantités de réfrigérants

Réfrigération secondaire



Réfrigération secondaire

Fluide neutre pour transporter le froid

+Confinement des fluides frigorigènes
+Réduction de charge par un **facteur 10**

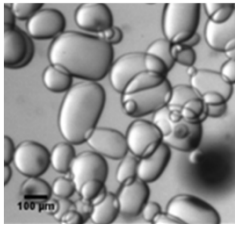
–Pertes exergétiques (pompe, échangeur)

Solution : Fluide Frigoporteur Diphasique (FFD, ...Coulis d'hydrates)

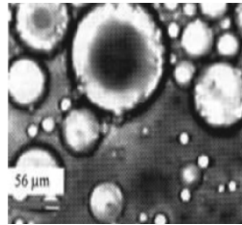
- Fluide secondaire neutre à haute densité énergétique
⇒ Améliore le dimensionnement et l'efficacité du système (↘ Pertes exergétiques)

FFD : Intérêt pour le stockage et le transport de froid

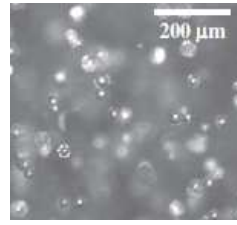
- Fluide constitué de particules en suspension dans une phase liquide



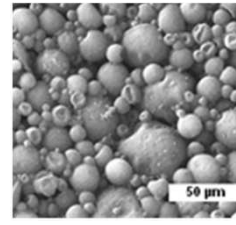
Glace ¹



Paraffine ²



Hydrates ³



Microencapsulés ⁴

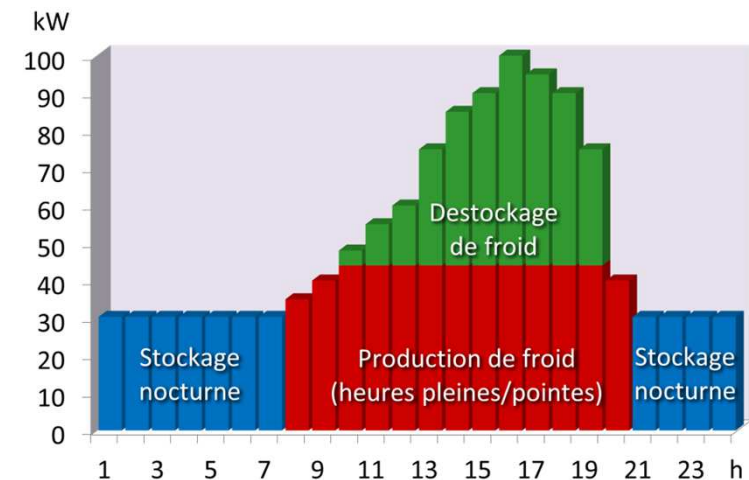
Applications

Grande distribution
Fromageries
Cuisines centrales
Climatisation (Jap/All)
Stockage thermique

- Intérêt : Changement de phase solide/liquide

Coulis 25% (100 kJ/kg) ~ 5 x Liquide ($\Delta T=5^{\circ}\text{C}$)

- ⇒ Débits / Tailles : Dimensionnement
- ⇒ Température stable : Efficacité, Confort
- ⇒ Stockage : Écrêtage de pics
Dimensionnement, Flexibilité, Efficacité

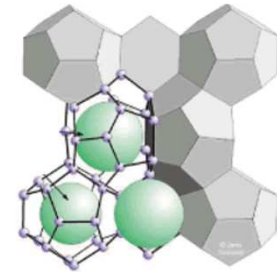


Hydrates : Propriétés & Intérêt pour la réfrigération

- Intérêt pour la réfrigération : stockage et transport de froid
 - + Chaleur latente équivalente à celle de la glace
 - + Stable à $T > 0$ (climatisation)
 - + Taille de cristaux $\sim 50 \mu\text{m}$ (écoulement, transferts)
 - + Formation par injection de CO_2 (non-mécanique)

FFD	PCM	T (K)	ΔH (kJ.kg^{-1})	ΔH (kWh.m^{-3})
Emulsion	Paraffine	281,1	174	37
Coulis	Glace	273,1	333	84
Coulis	Hydrate CO_2	273,6	374	110
	Hydrate TBAB	285,1	193	57

