

Caractérisation des hydrates par DSC : hydrates mixtes CO₂+tetrahydrofurane (THF) et CO₂+ 1,3 dioxolane (DIOX)

D. Haillot, J-P. Bédécarrats, E. Franquet, S. Gibout, J.P. Torr 

Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

SOMMAIRE

Introduction

- Le LaTEP et l'équipe Energie 20³
- Le démarrage des travaux sur les hydrates de gaz

Etude de promoteurs thermodynamiques

- Le dispositif expérimental et la méthode
- Tetrahydrofurane (THF) vs 1,3 dioxolane (DIOX)

Conclusion

Perspectives de travail

Introduction

Le LaTEP

Directeur : Pierre CEZAC (pierre.cezac@univ-pau.fr)

- Laboratoire rattaché administrativement à l'ENSGTI
- 23 enseignants-chercheurs permanents
- 15 doctorants et non permanents
- Locaux à Pau (ENSGTI, IUT-GTE) et Tarbes plus de 1200 m² Recherche
- Implication dans des projets d'Avenir UPPA : Carnot ISIFoR, IEED INEF4, IEED GEODENERGIES...



Introduction

L'équipe ENERGIE 20³ : thématique stockage par MCP

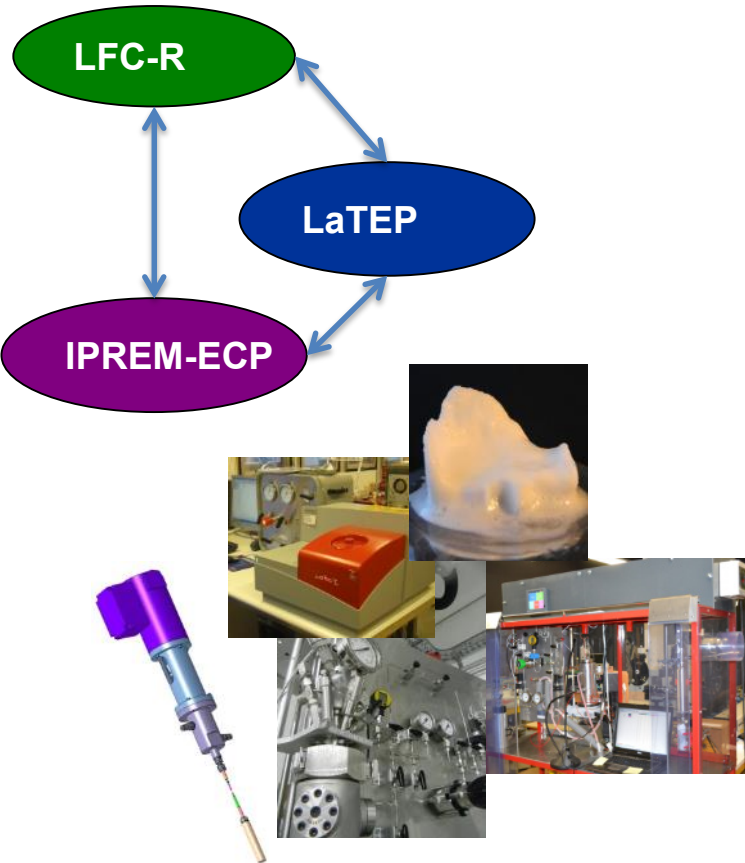
J-P. Bédécarrats, E. Franquet, S. Gibout et D. Haillot

- **Projet ANR MICMCP(2011-2014)**
→ Méthode inverse pour la caractérisation des MCP
- **Projet AMI STARS (2012-2015)**
→ Stockage thermique appliquée aux centrales electrosolaires
- **Projet ANR STEEP (2014-2017)**
→ Stockage thermique pour l'éco-efficacité des procédés
- Echelle matériau (caractérisation, composite...) puis insertion dans le procédés (pilote de cuve de stockage)
- **ET PROJET SUR LES HYDRATES...**



Introduction

Le démarrage des projets sur les hydrates: Plateforme expérimentale multi-échelles pour l'étude et la CARacTérisation d'HYdrates de gaz (CaTHY)

