



Société Française de Thermique

Journée Thématique

Les hydrates, de leur caractérisation à leur application



Valorisation des hydrates pour le stockage et le transport de froid

Anthony Delahaye (Irstea)



30 janvier 2015 – Espace Hamelin, Paris

Plan de la présentation

- **Contexte**
 - Réfrigération secondaire, Intérêt des coulis
 - Origine de la thématique « hydrates » à Irstea
 - Domaine d'applications
 - Propriétés & Intérêt pour la réfrigération

- **Travaux à Irstea**
 - Axes de recherche à Irstea, Critères de valorisation
 - Approche thermodynamique
 - Approche rhéologique

- **Conclusion**
 - Bilan des travaux (2003-2014)
 - Travaux en cours

Contexte des travaux sur les hydrates à Irstea

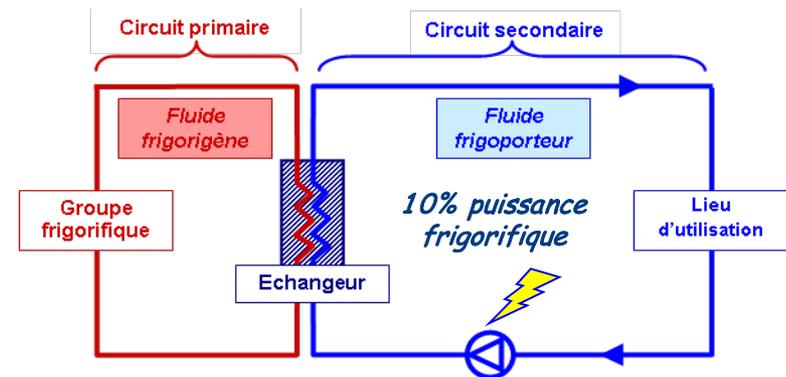
- Réduction de l'impact environnemental des systèmes frigorifiques
 - 15 % consommation électrique
 - 8 % rejets de Gaz à Effet de Serre : Effets directs (Fluides) + indirects (Energie)

- Nouvelle réglementation : F-gaz 2015
 - Utilisation de fluides à faible pouvoir de réchauffement (GWP)
 - Confinement des installations

⇒ Réfrigération secondaire

Fluide neutre pour transporter le froid

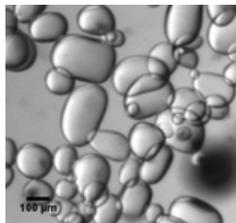
- + Confinement des fluides frigorigènes
- + Réduction de charge par un **facteur 10**
- Pertes exergétiques (pompe, échangeur)



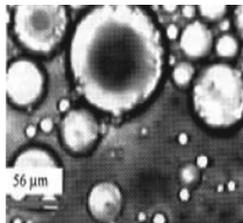
- Solution : **Fluide Frigoporteur Diphasique (FFD, ...Coulis d'hydrates)**
 - Fluide secondaire neutre à haute densité énergétique
- ⇒ Améliore le dimensionnement et l'efficacité du système (↘ **Pertes exergétiques**)

FFD : Intérêt pour le stockage et le transport de froid

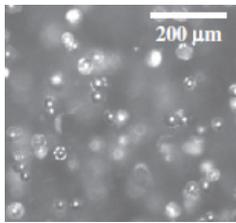
- Fluide constitué de particules en suspension dans une phase liquide



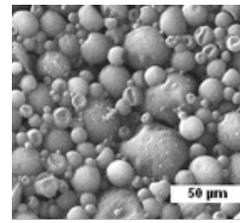
Glace ¹



Paraffine ²



Hydrates ³



Microencapsulés ⁴

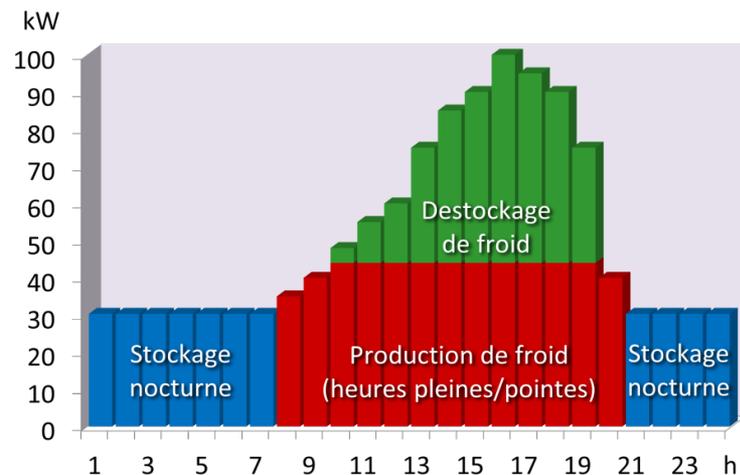
Applications

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



¹ Stamatiou et al. (2005) ; ² Xu et al. (2005) ; ³ Greaves et al. (2008) ; ⁴ Gschwander et Schossig (2006)