Hydrate simple



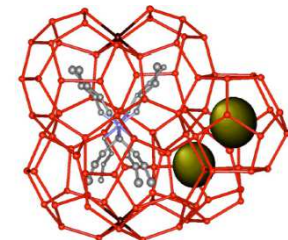
(Marum.de, 2009)

- Inconvénients
 - $P \sim 10\text{-}20$ bar (Hydrate CO_2)
 - Phénomènes d'agglomération
 - Cinétique / Transfert

⇒ Solutions

- ✓ Thermodynamique : Hydrates à P réduite – hydrates de sels/mixtes
- ✓ Physico-chimique / Mécanique

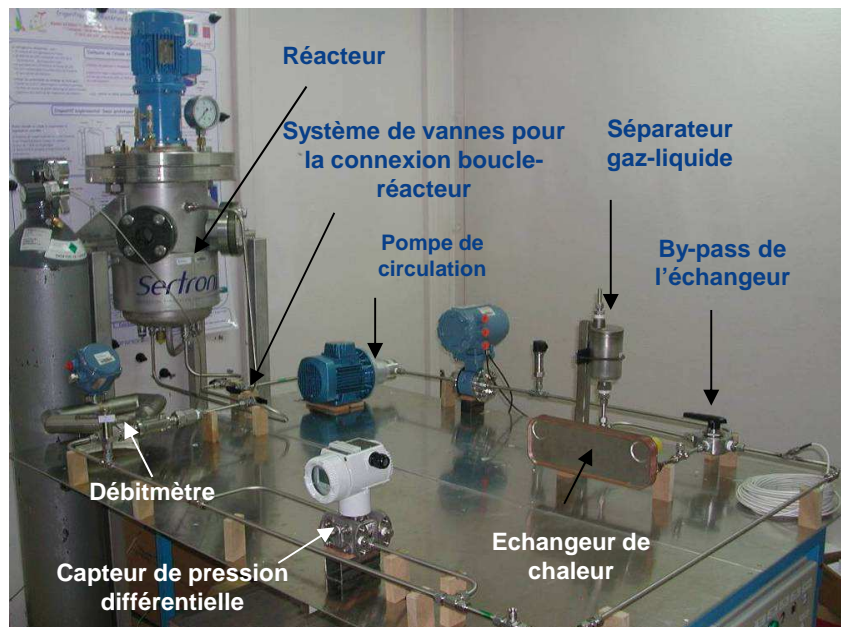
Hydrate mixte



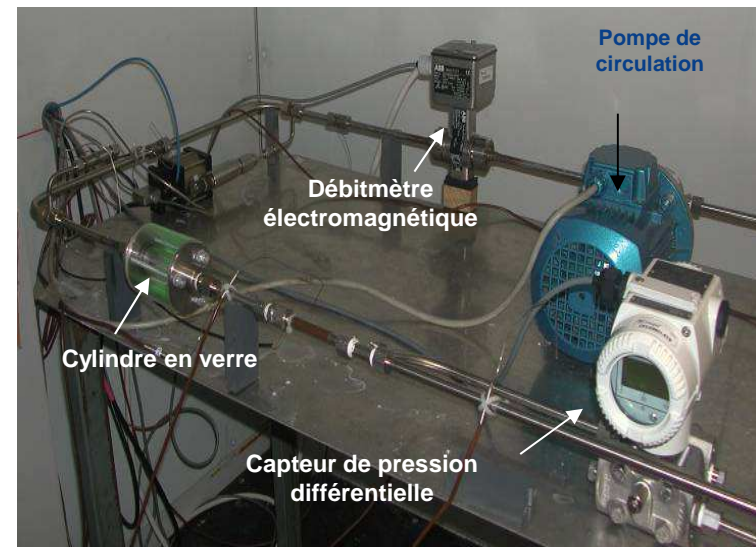
(Shimada et al., 2005)