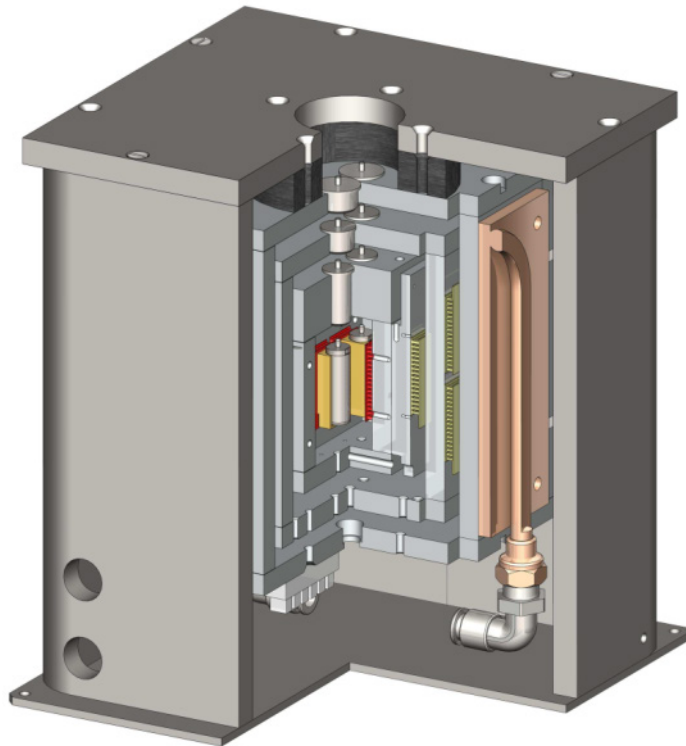


Coordinateur: J.P. Torr 

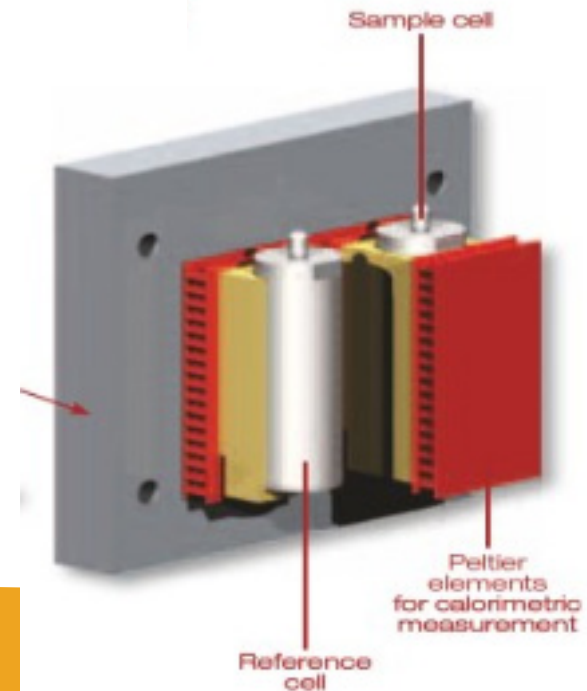
- Macro et micro calorimétrie sous pression (SETARAM BT 2.15 et micro DSC 7 pour la détermination de propriétés thermodynamiques (enthalpies, chaleurs spécifiques, diagrammes de phases, etc.)
- Spectroscopie RAMAN: spectromètre HORIBA JOBIN-YVON T64000 couplé à un réacteur pilote de synthèse d'hydrates pour l'analyse cinétique et structurale in-situ
- Installations pilotes de synthèse d'hydrates avec chromatographie en phase gazeuse et ionique pour les aspects « Génie des Procédés » et thermodynamiques

Etude de promoteurs thermodynamiques

Dispositif expérimental: DSC7 Setaram



- Micro calorimètre DSC à fluxmètre 3 D
- Double étage de régulation à thermoéléments effet Peltier
- Gamme de mesure de -45 à 120°C .
- Vitesse de balayage de 0.01 à $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$



