

Caractérisation de coulis d'hydrate de CO₂ en présence d'additifs.

María del Carmen MARTÍNEZ, Anthony DELAHAYE, Laurence FOURNAISON, Antoine FAUCOMPRE

Cemagref – GPAN,
Parc de Tourvoie BP 44 – 92163 Antony Cedex
*(auteur correspondant : carmen.martinez@cemagref.fr)

Résumé – Une caractérisation rhéologique d'un coulis d'hydrate de CO₂ en circulation dans une boucle dynamique a été réalisée. Le coulis d'hydrate a été formé par injection de CO₂ dans un liquide refroidi. Cette étude s'appuie sur un modèle rhéologique empirique de type Herschel-Bulkley intégrant un modèle de fraction solide. Modèle et valeurs expérimentales sont en bon accord mais seulement aux faibles concentrations en particule (< 10%). Des phénomènes d'instabilité sont observés au-delà de quelques heures. Dans le but d'améliorer la stabilité et l'écoulement du coulis, des surfactants de type dispersant peuvent être employés. Ces additifs peuvent avoir une influence sur la cinétique de dissolution du CO₂ en solution aqueuse et donc sur la cinétique de formation des hydrates. Les conditions d'écoulement et donc de stabilité du coulis pourraient en être modifiées. La seconde étape de l'étude a ainsi consisté à mesurer l'impact de différents additifs sur la cinétique de dissolution du CO₂ en solution aqueuse en s'appuyant sur un dispositif d'ATD. Les résultats montrent que la vitesse moyenne de dissolution du CO₂ dans l'eau après la première minute d'injection à 2 MPa et 293 K peut être doublée en présence de surfactant.

Nomenclature

ϕ_s	taux d'hydrate (m ³ .m ⁻³)	τ_p	contrainte de cisaillement à la paroi, Pa
$\dot{\gamma}_p$	taux de déformation à la paroi, s ⁻¹	D	diamètre de conduit, m
ΔP	perte de charge, Pa	P	pression, Pa
u	vitesse, m.s ⁻¹	τ_0	contrainte de cisaillement minimale, Pa
k	indice de consistance, Pa.s	n	indice de comportement

1. Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la réfrigération secondaire, technologie visant à diminuer l'emploi des fluides frigorigènes en utilisant des fluides frigoporteurs neutres pour l'environnement. Ces fluides transportent le froid du lieu de production au lieu de consommation, ce qui permet de confiner et de réduire les quantités de frigorigènes, et de réduire leur impact sur l'environnement. Cependant, cette technologie peut générer des pertes exergétiques de par l'ajout de pompes et d'échangeurs de chaleur dans la boucle de circulation secondaire. Pour pallier ces pertes, il est possible d'utiliser un fluide frigoporteur diphasique (FFD) solide-liquide composé de particules solides dispersées dans une phase liquide de transport. La chaleur latente de fusion du solide peut ainsi être exploitée pour augmenter la densité énergétique du fluide. Les FFD permettent de réduire les amplitudes de températures dans la boucle secondaire, ce qui contribue à améliorer l'efficacité du système. Les FFD les plus répandus sont les coulis de glace (cristaux de glace dispersés dans une solution aqueuse) mais leur développement se heurte à des contraintes technologiques liées en particulier à la limitation en puissance des générateurs à surface raclée ou brossée. Pour éviter

l'usage de générateurs mécaniques, une solution consiste à employer des coulis d'hydrates de CO₂ générés par injection de gaz dans un liquide refroidi. Par ailleurs, les hydrates de CO₂ présentent des enthalpies de dissociation supérieures à la chaleur latente de fusion de la glace, et ils sont stables à températures positives donc adaptés pour la climatisation.

Des premiers travaux de calorimétrie [1], [2] ont permis de montrer que les enthalpies de dissociation et les températures d'équilibre des hydrates sont adaptées à l'application FFD. Par ailleurs, une étude en boucle dynamique [3], [4] a permis de proposer des premières caractérisations des coulis d'hydrates de CO₂ en écoulement. Il s'agissait principalement de proposer une méthodologie de formation du coulis par injection de CO₂ dans l'eau et de modéliser sa fraction en particules solides au moyen d'un bilan sur le CO₂. Les résultats ont montré qu'il était difficile de maintenir le coulis d'hydrates stable au-delà de quelques heures.