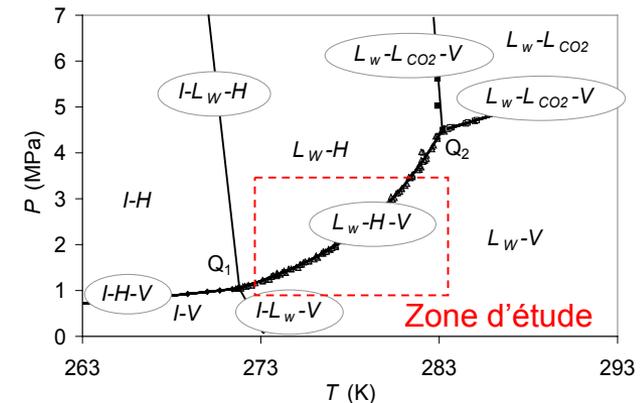
Origine de la thématique « hydrates » à Irstea

- Historique : Stockage, Coulis et Matériaux à changement de phase (PCM)
 - 1991 – Thèse *L. Fournaison* : Stockage nodule eutectique
 - 1995 – Collaboration Cethyl : Coulis de glace
 - 1998 – Thèse *M. Ben-Lakhdar* : Coulis de glace par surface raclée
 - 1999 – Projets ADEME : Mesure de concentration en glace, Détente directe / Frigoporteurs (Heatcraft)

- Génération non-mécanique de coulis de glace (ADEME, 2003)
 - Effet anti-solvant : Déplacement d'équilibre glace-liquide par injection de CO_2
 - ... **Formation d'hydrates de CO_2** : propriétés intéressantes pour applications coulis

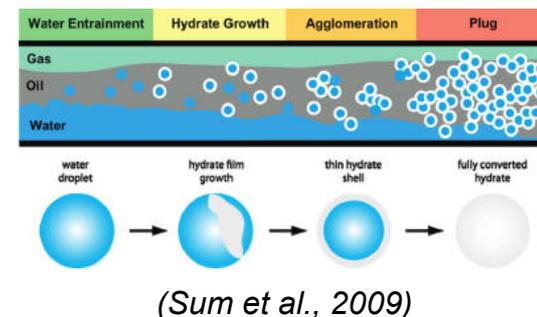
⇒ Coulis d'hydrates : à partir de 2003

- Partenariat : LIMHP (CNRS), ENSTA
- Financement : Programme Energie CNRS (2003-2005)
- Post-doctorat : Imen Chatti (2003-2004)
 - ✓ Premiers travaux sur les hydrates de CO_2 ⇔ froid
(*Fournaison et al., 2004*)
 - ✓ Revue sur les avantages et inconvénients des hydrates
(*Chatti et al., 2005*)



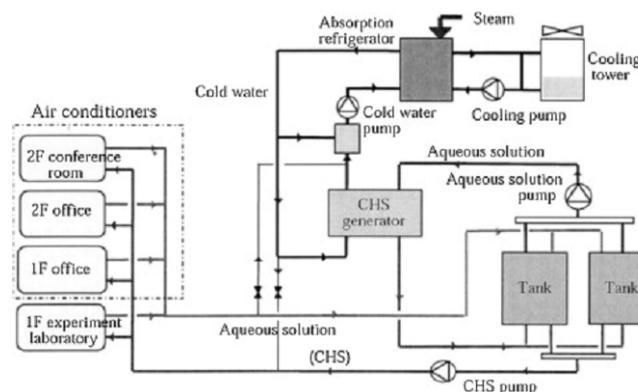
Domaines d'étude des hydrates

- **Domaine pétrolier** (*Hammerschmidt, 1934 ; Deaton et Frost, 1946*)
 - Inhibition des hydrates : thermodynamiques, cinétiques, dispersifs
 - Valorisation : Transportabilité / Stockage & Ressource gaz (CH_4 ...)