Caractérisation rhéologique et stockage

Moyens expérimentaux



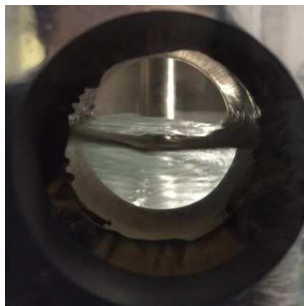
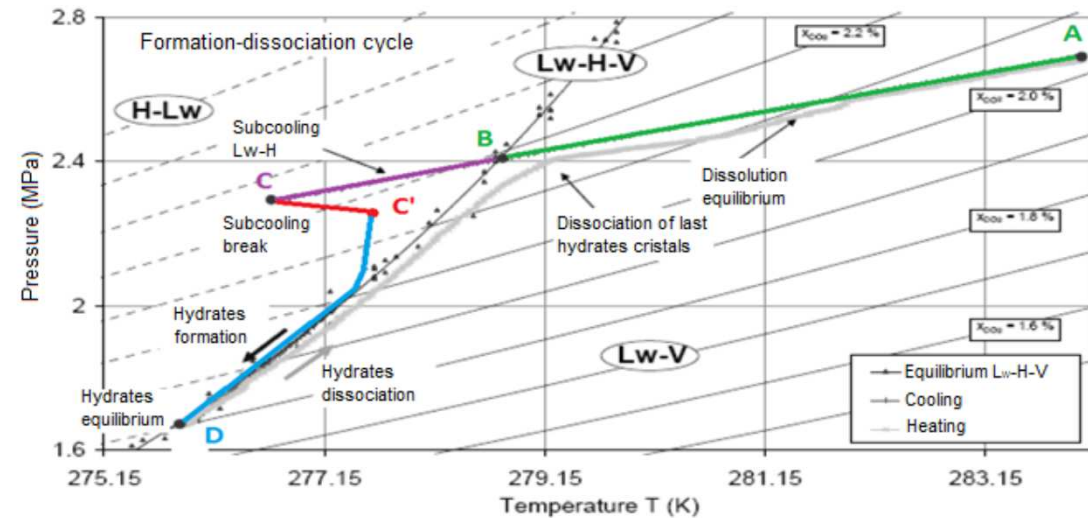
Boucle + Réacteur (25 l)



Boucle

Processus de formation des hydrates de CO₂

- A-B: Refroidissement
- B-C: Surfusion (Lw-V) sans hydrates
- C-C': rupture de surfusion (début de la cristallisation)
- C'-D: Refroidissement et formation d'hydrates
- D-A: Chauffage et dissociation d'hydrates



Avant formation

$$P = P_{\text{atm}}$$

$$T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



Après formation

$$P = 25 \text{ b}$$

$$T = 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Protocole:

- Système fermé
- Température initiale identique
- Pressions initiales de 17 à 32 bar

Quantité d'hydrates

- ~ fonction $n_{\text{CO}_2, \text{tot}}$ & (P, T) finales
- ~ solubilité, nb_h

Rhéologie

Objectifs

- Propriétés d'écoulement \Rightarrow Viscosité ?
- Détermination de la fonction : $\tau = f(\dot{\gamma})$

Rhéologie : classes de fluides

- Pascal : non visqueux – contrainte $\tau = 0$

- Newtonien $\tau = \mu\dot{\gamma}$

- non-Newtonien : Herschel-Bulkley $\tau = k\dot{\gamma}^n + \tau_0$

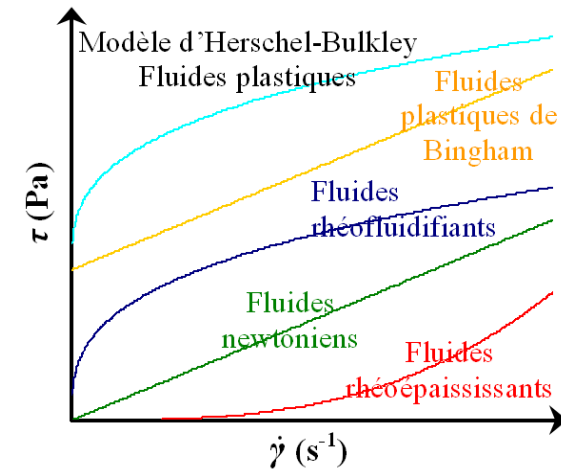
- Indice de consistance k

- Si indice de comportement $n = 1$: Fluide de Bingham $\tau = k\dot{\gamma} + \tau_0$

- Si contrainte seuil $\tau_0 = 0$: Ostwald-de Waele (OdW, loi puissance) $\tau = k\dot{\gamma}^n$

- Dépendance en fonction du temps (Hystérésis)