La présente étude concerne la suite de ces travaux, soit une caractérisation rhéologique en boucle dynamique du coulis d'hydrate de CO₂ formé par injection. Cette étude s'appuie sur un modèle rhéologique empirique et le modèle de fraction en particules solides. Afin d'améliorer la stabilité des coulis dans le temps, une solution envisagée consiste à employer des additifs de type surfactants/antiagglomérants. Certains additifs peuvent agir sur la cinétique de dissolution du CO₂ dans l'eau, et par conséquent sur la cinétique de formation des hydrates, elle-même liée aux conditions d'écoulement du coulis. Ainsi, il s'agit ici d'étudier l'impact de différents additifs sur la cinétique de dissolution du CO₂ dans l'eau. Cette étude est réalisée au moyen d'un dispositif d'ATD présenté précédemment [1], [2].

2. Matériel et méthodes

2.1. Boucle expérimentale

La boucle (Figure 1), d'un volume intérieur de 294 ml, est formée par des tubes en acier inoxydable (diamètres : extérieur 10 mm, intérieur 8 mm). Température et pression sont contrôlées par sept thermocouples de type T (± 0.3 K) et deux capteurs de pression (0-5 MPa, ± 0.05 % de l'échelle totale). La boucle comporte aussi un capteur de pression différentielle (ABB 265DS, 0-400 mbar, ± 0.01 %). Le fluide circule au moyen d'une pompe (Micro Pump 220, 0-170 l·h⁻¹) et le débit est mesuré par un débitmètre électromagnétique (ABB DS21, 0-1800 l·h⁻¹, ± 5 % sur la lecture). L'injection du gaz se fait par un capillaire et est contrôlée grâce à une pompe seringue (ISCO 1000 D) connectée à une électrovanne. Un cylindre en verre inséré dans la boucle permet la visualisation de la formation de l'hydrate. La boucle est placée à l'intérieur d'un caisson (6 m³) comportant un hublot et un régulateur PID de température qui permet de contrôler la température de la boucle. La boucle est partiellement remplie d'eau dégazée qui circule refroidie à la température désirée. Le CO₂ nécessaire pour produire le coulis au taux d'hydrate, ϕ_s , souhaité est stocké à l'intérieur de la pompe seringue. Il est injecté progressivement par variation du volume de la pompe qui travaille à débit de gaz constant, entre 0.5 et 5.0 ml·min⁻¹, à l'aide d'une régulation sur l'électrovanne permettant de maintenir constante la pression à l'intérieur de la pompe.

2.2. Additifs : surfactants et antiagglomérants

La bibliographie concernant l'emploi de surfactants en présence d'hydrates de gaz fait souvent référence à ceux utilisés en milieux organiques dans le domaine pétrolier où l'objectif est d'éviter la formation, la croissance et l'agglomération d'hydrates dans les conduites [5]. C'est dans ce domaine que sont apparues les premières études sur des surfactants ajoutés en petites quantités capables de promouvoir la formation d'hydrates de gaz [6]. Concernant les milieux aqueux, les études sont plus rares. Mastai et al. [7] proposent des surfactants de type

"block copolymers" capables de limiter la croissance des cristaux de glace et expliquent que leur action est efficace due à un comportement semblable à celui de "l'antifreeze protein" présent dans les poissons et les plantes des régions froides. Dans le domaine des coulis de glace, des additifs comme "l'antifreeze protein", "silane coupling agent", "block copolymers" et surfactants anioniques ou non-ioniques ont aussi été utilisés afin d'éviter l'agglomération des cristaux ou une excessive croissance nuisible pour l'écoulement du coulis [8]. D'autre part, Rogers et al. [9] ont montré que des biosurfactants anioniques étaient capables de promouvoir la formation d'hydrates d'hydrocarbures en milieu aqueux, excepté dans le cas de l'hydrate de CO₂, en raison de la faible affinité du CO₂ pour les groupes hydrophobiques du surfactant et par conséquent, de la faible dissolution du surfactant en présence de CO₂. Un screening d'additifs s'avère par conséquent nécessaire afin de pouvoir obtenir des coulis d'hydrate de CO₂ stable dans le temps et sans inhibition de la formation des hydrates. Deux additif ont été envisagés pour cette étude en raison de leur possible compatibilité avec le système CO₂-eau étudié : A, un surfactant ; et B, un antiagglomérant.

