



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

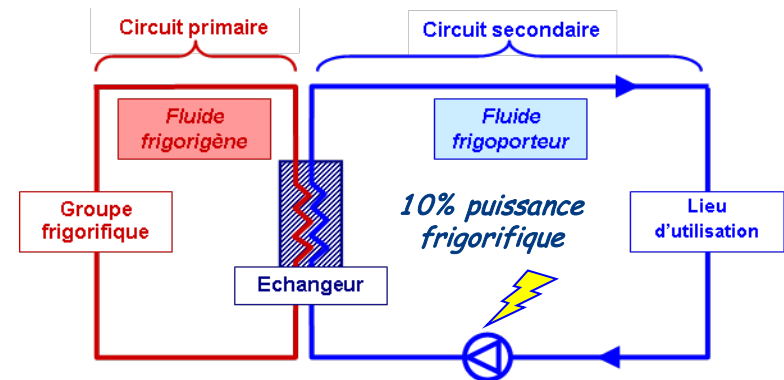
# Contexte des travaux sur les hydrates à Irstea

- 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

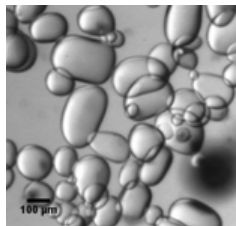
- + Confinement des fluides frigorigènes
- + Réduction de charge par un **facteur 10**
- Pertes exergétiques (pompe, échangeur)



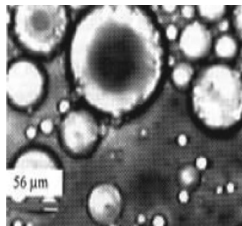
- Solution : Fluide Frigoporteur Diphasique (FFD, ...Coulis d'hydrates)
  - Fluide secondaire neutre à haute densité énergétique
  - ⇒ Améliore le dimensionnement et l'efficacité du système (↘ **Pertes exergétiques**)

# FFD : Intérêt pour le stockage et le transport de froid

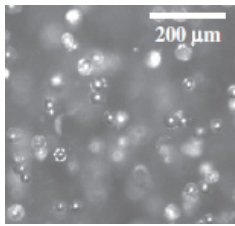
- Fluide constitué de particules en suspension dans une phase liquide