- **Traitement d'effluents**
 - Capture de CO_2 / Séparation d'effluents gazeux (CH_4 , H_2 , H_2S ...) (*Tam et al., 2001*)
 - Dessalement (*Parker, 1942; Ngan et Englezos, 1996*) / Traitement des eaux usées (*Garett et Bacher, 1989*)
- **Approches environnementales**
 - Déstabilisation des couches sédimentaires (*Brewer, 2000; Glasby, 2003*)
 - Séquestration de CO_2 fonds marins (*Harrison et al., 1995*)

- **Applications frigorifiques**
 - Stockage : Hydrates CFC, HFC, C_3H_8 , CO_2 (*Carbajo, 1985 ; Akiya et al., 1987 ; Matsuo et al., 1999 ; Fournaison et al., 2004*)
 - Transport : Coulis d'hydrates TBAB (*Fukushima et al., 1999 ; Ogoshi et Takao, 2004*)



(*Takao et al., 2001*)



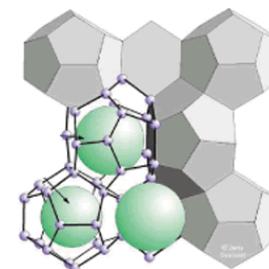
**Gain 50 %
pompage**

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)

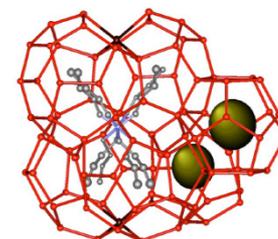
Inconvénients

- $P \sim 10\text{-}20$ bars (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)

Travaux sur les hydrates à Irstea



- Irstea : EPST Recherche finalisée – 1750 personnes – 10 centres
 - 3 Départements : Eaux, Territoires, **Écotechnologies**
 - UR Génie de procédés frigorifiques – Energétique des systèmes
 - Groupe « Hydrates » : 5 chercheurs / ingénieurs + 2-3 doctorants
- Objectifs : Hydrates pour le stockage et le transport de froid

Axes de recherche



- ✓ **Approche thermodynamique** : (P,T) adaptés & ΔH élevée
⇒ calorimétrie, bilan/modélisation
- ✓ **Approche rhéologique** : Coulis à faible viscosité / ΔP
⇒ boucle dynamique, viscosimètre capillaire
- ✓ **Approche cinétique** : Contrôle de la cristallisation (fraction, taille)
⇒ réacteur, granulométrie, bilan/modélisation
- ✓ **Approche thermique** : Transfert efficace de la chaleur
⇒ échangeur de chaleur, tube chauffant
- ✓ **Approche système** : Procédé continu (flux), stockage, rendement
⇒ modélisation système frigo, validation expérimentale

Critère de valorisation

**Matériau
Fluide**

TRL
2-3

**Mise en forme
Conception**

3-5

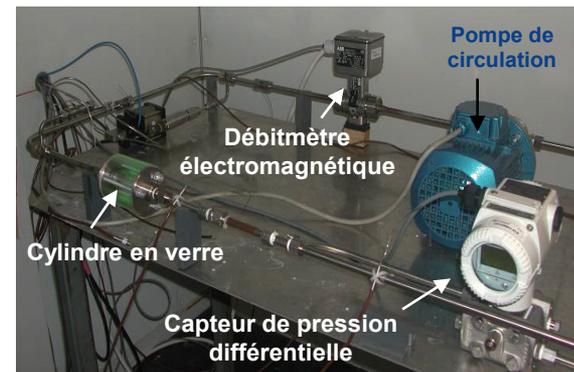
**Dimensionnement
Fonctionnement**

5-7

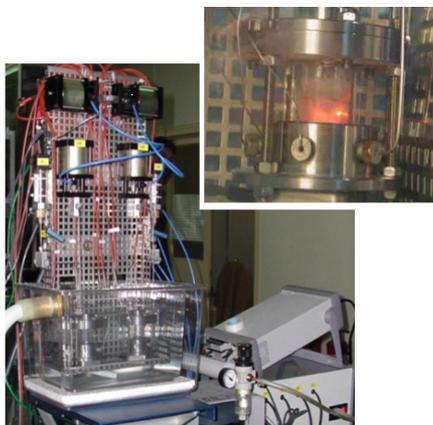
Moyens expérimentaux

Dispositifs

- 1 calorimètre ATD : sous agitation + visu (2 x 40 ml)
- 2 réacteurs agités (3 & 25 litres)
- 2 boucles de circulation
- 1 échangeur + 1 système de tube chauffant
- 1 dispositif de granulométrie (FBRM) + visu (VM)