2.3. Dispositif d'analyse thermique différentielle

Le dispositif employé est celui décrit par Fournaison et al. [1]. Il permet d'effectuer des analyses thermiques différentielles mais il peut aussi être employé pour l'étude de la cinétique de dissolution du CO₂. Pour cela, le protocole suivi est le suivant : la cellule de mesure de volume constant est partiellement remplie de solution (eau ou eau + additif) à pression ambiante. Elle est ensuite isolée et immergée dans un bain thermostaté. Après stabilisation de la température à l'intérieur de la cellule, l'injection de CO₂ est effectuée par détente depuis une bouteille de CO₂ équipée d'un manodétendeur. La vanne d'accès à la cellule est ouverte à 100 % pendant une minute. L'équilibre de dissolution (pression constante) est supposé atteint 80 minutes après le début de l'injection. On considère que les faibles concentrations d'additif employées n'ont pas d'influence sur cet équilibre.

3. Résultats et discussion

3.1. Boucle expérimentale

L'évolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue obtenue pendant la formation d'un coulis d'hydrate est illustrée sur la Figure 2. A mesure que l'injection du gaz progresse, la pression à l'intérieur de la boucle augmente, la température augmente aussi légèrement (~0.5 K) due principalement à la dissolution du gaz dans l'eau et aussi à la compression de la phase gazeuse. Toutefois, la température se stabilise au bout d'environ 30 minutes, ce qui pourrait correspondre à une dissolution du gaz plus lente à mesure qu'on s'approche de la saturation du liquide. Après avoir atteint puis dépassé les conditions thermodynamiques d'équilibre correspondant à la formation de l'hydrate, on assiste à une période de métastabilité où l'hydrate ne se forme pas et où la pression continue à augmenter. A partir d'un certain degré de surfusion, la formation de l'hydrate a lieu comme en témoigne la brusque augmentation de température (formation exothermique) et la baisse de pression (l'hydrate consomme plus de gaz que le liquide, ce qui compense également la dilatation des phases denses). Le coulis est visible au travers du cylindre en verre : le fluide initialement transparent devient trouble dû à l'apparition de petits cristaux. Après la fin de l'injection, pression et température reviennent progressivement au voisinage des valeurs d'équilibre thermodynamique, puis il y a une période de stabilité.

Deux phénomènes simultanés ont été observés avec cette méthode : d'une part la formation de l'hydrate n'a pas lieu seulement au sein de la phase liquide où le gaz est injecté, mais peut aussi avoir lieu à l'interface gaz-liquide. Effectivement, la vitesse de gaz injecté au sein du

fluide est plus rapide que sa vitesse de dissolution, ce qui donne lieu à une accumulation de CO₂ dans la phase vapeur, visible dans le cylindre en verre. Les cristaux ainsi apparus sont plus grands que ceux formés au sein du fluide. Ils forment de petites plaques qui peuvent grandir et enfermer une bulle de gaz, puis éclater pour circuler et se trouver dispersées dans le fluide. Si toute l'interface devient solide, il peut aussi y avoir un rétrécissement du conduit. D'autre part, une agglomération de cristaux d'hydrates a aussi été observée. Elle peut donner lieu à un bouchage partiel dans des parties stagnantes de la boucle (capteurs de pression, capteur différentiel de pression) Entre 2 et 3 heures après la fin de l'injection, les conditions deviennent instables, tout d'abord avec des instabilités de la pression qui a une tendance à augmenter, puis une instabilité et une augmentation de la température ; simultanément le fluide devient de moins en moins trouble. L'instabilité peut être expliquée comme une conséquence des éventuels rétrécissements dans la boucle (compression et détente) et de possibles hétérogénéités en température dans le système.