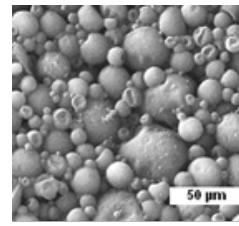
Glace <sup>1</sup>



Paraffine <sup>2</sup>



Hydrates <sup>3</sup>




Microencapsulés <sup>4</sup>

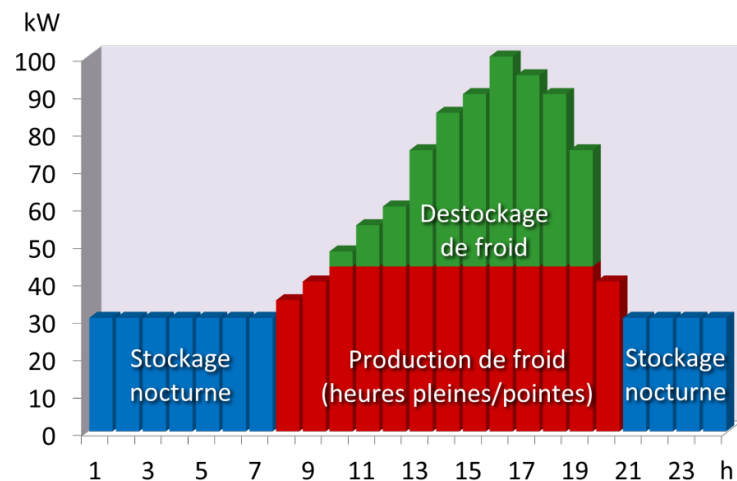
## Applications

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



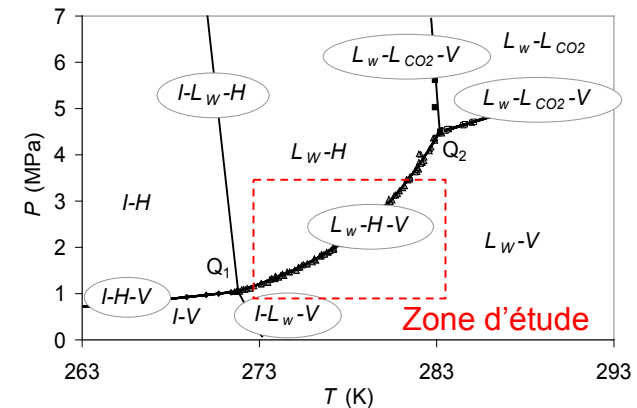
<sup>1</sup> Stamatiou et al. (2005) ; <sup>2</sup> Xu et al. (2005) ; <sup>3</sup> Greaves et al. (2008) ; <sup>4</sup> Gschwander et Schossig (2006)

# 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  $\text{CO}_2$
  - ... **Formation d'hydrates de  $\text{CO}_2$**  : propriétés intéressantes pour applications coulis

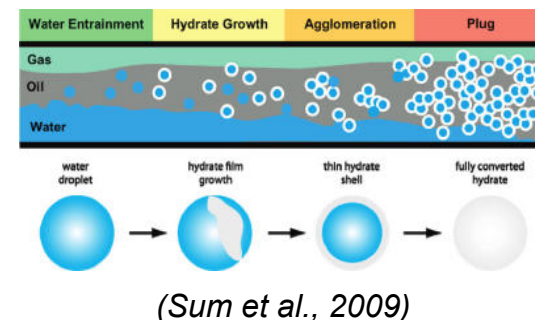
## ⇒ Coulis d'hydrates : à partir de 2003

- Partenariat : LIMHP (CNRS), ENSTA
- Financement : Programme Energie CNRS (2003-2005)
- Post-doctorat : Imen Chatti (2003-2004)
  - ✓ Premiers travaux sur les hydrates de  $\text{CO}_2$  ⇔ froid  
(*Fournaison et al., 2004*)
  - ✓ Revue sur les avantages et inconvénients des hydrates  
(*Chatti et al., 2005*)



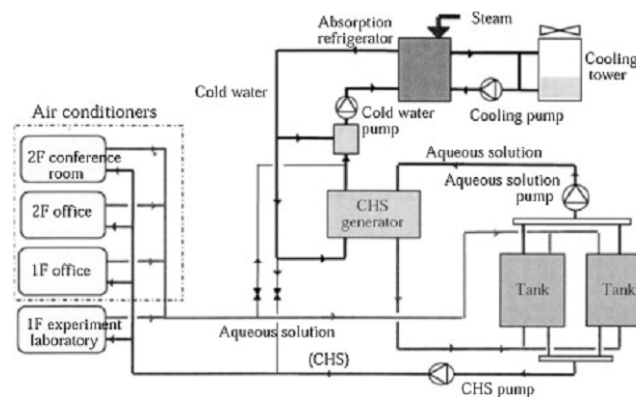
# Domaines d'étude des hydrates

- **Domaine pétrolier** (*Hammerschmidt, 1934 ; Deaton et Frost, 1946*)
  - Inhibition des hydrates : thermodynamiques, cinétiques, dispersifs
  - Valorisation : Transportabilité / Stockage & Ressource gaz ( $\text{CH}_4$ ...)