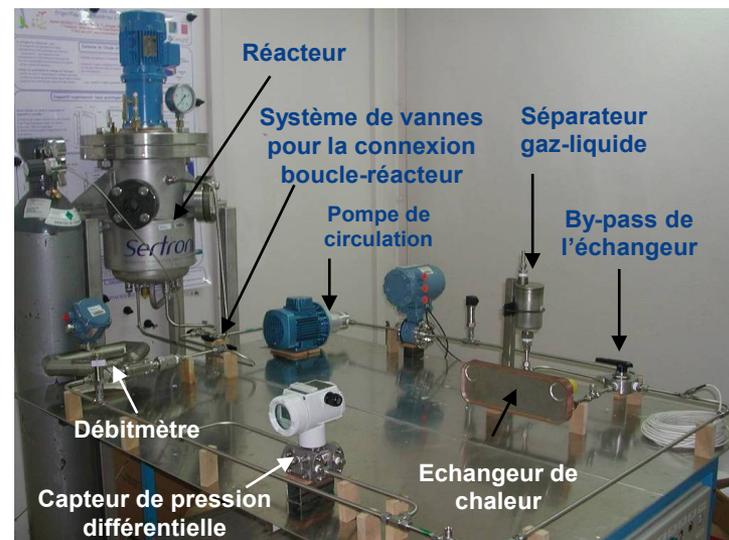
Boucle



Calorimètre ATD



Réacteur (3 l)



Boucle + Réacteur (25 l)

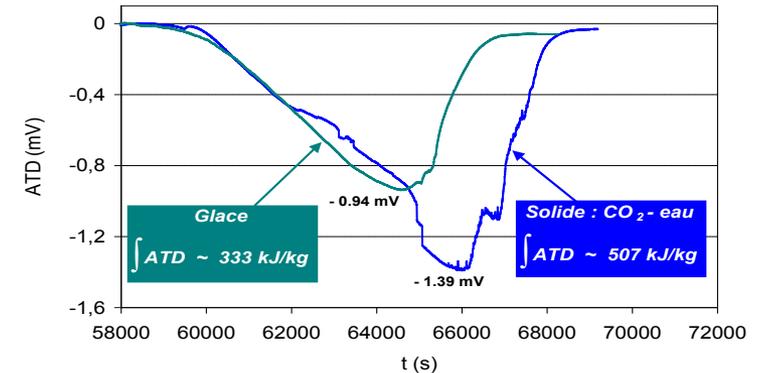
Thermodynamique – Hydrates de CO₂

Objectifs

- Conditions d'équilibre P - T
- Densité énergétique $\Rightarrow \Delta H$

Principe – Calorimétrie

- Cycle de température : formation / fusion
- Mesure P , T , Flux thermique entre 2 cellules
- ATD (Irstea) / DSC (ENSTA)

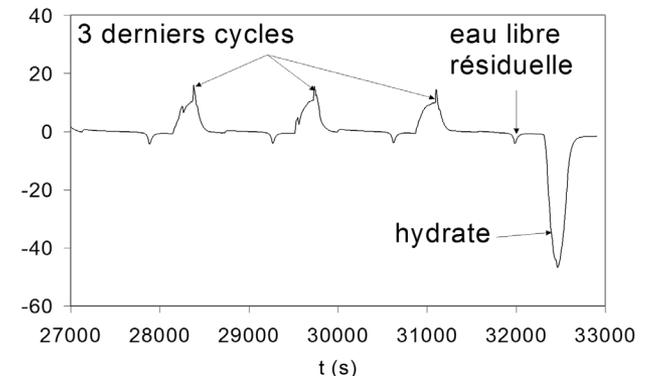


Irstea : ATD (Glace / Hydrates)
(Fournaison et al., 2004)

Références	T (K)	ΔH (kJ.mol _{CO₂} ⁻¹)	ΔH (kJ.kg _{eau} ⁻¹)	ΔH (kJ.kg _{hydrate} ⁻¹)
Kang et al. (2001)	273,6	65,22	500,7	374,5
Delahaye et al. (2006) Marinhas et al. (2006)	277,1	65,16	500,1	374,1

Hydrate de CO₂
 \Rightarrow PCM avec la + haute ΔH (0-20°C)

- Mais Pression > 1 Mpa



Irstea + ENSTA : DSC (Hydrates de CO₂)
(Delahaye et al., 2006 ; Marinhas et al. 2006)

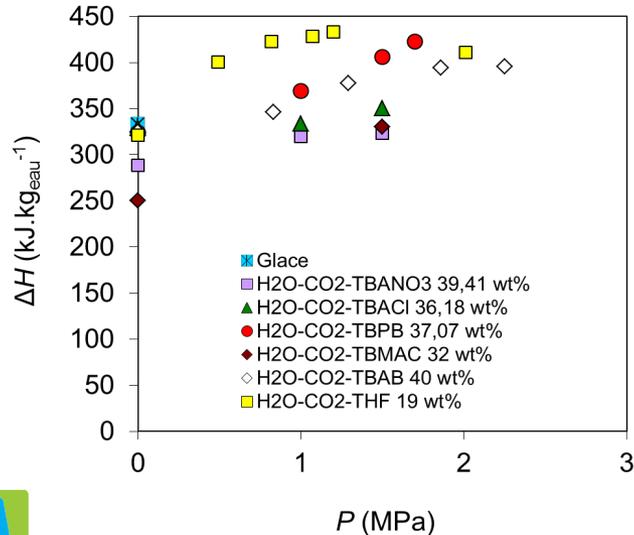
Thermodynamique – Hydrates mixtes

Objectifs

- Conditions d'équilibre P - $T \Rightarrow \searrow P$
- Densité énergétique $\Rightarrow \Delta H$?