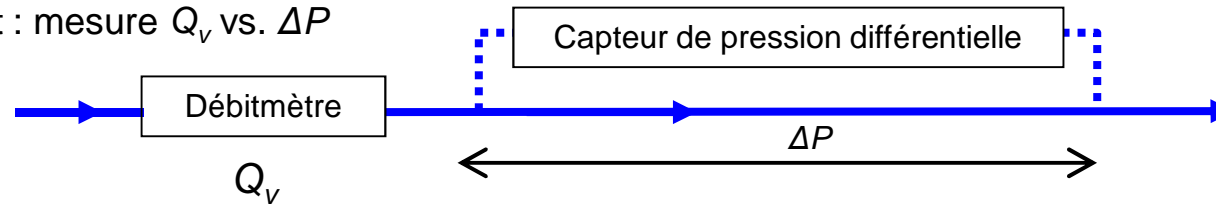
- Thixotropie (yaourt, suspension colloïdale) / Rhéopexie (crème fouettée)



Rhéologie – Méthodologie

■ Principe du viscosimètre d'Ostwald (capillaire)

- Ecoulement : mesure Q_v vs. ΔP



Hypothèses principales : régime laminaire & glissement à la paroi négligé

Objectif : Relier contrainte à la paroi τ_p et taux de déformation $\dot{\gamma}_p$... HB

identification

$$\tau = k\dot{\gamma}^n + \tau_0$$

- Détermination de la contrainte de cisaillement

$$\tau_p = \frac{D\Delta P}{4L}$$

- Application de l'équation de Rabinowitsch et Mooney (Skelland, 1966)

$$\frac{Q_v}{\pi R^3} = \frac{1}{4} \left(\frac{8u_d}{D} \right) = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau$$

dérivation

⇒ vitesse (taux)
de déformation

$$\dot{\gamma}_p = \left(\frac{8u_d}{D} \right) \left(\frac{3n+1}{4n} \right)$$

avec l'indice
de comportement

$$n = \frac{d \ln \frac{D\Delta P}{4L}}{d \ln \frac{8u_d}{D}}$$

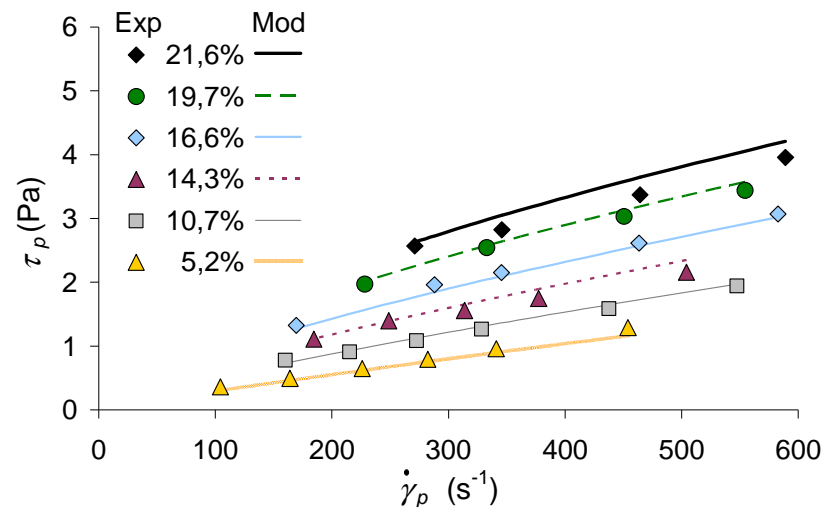
et la viscosité apparente

(Andersson et Gudmundsson, 2000)

$$\mu_{app} = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p}$$

Rhéologie – Résultats

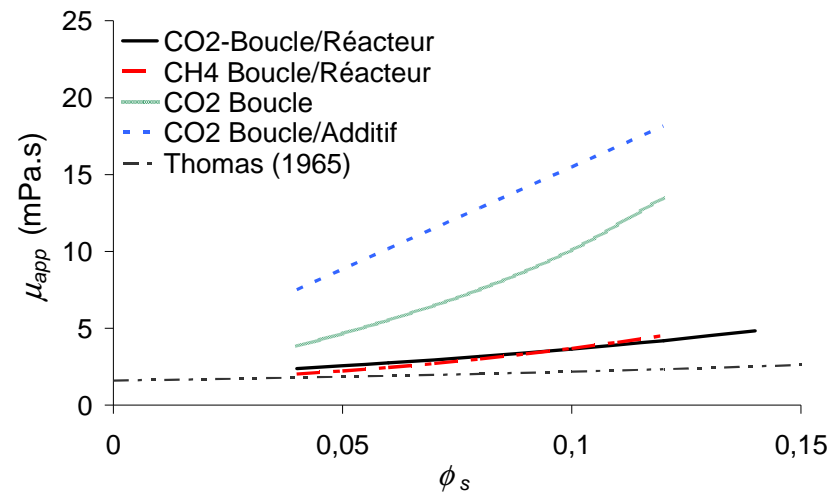
■ Coulis d'hydrates de CO₂ (boucle + réacteur)