- **Traitement d'effluents**
  - Capture de  $\text{CO}_2$  / Séparation d'effluents gazeux ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) (*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  $\text{CO}_2$  fonds marins (*Harrison et al., 1995*)

- **Applications frigorifiques**
  - Stockage : Hydrates CFC, HFC,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$  (*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)



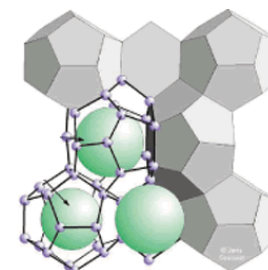
Gain 50 %  
pompage

# 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  $\text{CO}_2$  (non-mécanique)

FFD	PCM	$T$ (K)	$\Delta H$ ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kWh.m}^{-3}$ )
Emulsion	Paraffine	281,1	174	37
Coulis	Glace	273,1	<b>333</b>	<b>84</b>
Coulis	Hydrate $\text{CO}_2$	273,6	<b>374</b>	<b>110</b>
	Hydrate TBAB	285,1	193	57

Hydrate simple



(Marum.de, 2009)

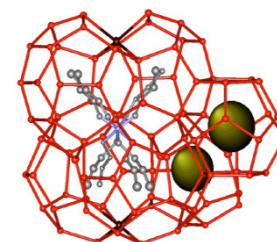
## Inconvénients

- $P \sim 10\text{-}20$  bars (Hydrate  $\text{CO}_2$ )
- 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 &  $\Delta H$  élevée  
⇒ calorimétrie, bilan/modélisation
- ✓ **Approche rhéologique** : Coulis à faible viscosité /  $\Delta P$   
⇒ 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**

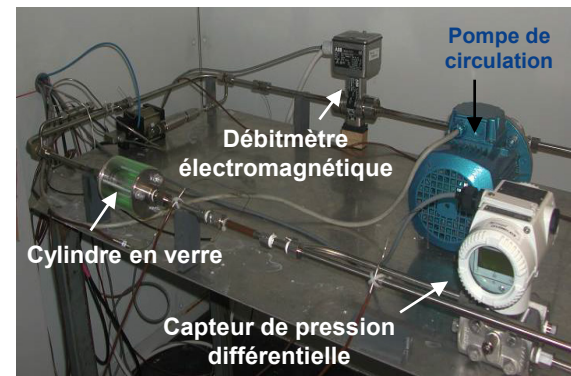
5-7



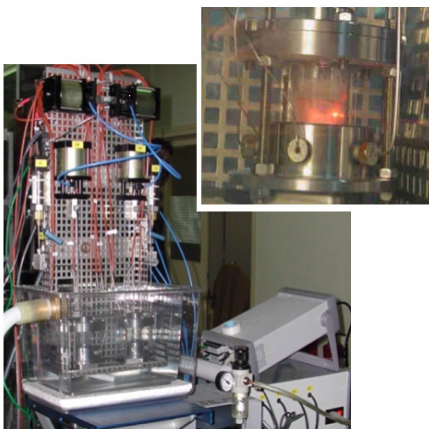
# Moyens expérimentaux

## Dispositifs

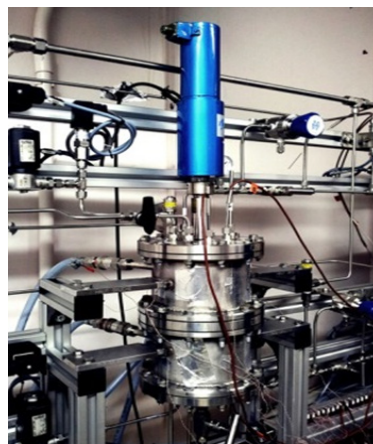
- 1 calorimètre ATD : sous agitation + visu (2 x 40 ml)
- 2 réacteurs agités (3 & 25 litres)
- 2 boucles de circulation
- 1 échangeur + 1 système de tube chauffant
- 1 dispositif de granulométrie (FBRM) + visu (VM)