Additifs thermodynamiques (Irstea, ENSTA)

- Etat de l'art : $\text{CO}_2/\text{N}_2 + \text{THF}$ (Kang et al., 2001)
 $\text{H}_2 + \text{TBAB}$ (Hashimoto et al., 2006)
- Travaux préliminaires avec THF, TBAB : $P_{\text{hydrate}} \searrow 70\text{-}90\%$ (Delahaye et al., 2006 ; Lin et al., 2008)
- Généralisation à différents sels (TBAB, TBPB, TBACI...)

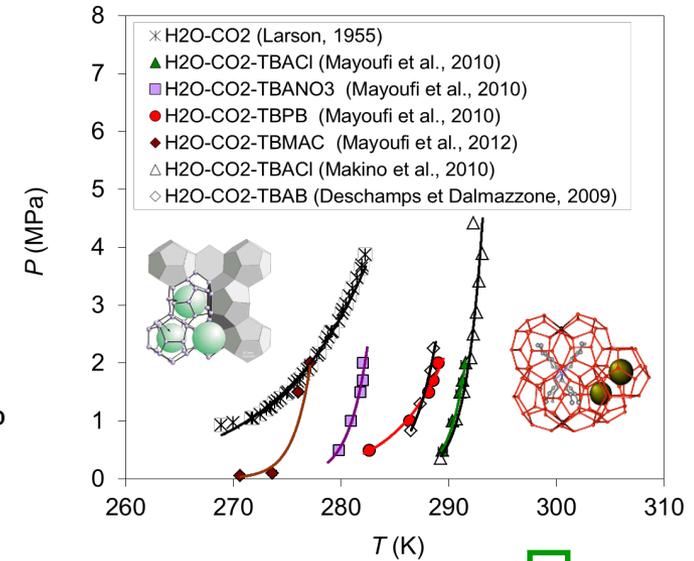


$\text{CO}_2 + \text{additifs} : + P_{\text{hydrate}} \searrow \text{fortement}$

$+/- \Delta H = 250\text{-}450 \text{ kJ/kg}_{\text{eau}}$

\Rightarrow PCM : densité énergétique élevée

P, T ajustables selon l'application
Fonction des additifs employés



Thermodynamique – Propriétés

■ Composition des hydrates (\Leftrightarrow nombre d'hydratation)

- Méthode thermodynamique :

$$nb_h = \frac{n_{\text{eau dans l'hydrate}}}{n_{\text{gaz dans l'hydrate}}} = \frac{\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}_{\text{gaz}}^{-1})}{\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}_{\text{eau}}^{-1})}$$

- Variation d'enthalpie / moles de gaz : Clausius Clapeyron

$$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}_{\text{gaz}}^{-1}) = -ZR \frac{d \ln P}{d(1/T)}$$

- Variation d'enthalpie / moles d'eau : Mesure calorimétrique

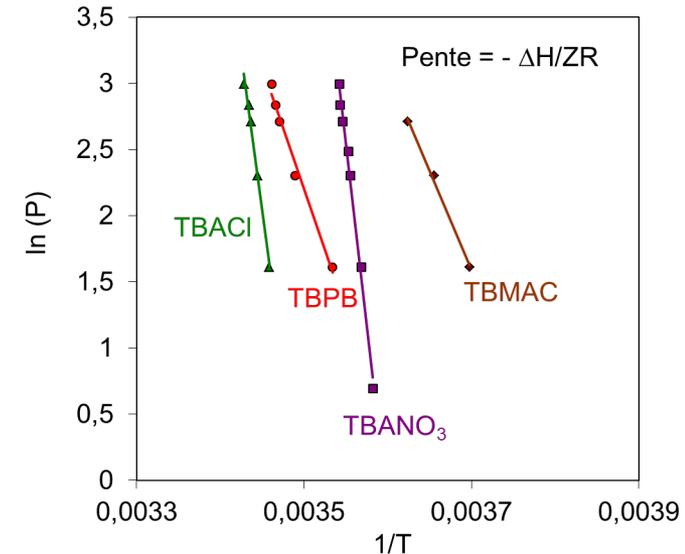
ΔH compris entre 250 et 450 ($\text{kJ} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$)