Etude de promoteurs thermodynamiques

Dispositif expérimental

Cellules haute pression



- Jusqu'à 40 MPa
- Volume= 0,33 ml

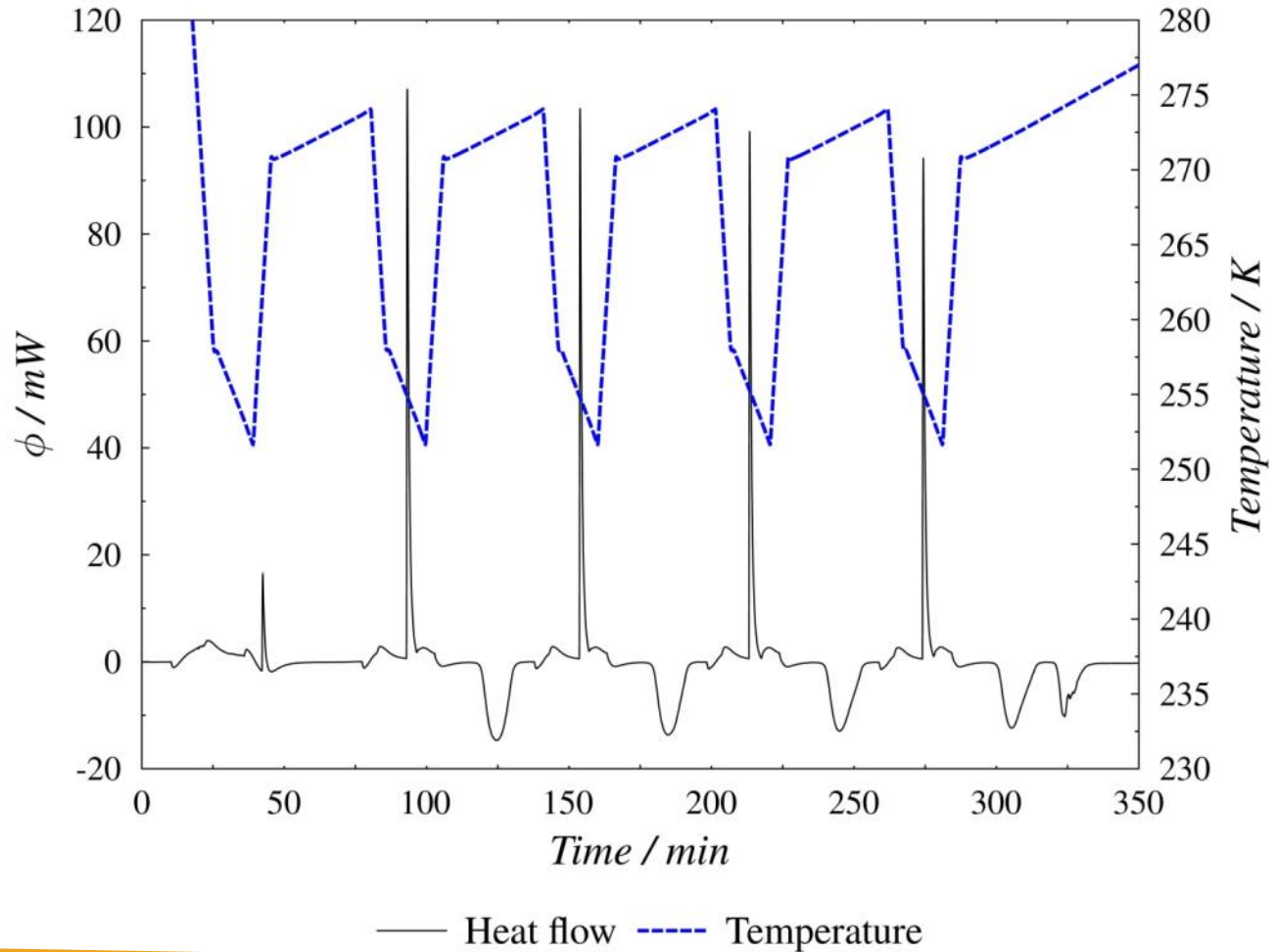


Panneau haute pression

- Jusqu'à 25 MPa
- Tampon de 300 ml
- Ajout capteur de pression +/- 0,1 bars

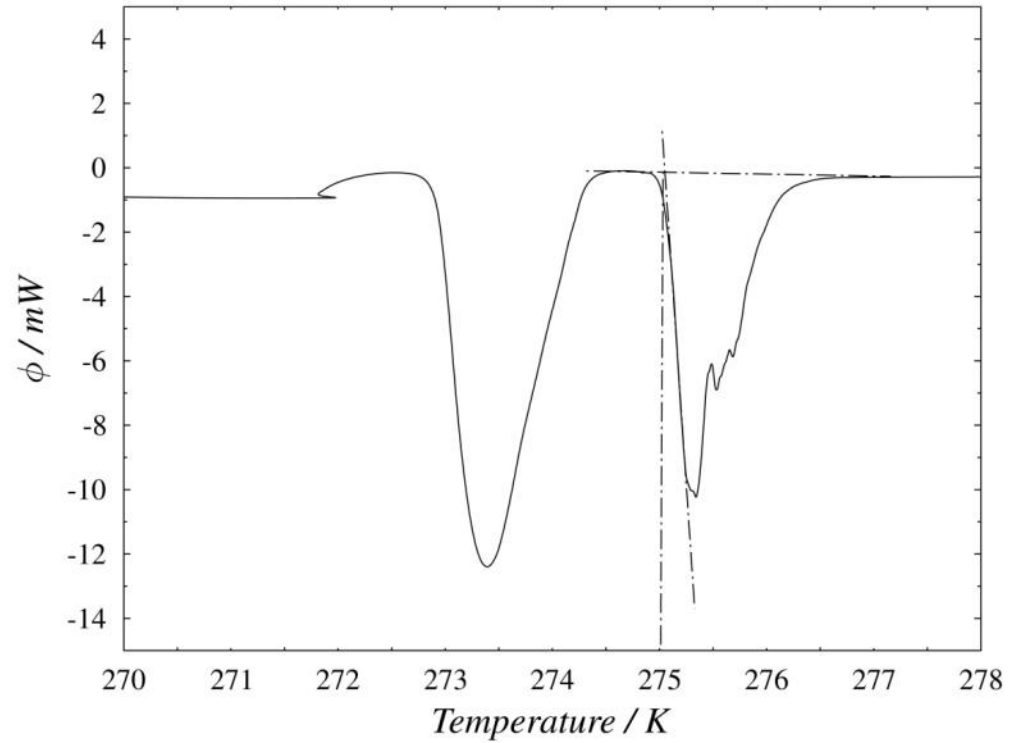
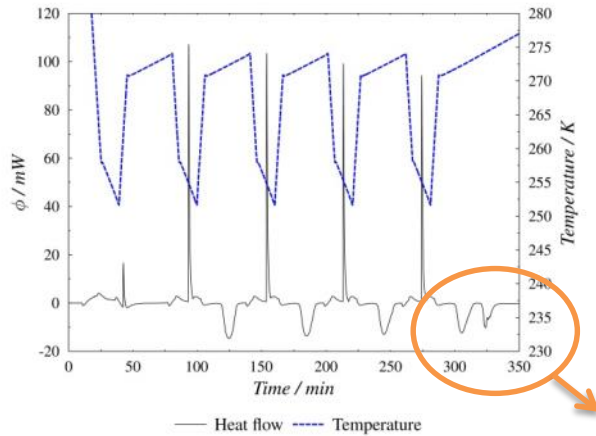
Etude de promoteurs thermodynamiques