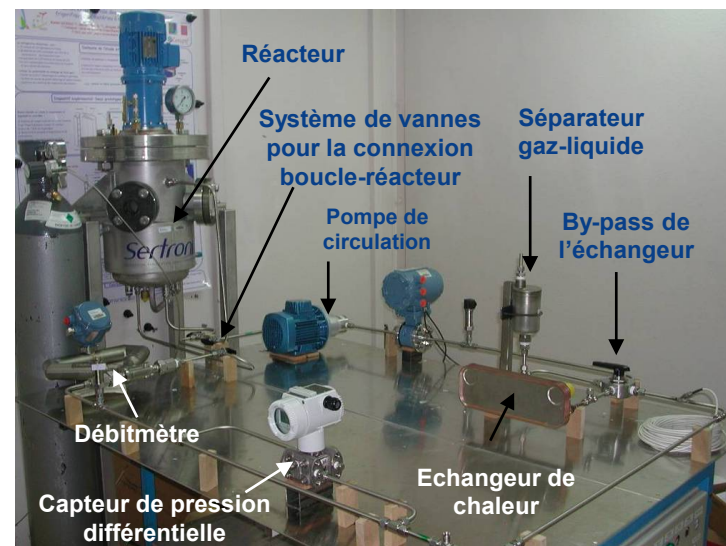
Boucle



Calorimètre ATD



Réacteur (3 l)



Boucle + Réacteur (25 l)

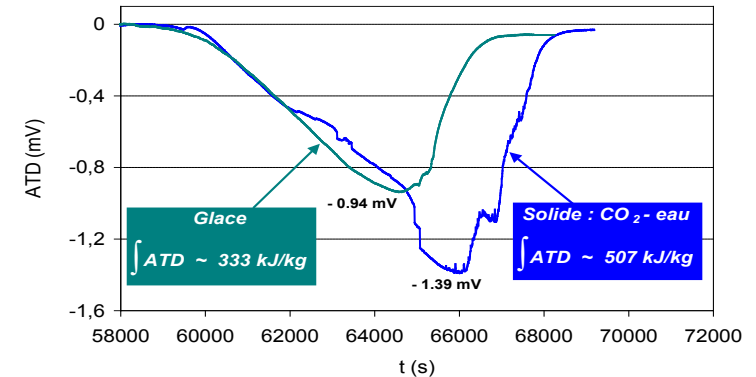
# Thermodynamique – Hydrates de CO<sub>2</sub>

## 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)

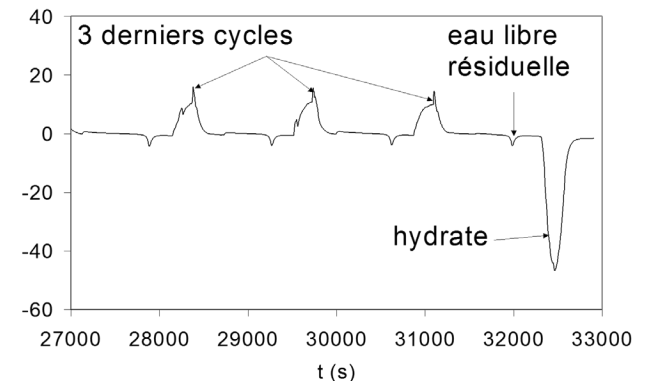


Irstea : ATD (Glace / Hydrates)  
(Fournaison et al., 2004)

Références	$T$ (K)	$\Delta H$ (kJ.mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.kg <sub>eau</sub> <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.kg <sub>hydrate</sub> <sup>-1</sup> )
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 CO<sub>2</sub>  
 $\Rightarrow$  PCM avec la + haute  $\Delta H$  (0-20°C)

- Mais Pression > 1 Mpa



Irstea + ENSTA : DSC (Hydrates de CO<sub>2</sub>)  
(Delahaye et al., 2006 ; Marinhas et al. 2006)