(Martinez et al., 2008 ; Mayoufi et al., 2010)

Formules des hydrates mixtes (1 et 1,5 MPa)



Hydrates de TBPB
et TBMAC stockent
le + de gaz



Hydrates de TBPB et TBMAC
⇒ Applications Froid & Gaz

Fraction d'hydrates

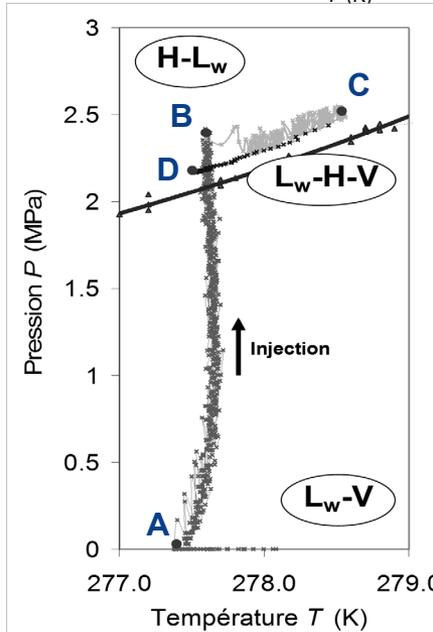
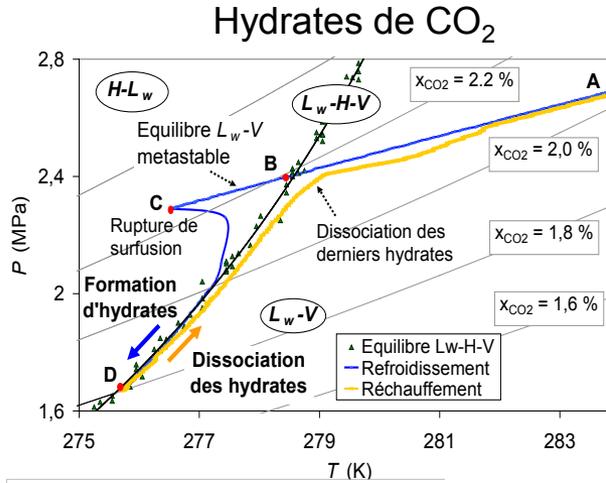
■ Protocoles de formation

• Cycle thermique

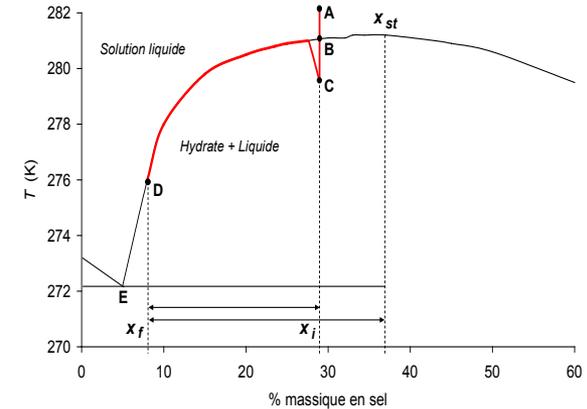
- Système fermé
- Refroidissement A-D (Formation en C)
- Réchauffement D-A (Fusion)

• Injection de gaz

- Système ouvert
- Température imposée
- ↗ Pression (A-B)
- Puis formation (B-C)
- Retour à l'équilibre (C-D)



Hydrates de sel (Patm)



Sel : Loi des segments

$$x_h = \frac{x_D - x_B}{x_D - x_{st}}$$

Gaz : Bilan de masse

$$n_h = \frac{n_{CO_2,tot} - \sigma_D n_{H_2O,tot} - \left(\frac{P}{RZT}\right)_D (V_{tot} - n_{H_2O,tot})}{1 - \sigma_D n b_h + \left(\frac{P}{RZT}\right)_D \left(n b_h \left(\frac{M_{eqH_2O}}{\rho_{liq}}\right)_D - n_{H_2O,tot} \left(\frac{M_h}{\rho_h}\right)_D \right)}$$