Méthode: exemple eau/CO₂ 1,5 MPa



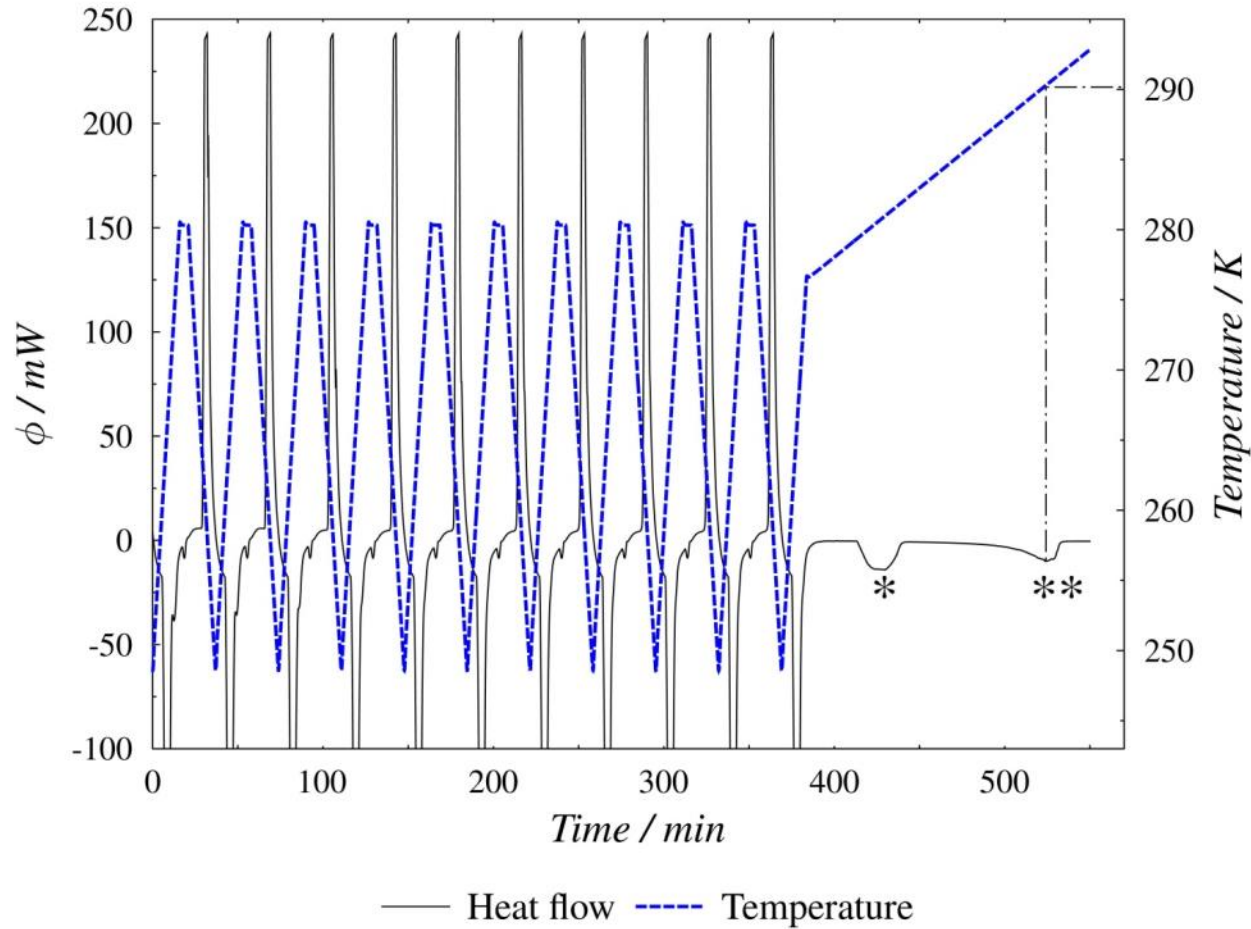
Etude de promoteurs thermodynamiques

Méthode: exemple eau/CO₂ 1,5 MPa



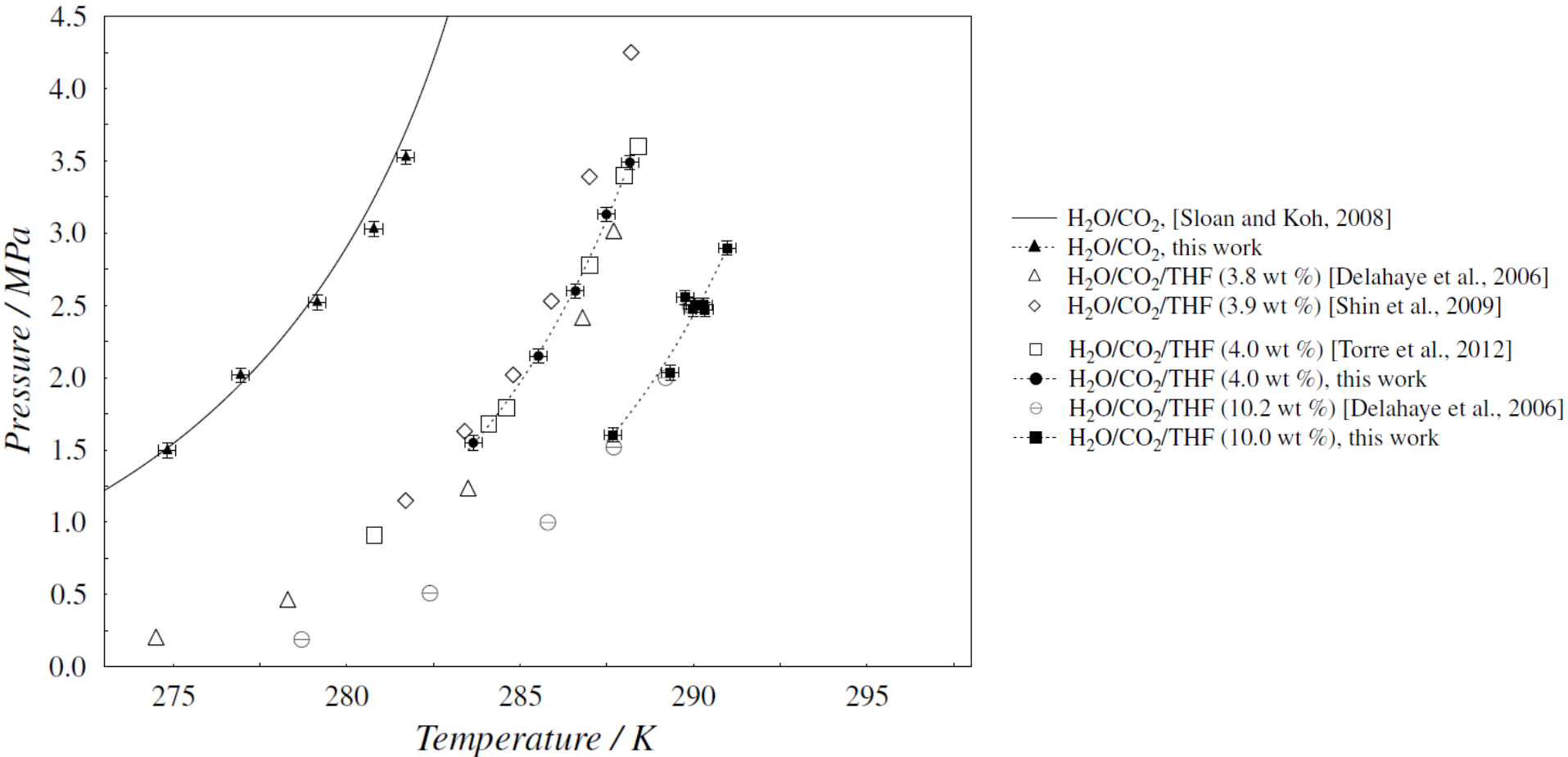
Etude de promoteurs thermodynamiques => Tetrahydrofurane (THF)