La méthode choisie pour déterminer expérimentalement le comportement rhéologique du coulis est celle du viscosimètre capillaire ou viscosimètre d'Ostwald, utilisant les équations (1, 2, 3) dérivées de la relation générale de Rabinowitsch, en considérant que ce comportement peut être assimilé à celui d'un fluide pseudo-homogène. De cette façon la contrainte de cisaillement et le taux de déformation peuvent être représentés par leurs valeurs à la paroi, τ_p et $\dot{\gamma}_p$, qui peuvent être déterminés en fonction des valeurs de perte de charge, ΔP , de vitesse d'écoulement, u , et des caractéristiques de la conduite diamètre, D , et longueur, L . Le comportement rhéologique peut s'ajuster au modèle général de Herschel-Bulkley (4).

$$\tau_p = \frac{D\Delta P}{4L} \quad \dot{\gamma}_p = \left(\frac{8u}{D}\right)\left(\frac{3n+1}{4n}\right) \quad \text{Où } n = \frac{d \ln\left(\frac{D\Delta P}{4L}\right)}{d \ln\left(\frac{8u}{D}\right)} \quad (1), (2) \text{ et } (3)$$

$$\tau_p = \tau_0 + k\dot{\gamma}_p^n \quad (4)$$

Cette partie de l'étude est détaillé dans la thèse de Mlle Marinhas [10]. Dans cette thèse les paramètres rhéologiques du modèle Herschel-Bulkley sont obtenus en s'appuyant sur les données expérimentales mesurées dans la boucle dynamique en fonction du taux d'hydrate du coulis calculé. Le modèle empirique proposé est :

$$\tau_p = 1900 \left[2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln\phi_s)} \right] \quad (5)$$

Cette étude présente la comparaison du modèle avec des données expérimentales à des débits initiaux de circulation d'eau compris entre 131 et 145 l·h⁻¹ et à des températures de refroidissement de l'eau initiales comprises entre 2 et 4 °C. Les conditions décrites sont comprises dans le domaine de valeurs pour lequel le modèle (5) est applicable. Le taux d'hydrate est calculé en fonction des conditions de température et de la quantité de CO₂ injectée à partir du modèle de conversion en hydrate décrit par Marinhas et al. [3]. La Figure 3 montre les rhéogrammes expérimentaux obtenus dans cette étude pour des taux d'hydrate de 4, 10 et 16 %, et la prédiction du modèle pour ces mêmes taux. Le modèle décrit de façon correcte la plus grande partie des résultats, mais à mesure que le taux d'hydrate augmente dans le coulis, certains résultats expérimentaux ne s'ajustent pas aux résultats du modèle (sur la Figure 3 des points expérimentaux correspondants à concentrations de 10 et 16 % s'alignent avec ceux de concentration de 4 %). L'explication peut être liée au comportement du coulis à haute concentration d'hydrate du aux phénomènes décrits dans la section 2.1 : l'agglomération de l'hydrate fait descendre le taux d'hydrate en suspension et la vitesse d'écoulement peut se

voir affecté par le rétrécissement produit dans la boucle. Le modèle empirique proposé, éq. (5), peut également avoir été affecté par ces phénomènes, même si les données où l'agglomération était évidente n'ont pas été retenues. L'utilisation d'additifs capables d'accélérer la dissolution du CO₂ et d'éviter l'agglomération semble être nécessaire pour pouvoir valider un modèle rhéologique dans des conditions optimales d'écoulement du coulis.