Dispositif	Hydrate	Modèle rhéologique	ϕ_s	Type	Références
Boucle simple	CO ₂	$\tau_p = 1900 (2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln\phi_s)})$	0,04-0,1 0,1-0,2	OdW Rhéoép. HB Rhéofl.	<i>Delahaye et al. (2008)</i>
Boucle simple	CO ₂ (TA)	$\tau_p = (0,111 \phi_s + 0,0033) \dot{\gamma}_p$	0,04-0,1	Newtonien	<i>Delahaye et al. (2011)</i>
Boucle+ Réacteur	CO ₂	$\tau_p = 0,0018 e^{17,98\phi_s} \dot{\gamma}_p^{(-1,82\phi_s+1,01)}$	0-0,22	OdW Rhéofl.	<i>Jerbi et al. (2013)</i>
Boucle simple	TBPB	$\tau_p = (0,273 + 2,15\phi_s)^{4,65} \cdot \dot{\gamma}_p^{0,542 \exp\left(-\frac{\phi_s}{0,151}\right) + 0,434}$	0-0,28	OdW Rhéofl.	<i>Clain et al. (2012)</i>

Rhéologie – Résultats

- Données de viscosité apparente issues des rhéogrammes



- Viscosité croît avec la fraction solide (classique)
- Supérieure à Thomas (1965) (cf. glace)
- Valeurs en réacteur comparables à coulis de CH₄
Andersson et Gudmundsson (2000)
Bien que modèles différents : Bingham vs. OdW
- Valeurs avec réacteur < boucle simple
Effet de l'agitation sur la structure du coulis
(agglomération, résistance à l'écoulement, τ_0)

Rhéologie – Etat de l'art sur les coulis

■ Coulis de glace et coulis d'hydrates (milieu aqueux)

Références	Solide	Viscosimètre	ϕ_s	Comportement
<i>Bel (1996)</i>	Glace	Rotatif	0-0,12 0,12-0,33	Newtonien ($\mu_{app} = 28$ mPa.s) Non-Newtonien
<i>Christensen et Kauffeld (1997)</i>	Glace	Ostwald	0-0,15 0,15-0,35	Newtonien Bingham/OdW Rhéofl.
<i>Ben Lakdhar (1998)</i>	Glace	Ostwald	0-0,06 0,13-0,28	Newtonien OdW Rhéofl.
<i>Fukushima et al. (1999)</i>	Hydrate de TBAB	Ostwald	0,22-0,31	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 30-2000$ mPa.s
<i>Andersson et Gudmundsson (2000)</i>	Hydrate de CH ₄	Ostwald	0,01-0,1	Bingham : $k : 1-3,5$ mPa.s
<i>Darbouret et al. (2005)</i>	Hydrate de TBAB	Ostwald	0,04-0,53	Bingham : $k : 8-170$ mPa.s
<i>Xiao et al. (2006)</i>	Hydrate de TBAB	Ostwald	0-0,16	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 4-42$ mPa.s
<i>Delahaye et al. (2008)</i>	Hydrate de CO ₂	Ostwald	0,04-0,1 0,1-0,2	à 400 s ⁻¹ : - OdW Rhéoép. - HB Rhéofl. : $\mu_{app} : 10-42$ mPa.s
<i>Wang et al. (2008)</i>	Hydrate de R141b	Ostwald	0,1-0,68	OdW Rhéoép. : $\mu_{app} : 1,1-1,7$ mPa.s
<i>Delahaye et al. (2011)</i>	Hydrate de CO ₂ + TA	Ostwald	0,04-0,1	Newtonien : $\mu_{app} : 7,7-19,9$ mPa.s
<i>Ma et al. (2010)</i>	Hydrate de TBAB	Ostwald	0,06-0,2	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 3-100$ mPa.s
<i>Kumano et al. (2011)</i>	Hydrate de TBAB	Ubbelohde	0,02-0,25	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 2-5$ mPa.s
<i>Hashimoto et al. (2011)</i>	Hydrate de TBAF	Plaque	0-0,42	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 10-750$ mPa.s
<i>Clain et al. (2012)</i>	Hydrate de TBPB	Ostwald	0-0,28	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 4-41$ mPa.s
<i>Jerbi et al. (2013)</i>	Hydrate de CO ₂	Ostwald	0-0,22	OdW Rhéofl. : $\mu_{app} : 2-8$ mPa.s