Quantité d'hydrates

- ~ fonction $n_{CO_2,tot}$ & (P, T) finales
- ~ solubilité, $n b_h$

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

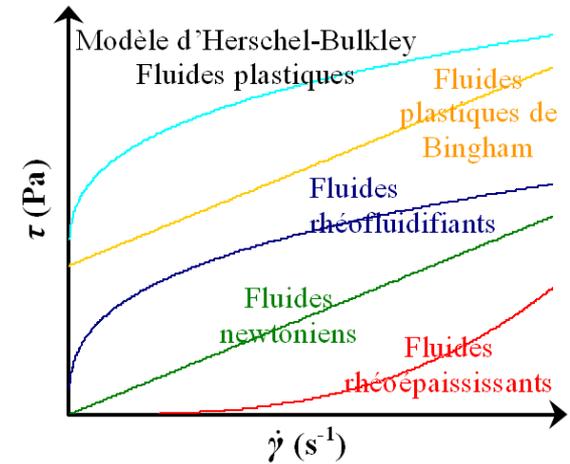
- Indice de consistance k

- 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 – 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. : μ_{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. : μ_{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. : μ_{app} : 10-42 mPa.s
<i>Wang et al. (2008)</i>	Hydrate de R141b	Ostwald	0,1-0,68	OdW Rhéoép. : μ_{app} : 1,1-1,7 mPa.s
<i>Delahaye et al. (2011)</i>	Hydrate de CO ₂ + TA	Ostwald	0,04-0,1	Newtonien : μ_{app} : 7,7-19,9 mPa.s
<i>Ma et al. (2010)</i>	Hydrate de TBAB	Ostwald	0,06-0,2	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 3-100 mPa.s
<i>Kumano et al. (2011)</i>	Hydrate de TBAB	Ubbelohde	0,02-0,25	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 2-5 mPa.s
<i>Hashimoto et al. (2011)</i>	Hydrate de TBAF	Plaque	0-0,42	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 10-750 mPa.s
<i>Clain et al. (2012)</i>	Hydrate de TBPB	Ostwald	0-0,28	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 4-41 mPa.s
<i>Jerbi et al. (2013)</i>	Hydrate de CO ₂	Ostwald	0-0,22	OdW Rhéofl. : μ_{app} : 2-8 mPa.s

Tendances

- Viscosimètre
Ostwald

- Comportement

Glace :

Newtonien
non-Newtonien

Hydrate :

non-Newtonien
Rhéofluidifiant

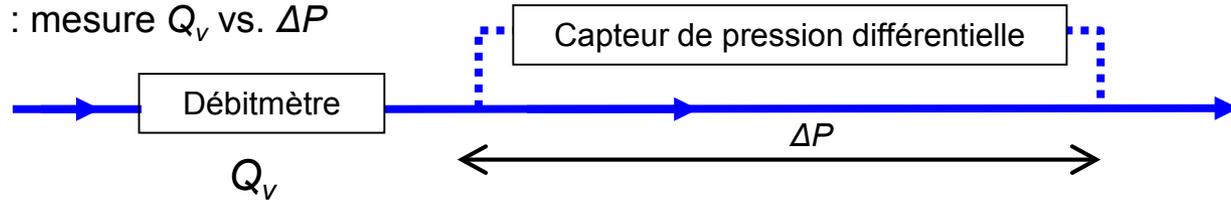
- Viscosité

variable...
souvent < 100 mPa.s
($\phi_s < 30$ %)

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)

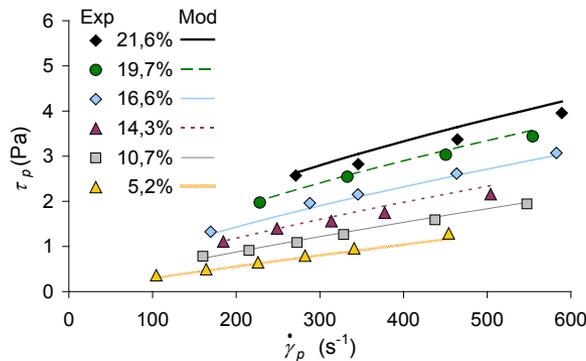
$$\mu_{app} = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p}$$

Rhéologie – Résultats

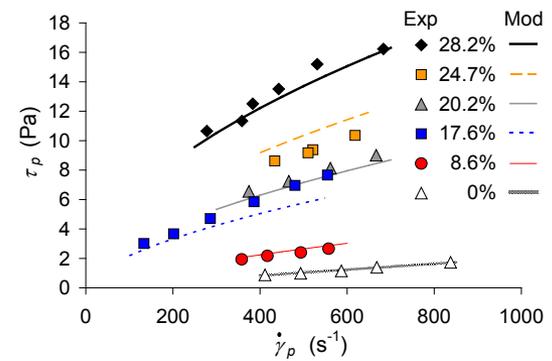
Rhéogramme

- Détermination des paramètres n , k , τ_0
- Construction de la fonction $\tau = f(\dot{\gamma})$

Coulis d'hydrates de CO₂ (boucle + réacteur)



Coulis d'hydrates de TBPB (boucle simple)