Méthode: Eau+THF 10%/CO₂ (2,5 MPa)



Etude de promoteurs thermodynamiques

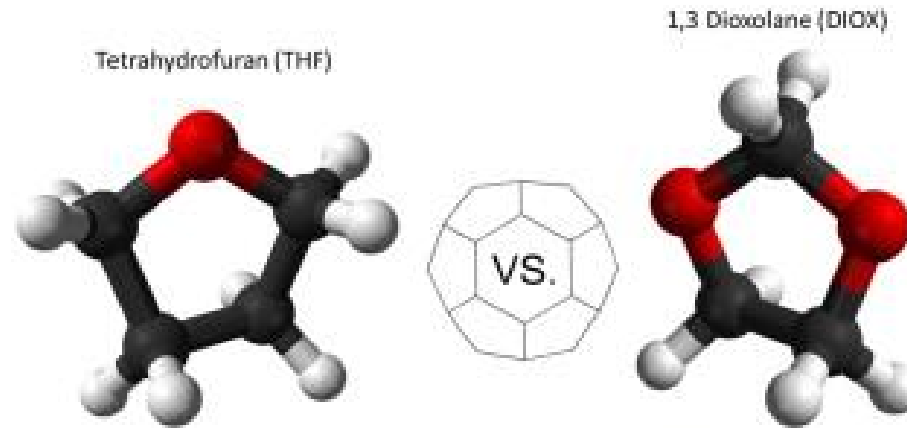
Méthode: validation de nos résultats expérimentaux





Etude de promoteurs thermodynamiques

Tetrahydrofurane (THF) vs 1,3 dioxolane (DIOX)