Tendances

- Viscosimètre
Ostwald

- Comportement

Glace :

Newtonien

non-Newtonien

Hydrate :

non-Newtonien

Rhéofluidifiant

- Viscosité

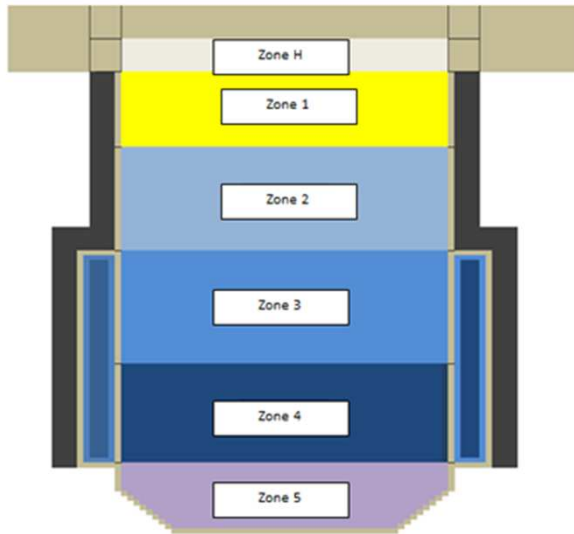
variable...

souvent < 100 mPa.s

($\phi_s < 30$ %)

Modélisation du réservoir de stockage

Caractérisation du réservoir



16 zones:

- 6 liquide et gas
- Haut du réservoir divisé en 4
- Parois divisées en 6 parts

Bilan d'énergie

$$mc_p \frac{dT}{dt} = \sum \phi_{conduction} + \sum \phi_{convection}$$

Méthode des volumes finis and schéma implicite

$$mc_p \frac{(T_1^{i+1} - T_1^i)}{dt} = \sum \frac{T_1^{i+1} - T_2^{i+1}}{R_{cond,2}} + \sum \frac{T_1^{i+1} - T_2^{i+1}}{R_{conv,2}}$$

Coefficient de transfert de chaleur h

$$h = \frac{\lambda Nu}{D}$$

Corrélation pour Nusselt :

$$Nu = 0.33 Re^{(2/3)} Pr^{(1/3)} \mu^{0.14}$$

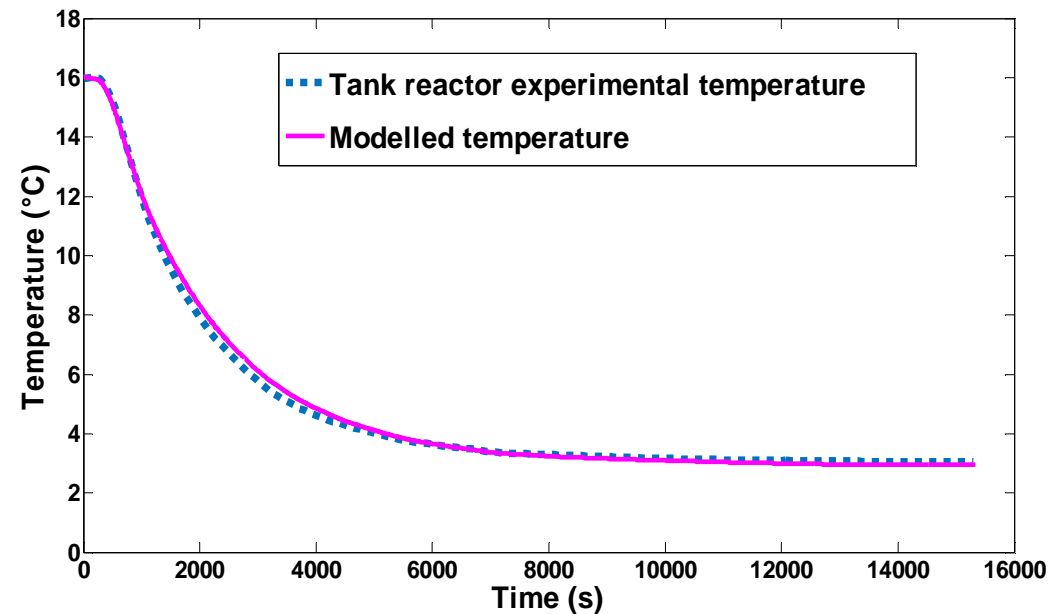
Résultats de modélisation : Validation sur l'eau