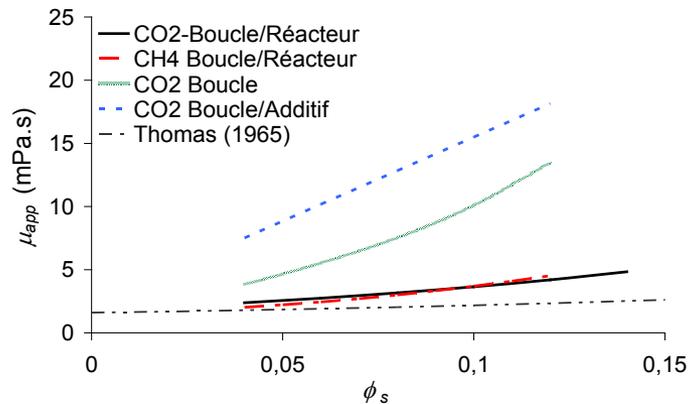
Dispositif	Hydrate	Modèle rhéologique	ϕ_s	Type	Références
Boucle simple	CO ₂	$\tau_p = 1900 (2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln\phi_s)})$	0,04-0,1 0,1-0,2	OdW Rhéoép. HB Rhéofl.	<i>Delahaye et al. (2008)</i>
Boucle simple	CO ₂ (TA)	$\tau_p = (0,111 \phi_s + 0,0033) \dot{\gamma}_p$	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

■ Comparaison

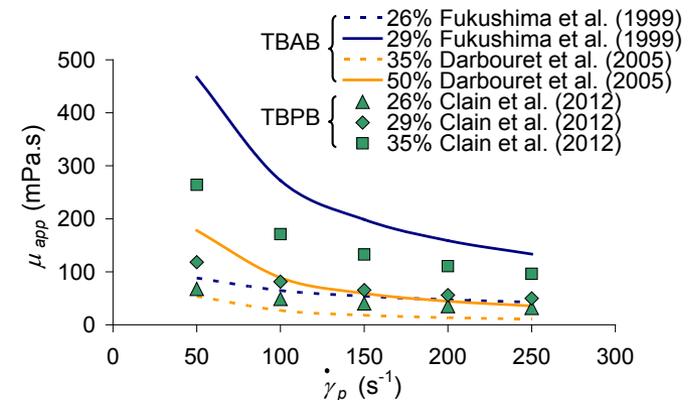
- Données de viscosité apparente issues des rhéogrammes

Coulis d'hydrates de gaz



- Viscosité croît avec la fraction solide (classique)
- Supérieure à Thomas (1965) (cf. glace)
- Valeurs en réacteur comparables à coulises de CH_4 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)

Coulis d'hydrates de sel



- Viscosité élevée car à forte fraction solide
- Viscosité décroît avec le taux de déformation
Caractère rhéofluidifiant
- Intermédiaire / à la littérature
fortes valeurs de Fukushima à partir de 29%

Bilan des travaux (2003-2014) – Travaux en cours

Intérêts des hydrates pour la réfrigération

- **Approche thermodynamique : stockage de froid**
 - ✓ Valorisation des hydrates de CO₂ : enthalpie de fusion élevée
 - ✓ Hydrates mixtes CO₂ + Additifs (THF, Sels) : ΔH élevée / P réduites
 - ✓ Intérêt pour le stockage de froid, mais aussi pour le stockage de gaz

- **Approche rhéologique : transport de froid**
 - ✓ Coulis d'hydrates : non-Newtonien / viscosité ~ autres coulis
 - ✓ Influence de l'homogénéisation du milieu (réacteur agité)
 - ✓ Intérêt pour le transport de froid : FFD performant

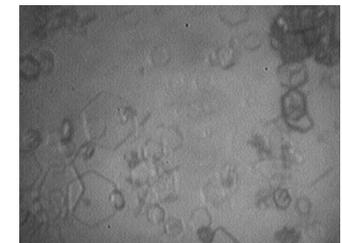
Projets Hydrates :
3 CNRS (PE, PEPS)
3 ADEME, 2 ANR
(Part. Industriel)

Thèses :
7 (2003-2015)

Production :
25 ACL, 3 Brevets

... Quelques travaux en cours (2 thèses + 1 en 2015)

- ⇒ Procédés de stockage : Cinétique en réacteur (ENSTA)
- ⇒ Rhéologie : hydrates + additifs (ENSTA, LFC)
- ⇒ Transferts thermiques (coefficient, échangeur)
- ⇒ Granulométrie (taille de particules, agglomération)
- ⇒ Approche système : énergétique/exergétique (LIMSI)



Hydrate de TBPB
(Clain et al., 2015)