3.2. Dispositif d'analyse thermique différentielle

Plusieurs essais ont été réalisés selon la méthode décrite précédemment avec les additifs A et B. La concentration de l'additif A en solution est de 0.1% et de 1 % pour B. Les essais ont été réalisés dans des conditions de pression d'injection et température proches de 2 MPa et 293 K, avec des temps d'ouverture de la vanne d'injection d'une minute. La répétabilité des résultats a été vérifiée (à 2 % près). Les différents essais sont présentés dans le Tableau 1. Les quantités de CO₂ dans les différentes phases ont été calculées à partir des données de pressions partielles du CO₂ et de température dans la cellule. La quantité totale a été obtenue à l'équilibre après 80 minutes de stabilisation. La quantité de CO₂ dans la phase gazeuse a été obtenue par une approche PVT en temps réel le volume connu. La quantité de CO₂ dissous en phase liquide après une minute a été déduite par différence de ces 2 grandeurs.

Echantillon	P_{eq}	$P_{1\ min}$	CO_2 injecté	CO_2 phase liquide (1 min)	Vitesse solution CO2 (1 min)	CO_2 phase liquide (éq.)	CO_2 dissous pendant la 1ère minute
	MPa	MPa	$10^{-2} * mol$	$10^{-3} * mol$	$10^{-3} * mol * min^{-1}$	$10^{-3} * mol$	%
Eau	1,347	1,852	2,515	3,090	3,090	9,607	32,2
Eau	1,501	1,790	2,421	2,993	2,993	9,287	32,2
Eau *+A 0,1%	1,299	1,775	2,602	5,024	5,024	9,920	50,6
Eau+B 1%	1,472	1,805	2,802	6,780	6,780	10,668	63,6
Eau+B 1%	1,393	1,775	2,748	6,631	6,631	10,492	63,2
Eau+B 1%	1,446	1,746	2,698	6,497	6,497	10,322	62,9

* non distillé ; 1 min = 1 min après le début de l'injection ; éq. = 80 min après le début de l'injection

Tableau 1 : Conditions expérimentales et résultats

D'après le Tableau 1, dans les conditions étudiées, la présence d'additif permet d'augmenter d'un facteur 1,6 pour l'additif A (avec une concentration de 0.1 %) et d'un facteur 2,0 pour l'additif B (avec une concentration de 1 %) la vitesse de dissolution du CO₂ dans l'eau sur la première minute d'injection. Un autre résultat intéressant pour l'application envisagée concerne la saturation en CO₂ de la solution au bout d'une minute qui est de 63 % avec l'additif B, de 51 % avec l'additif A et de 32 % avec l'eau pure.

4. Conclusion

L'obtention d'un coulis d'hydrates de gaz par injection directe de CO₂ est une technique prometteuse dans le domaine de la réfrigération secondaire. Néanmoins, comme cette étude le montre au travers des essais réalisés dans une boucle dynamique d'obtention d'hydrates, la formation et la caractérisation rhéologique d'un coulis d'hydrate de CO₂ à haut taux de solide homogène et stable dans le temps est difficile à obtenir sans additifs. Il est par conséquent nécessaire de solutionner certains aspects liés à la dissolution du CO₂ dans la solution liquide aqueuse et à l'agglomération de cristaux d'hydrates. Cette étude a permis de montrer au travers d'essais en cellules ATD comment des additifs de type surfactants/antiagglomérants pouvaient augmenter la vitesse de dissolution du CO₂ dans l'eau de façon appréciable, voire d'un facteur 2 sur un temps de mise en contact gaz-liquide d'une minute (2 MPa, 293 K). Des recherches sur d'autres types de surfactants que ceux montrés ici sont en cours. Après cette

phase initiale de screening, l'emploi d'un surfactant permettant d'accélérer la dissolution du CO₂ dans l'eau et la formation d'hydrate de CO₂ en statique sera testé dans la boucle dynamique afin d'établir son influence sur la formation, l'écoulement et la stabilité dans le temps du coulis et de valider le modèle rhéologique obtenu.