Comparaison entre le modèle et l'expérience pour le refroidissement de l'eau avec agitation

Conditions:

$$T_i = 16 \text{ °C}$$

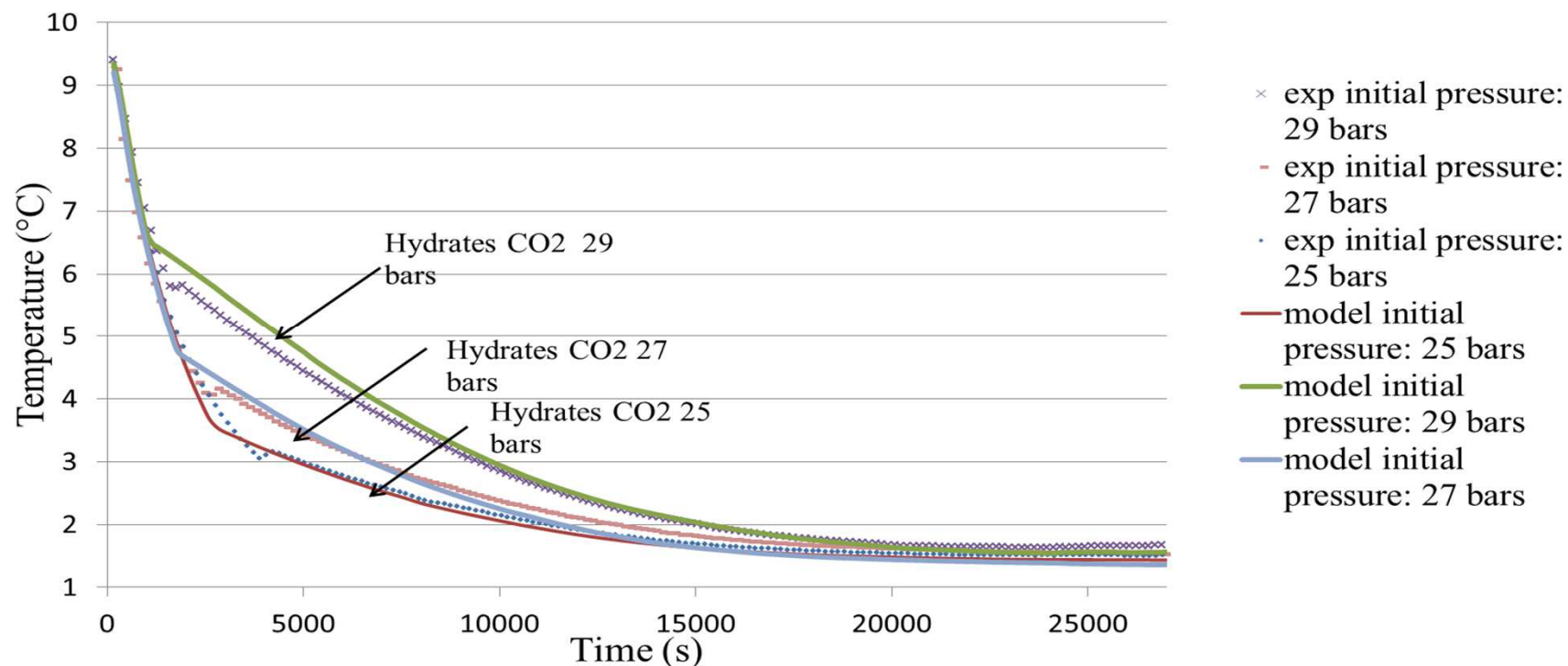
$$T_f = 3 \text{ °C}$$



Modèle en bon accord avec l'expérience

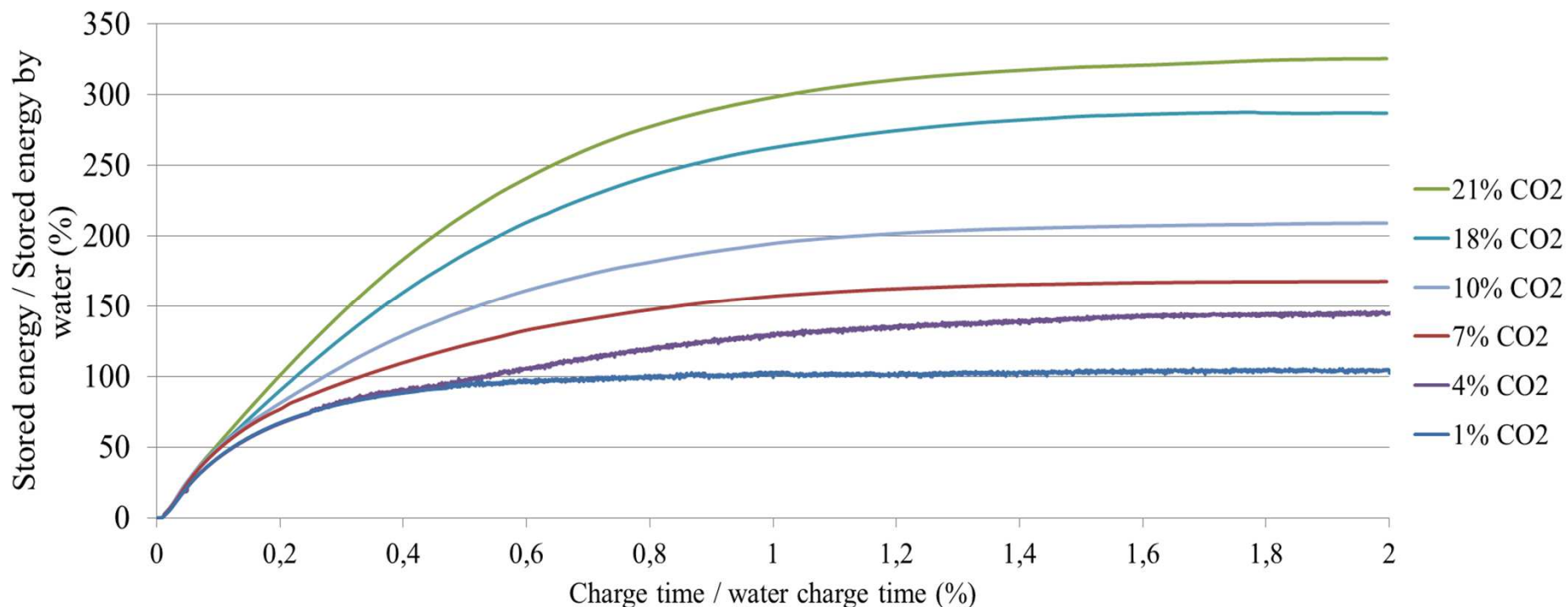
Résultats de modélisation : Validation sur les hydrates de CO₂

Comparaison entre le modèle et l'expérience lors du refroidissement avec formation d'hydrates:



Modèle en bon accord avec les résultats expérimentaux
Ne prend pas en compte la surfusion

Bilan sur le potentiel de stockage



Un coulis à 21 % améliore de 300 % la quantité d'énergie stockée par rapport à l'eau pendant la même durée



Conclusions

- Rhéologie
 - Viscosité croît avec la fraction solide (classique)
 - Valeurs en réacteur comparables à coulis de CH₄
 - Valeurs avec réacteur < boucle simple
-
- Stockage
 - Le modèle permet de prédire la cinétique de refroidissement dans le réservoir avec et sans hydrates
 - Impact de la pression sur la cinétique de stockage



Perspectives

➤ Rhéologie

- Recherche d'additifs pour limiter les pertes de charge
- Mesure de viscosité pour les écoulements non laminaires
- Travaux sur d'autres coulis d'hydrates (sels)

➤ Stockage

- Modélisation du déstockage
- Validation du modèle pour un plus grand volume

➤ Couplage

- Ecoulement, distribution du fluide
- Restitution d'énergie
- Stockage



Merci de votre attention

Laurence.fournaison@irstea.fr

Projet ANR Crisalhyd (2014-2018)