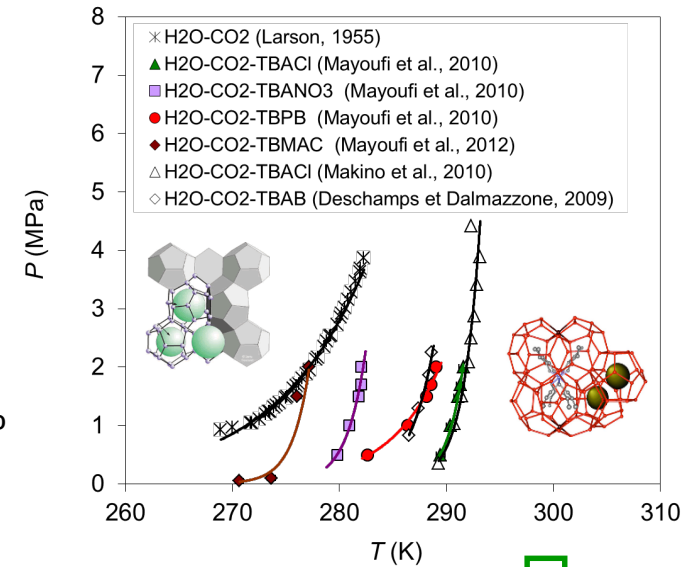
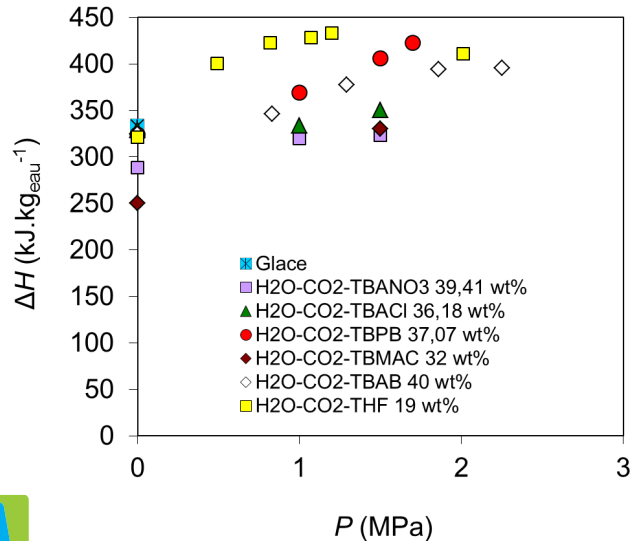
# Thermodynamique – Hydrates mixtes

## 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

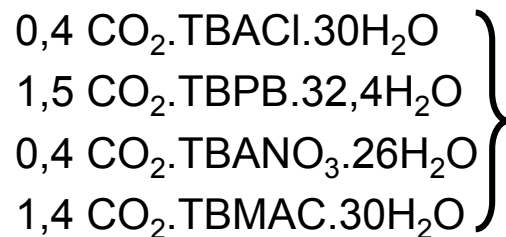
$$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}_{\text{gaz}}^{-1}) = -ZR \frac{d \ln P}{d(1/T)}$$

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

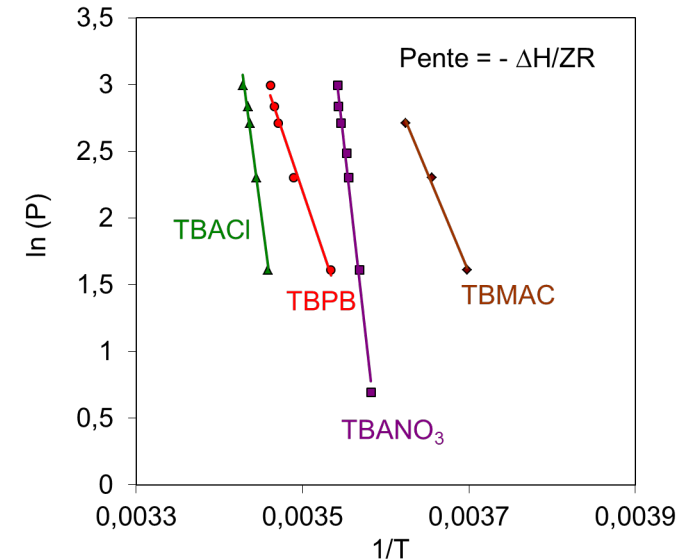
$\Delta H$  compris entre 250 et 450 ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ )

(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

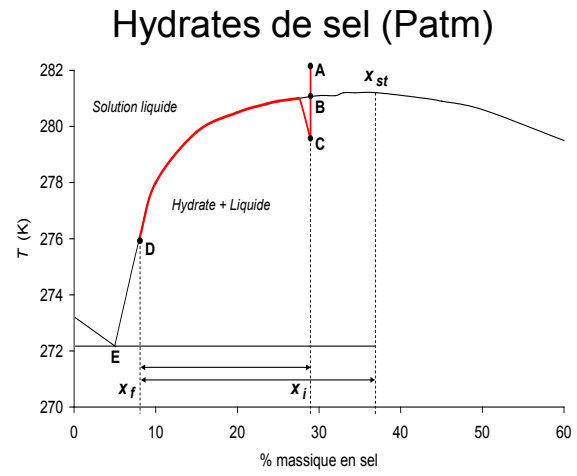
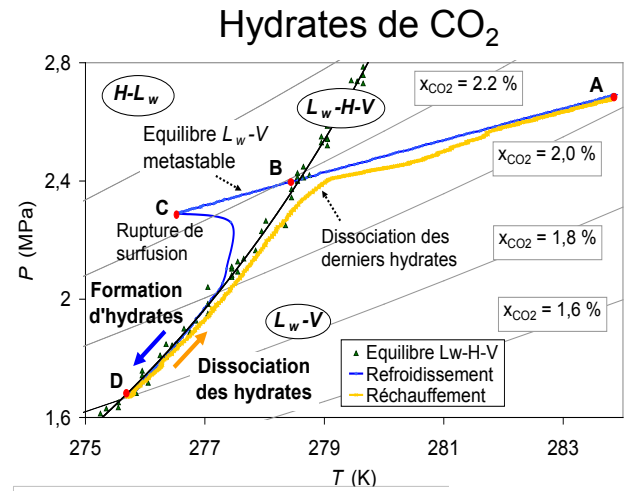