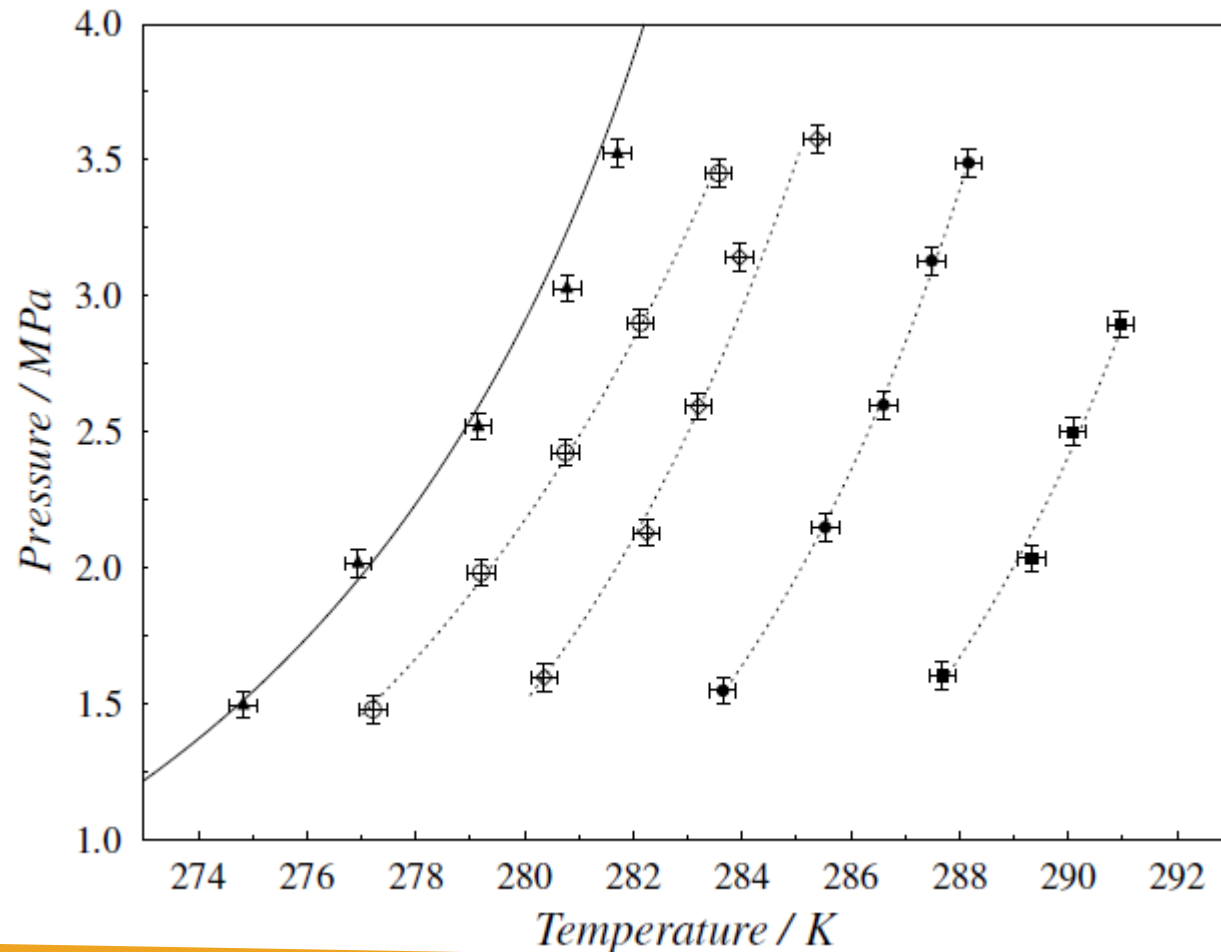


LD₅₀ rat (oral administration), mg/kg	1650	5800
LC₅₀ rat (inhalation, 4 h), mg/liter	53.9	87
NFPA Hazard classification for Health	2	1

THF= fortement corrosif pour les joints et plastiques

Etude de promoteurs thermodynamiques

Tetrahydrofurane (THF) vs 1,3 dioxolane (DIOX)

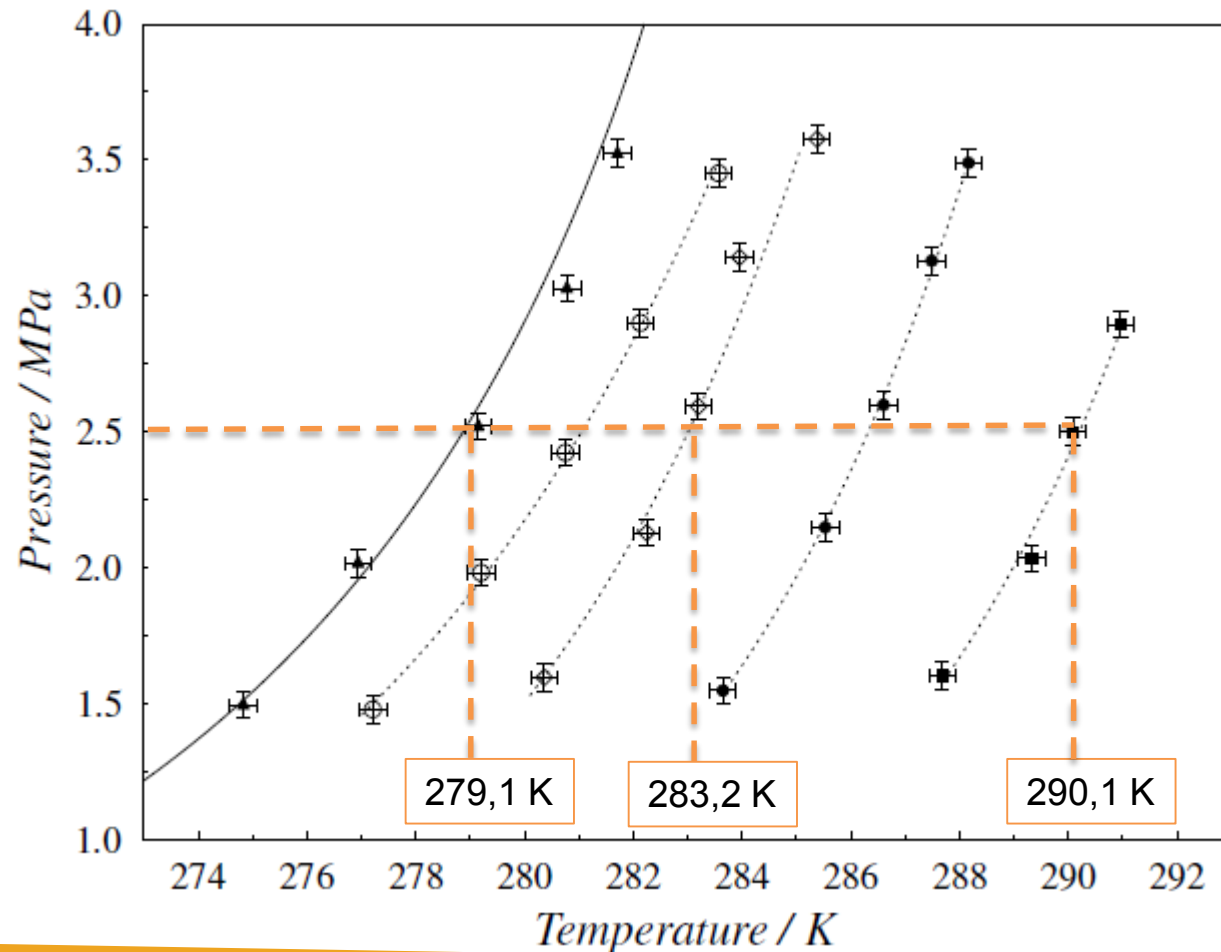


- H₂O/CO₂, [Sloan and Koh, 2008]
- ▲- H₂O/CO₂, this work
- H₂O/THF (4.0 wt %)/CO₂, this work
- H₂O/THF (10.0 wt %)/CO₂, this work
- H₂O/DIOX (4.1 wt %)/CO₂, this work
- ◇- H₂O/DIOX (10.2 wt %)/CO₂, this work