Références

- [1] L. Fournaison, A. Delahaye, I. Chatti and J.-P. Petitet, CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004), 6521-6526.
- [2] S. Marinhas, L. Fournaison, A. Delahaye, I. Chatti and J.-P. Petitet, Valorisation énergétique des hydrates de gaz appliquée à la réfrigération et la climatisation, *Congrès Français de Thermique, SFT 2004*, 2 (Giens, France, 25-28 mai 2004), 915-920.
- [3] S. Marinhas, A. Delahaye and L. Fournaison, Solid fraction modelling for CO₂ and CO₂-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants, *Int. J. Refrig.*, 30-5 (2007), 758-766.
- [4] S. Marinhas, A. Delahaye, L. Fournaison, M. C. Martínez and J.-P. Petitet, Etude d'un Coulis d'hydrate Formé par Injection Calibrée de CO₂ dans un Liquide Pré-refroidi, *Congrès Français de Thermique, SFT 2006*, (Île de Re, France, 16-19 mai 2006),
- [5] M. A. Kelland, T. M. Svartaas, J. Øvsthus and T. Namba, A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor, *Annals of the New York Accademy of Sciences*, 912 (2000), 281-293.
- [6] N. Kalogerakis, A. K. M. Jamaluddin, P. D. Dholabhai and P. R. Bishnoi, Effect of Surfactants on Hydrate Formation Kinetics, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, SPE 25188 (New Orleans, 2-5 Mars 1993), 375-383.
- [7] Y. Mastai, J. Rudloff, H. Cölfen and M. Antonietti, Control over the structure of ice and water by block copolymer additives, *Chem Phys Chem*, 3-1 (2002), 119-123.
- [8] H. Inaba, T. Inada, A. Horibe, H. Suzuki and H. Usui, Preventing agglomeration and growth of ice particles in water with suitable additives, *Int. J. Refrig.*, 28 (2005), 20-26.
- [9] R. Rogers, G. Zhang, J. Dearman and C. Woods, Investigations into surfactant/gas hydrate relationship, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56 (2007), 82-88.
- [10] S. Marinhas, *Caractérisation thermohydraulique de coulis d'hydrates de gaz en vue d'une application à la réfrigération secondaire*, Univ. of Paris 13, Cemagref (2006).

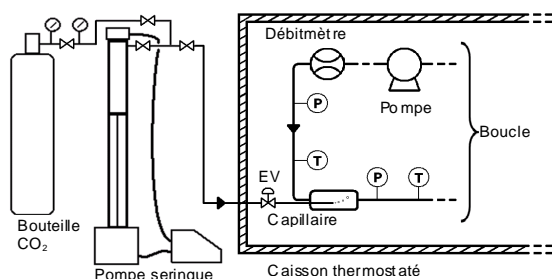


Figure 1 : Boucle expérimentale

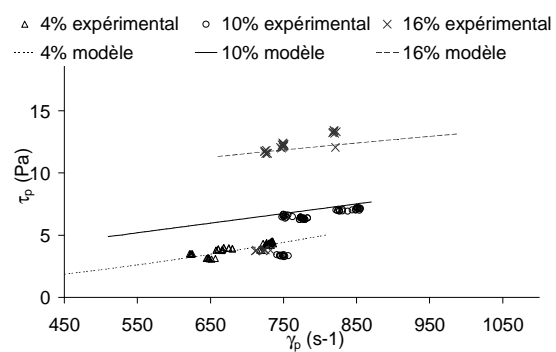


Figure 3 : Rhéogramme expérimental et prédiction du modèle Herschel-Bulkley pour des taux d'hydrate de 4, 10 et 16 %

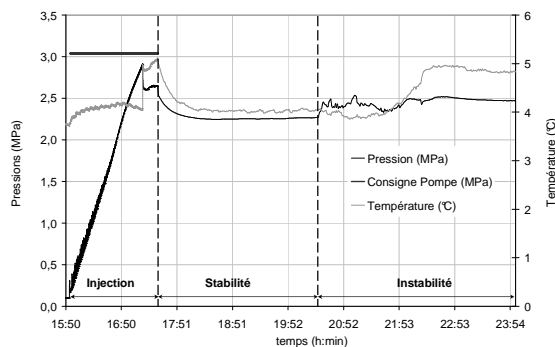


Figure 2 : Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate avec un taux d'hydrate final de 18,2 %