Hydrates de TBPB et TBMAC  
⇒ Applications Froid & Gaz

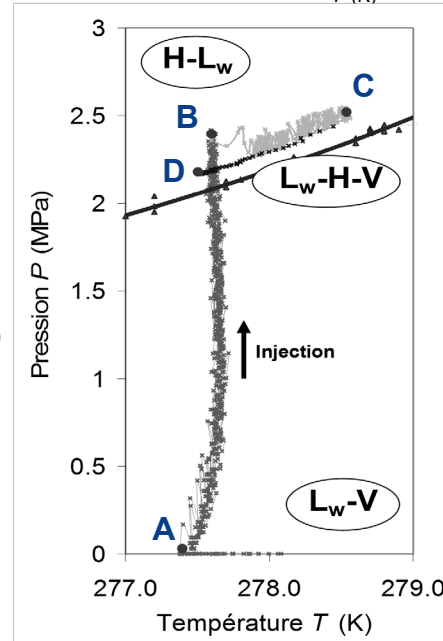
# Fraction d'hydrates

## ■ 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)



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

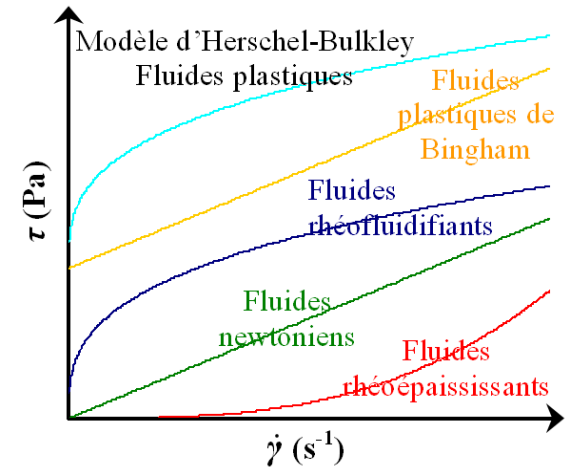
- Indice de consistance  $k$

- 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	$\phi_s$	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 <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub>	Ostwald	0,04-0,1 0,1-0,2	à 400 s <sup>-1</sup> : - 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 <sub>2</sub> + 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 <sub>2</sub>	Ostwald	0-0,22	OdW Rhéofl. : $\mu_{app}$ : 2-8 mPa.s

### Tendances

- Viscosimètre  
Ostwald

- Comportement

Glace :

Newtonien  
non-Newtonien

Hydrate :

non-Newtonien  
Rhéofluidifiant

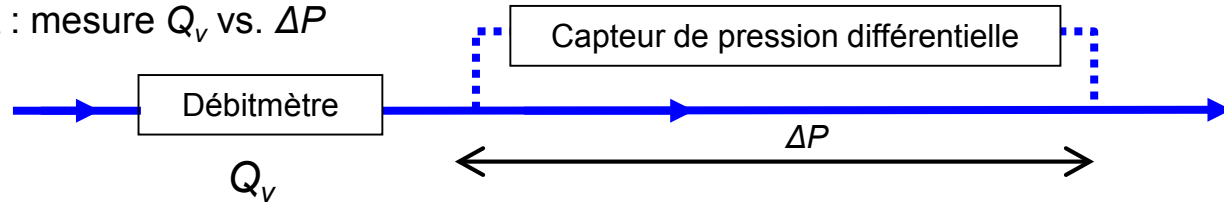
- Viscosité

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

# Rhéologie – Méthodologie

## Principe du viscosimètre d'Ostwald (capillaire)

- Ecoulement : mesure  $Q_v$  vs.  $\Delta P$



Hypothèses principales : régime laminaire & glissement à la paroi négligé

Objectif : Relier contrainte à la paroi  $\tau_p$  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)

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

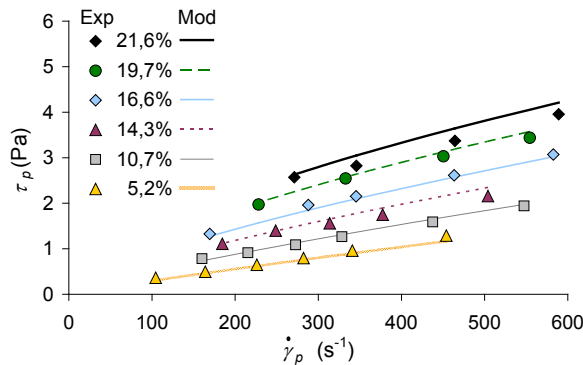


# Rhéologie – Résultats

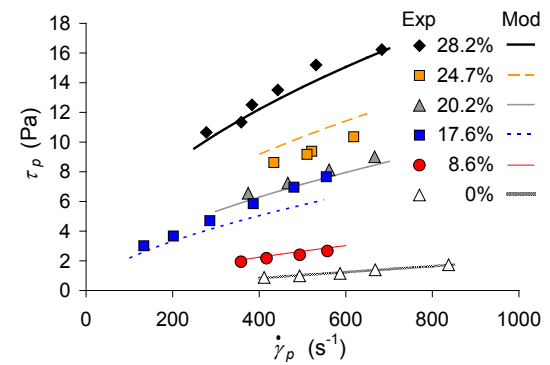
## ■ Rhéogramme

- Détermination des paramètres  $n$ ,  $k$ ,  $\tau_0$
- Construction de la fonction  $\tau = f(\dot{\gamma})$

Coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> (boucle + réacteur)



Coulis d'hydrates de TBPB (boucle simple)



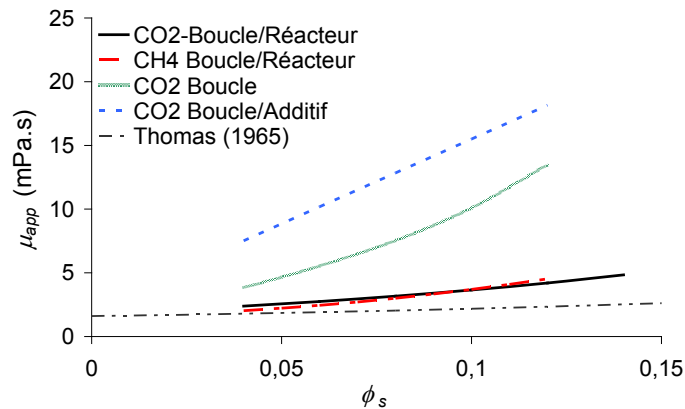
Dispositif	Hydrate	Modèle rhéologique	$\phi_s$	Type	Références
Boucle simple	CO <sub>2</sub>	$\tau_p = 1900 (2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln\phi_s)})$	0,04-0,1 0,1-0,2	OdW Rhéoép. HB Rhéofl.	<i>Delahaye et al. (2008)</i>
Boucle simple	CO <sub>2</sub> (TA)	$\tau_p = (0,111 \phi_s + 0,0033) \dot{\gamma}_p$	0,04-0,1	Newtonien	<i>Delahaye et al. (2011)</i>
Boucle+ Réacteur	CO <sub>2</sub>	$\tau_p = 0,0018 e^{17,98 \phi_s} \dot{\gamma}_p^{(-1,82 \phi_s + 1,01)}$	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

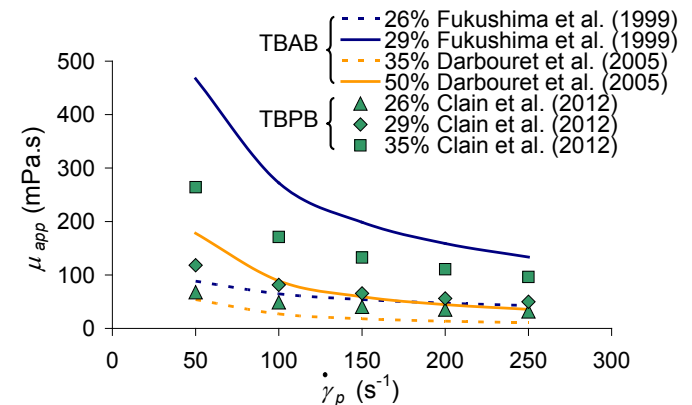
## ■ Comparaison

- Données de viscosité apparente issues des rhéogrammes

Coulis d'hydrates de gaz



Coulis d'hydrates de sel



- Viscosité croît avec la fraction solide (classique)
- Supérieure à Thomas (1965) (cf. glace)
- Valeurs en réacteur comparables à coulits 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,  $\tau_0$ )*

- 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 CO<sub>2</sub> : enthalpie de fusion élevée
  - ✓ Hydrates mixtes CO<sub>2</sub> + Additifs (THF, Sels) :  $\Delta H$  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

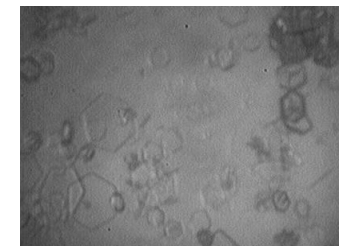
Projets Hydrates :  
3 CNRS (PE, PEPS)  
3 ADEME, 2 ANR  
(Part. Industriel)

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)