Torré, J.-P., Haillot, D., Rigal, S., De Souza, L.R., Dicharry, C., Bedecarrats, J.-P., n.d. 1,3 Dioxolane versus tetrahydrofuran AS promoters for co₂-hydrate formation: Thermodynamics properties, and kinetics in presence of sodium dodecyl sulfate. Chemical Engineering Science. doi:10.1016/j.ces.2015.01.018

Etude de promoteurs thermodynamiques

Tetrahydrofurane (THF) vs 1,3 dioxolane (DIOX)



- H₂O/CO₂, [Sloan and Koh, 2008]
- ▲- H₂O/CO₂, this work
- H₂O/THF (4.0 wt %)/CO₂, this work
- H₂O/THF (10.0 wt %)/CO₂, this work
- H₂O/DIOX (4.1 wt %)/CO₂, this work
- ◇- H₂O/DIOX (10.2 wt %)/CO₂, this work

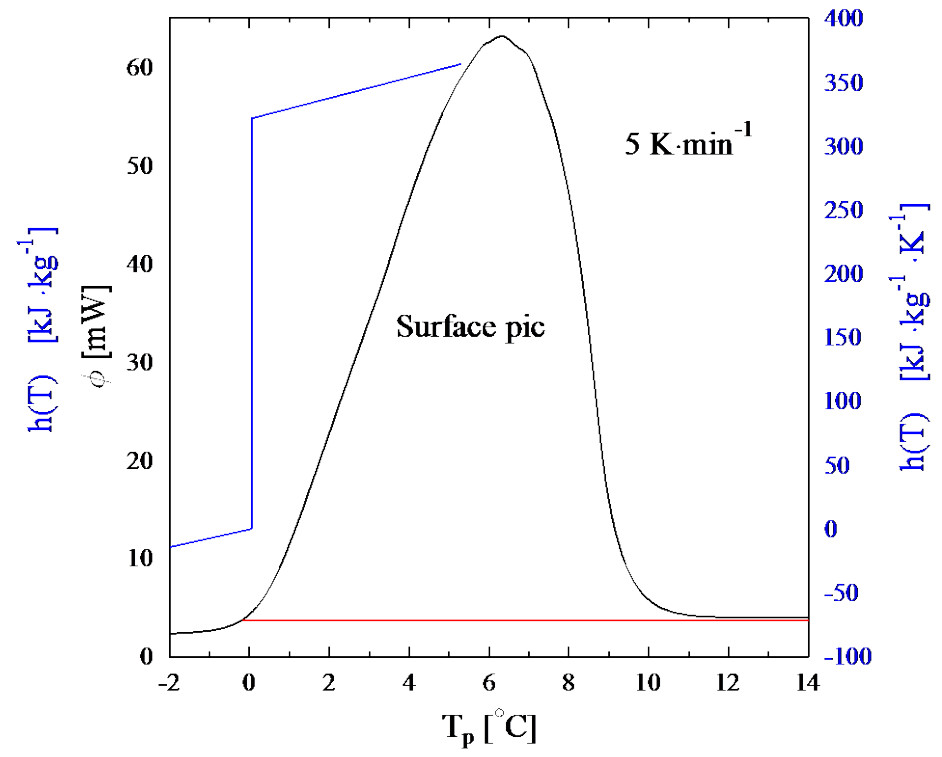
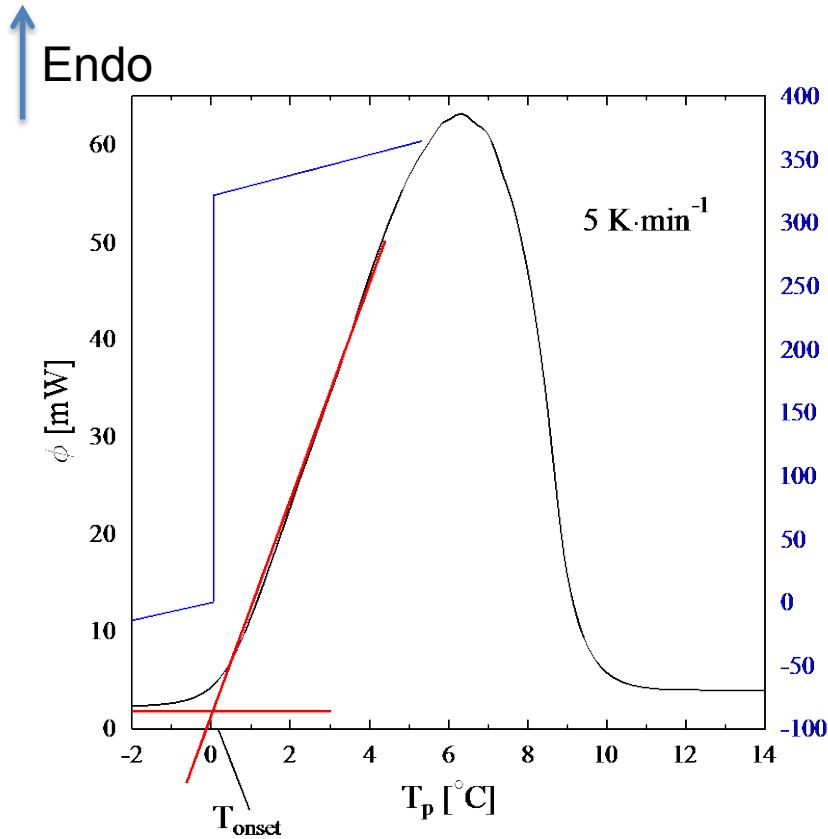
Torré, J.-P., Haillot, D., Rigal, S., De Souza, L.R., Dicharry, C., Bedecarrats, J.-P., n.d. 1,3 Dioxolane versus tetrahydrofuran AS promoters for CO₂-hydrate formation: Thermodynamics properties, and kinetics in presence of sodium dodecyl sulfate. Chemical Engineering Science. doi:10.1016/j.ces.2015.01.018

Conclusion

- Etude par micro DSC des hydrates CO_2 pur et mixte CO_2 +THF, CO_2 DIOX
 - Obtention des courbes d'équilibres
 - DIOX moins bon promoteur thermodynamique mais ...
- Perspectives de travail
 - Exploitation des thermogrammes
 - Méthode inverse ?

Perspectives de travail

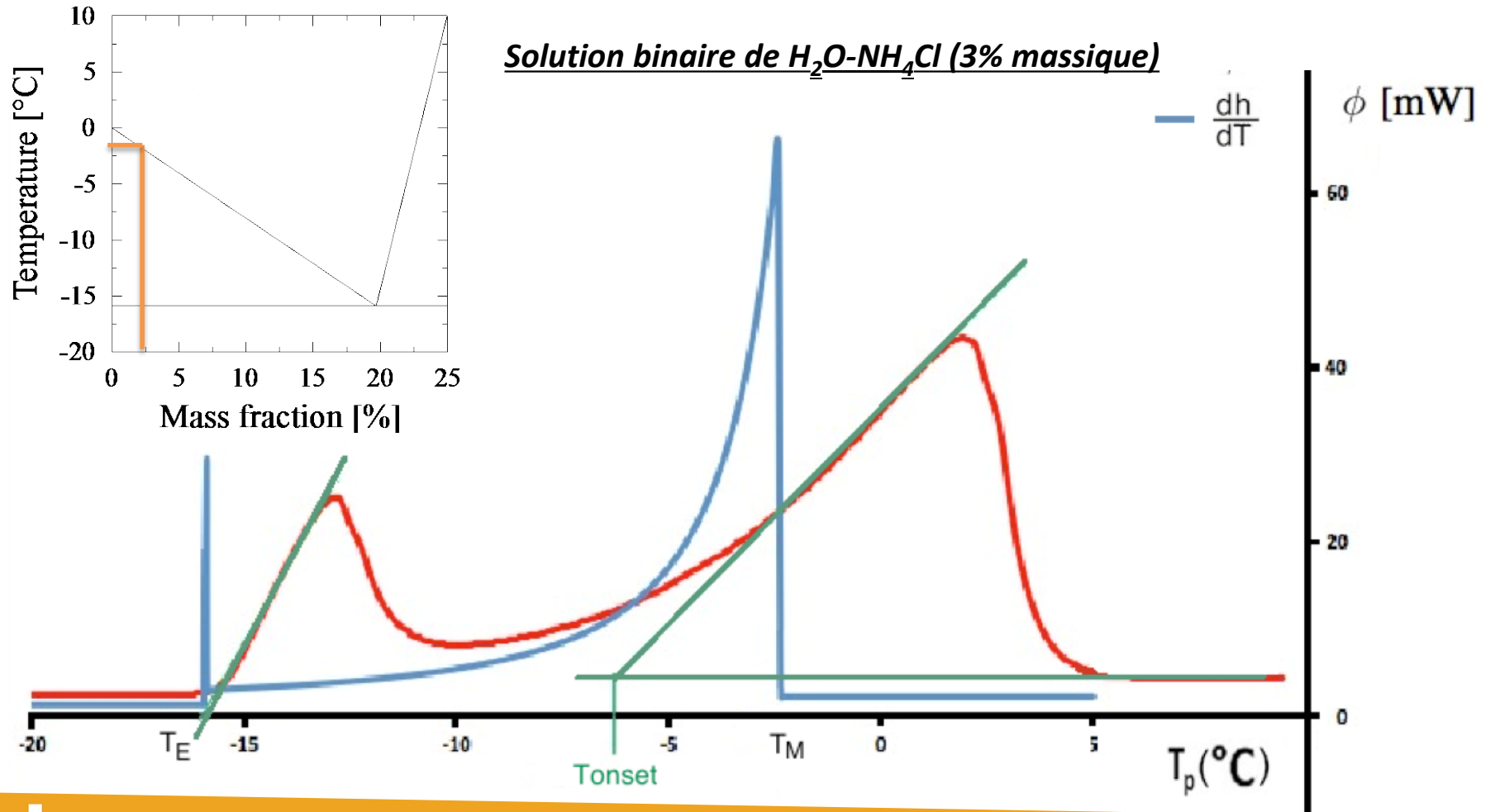
Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?



Perspectives de travail

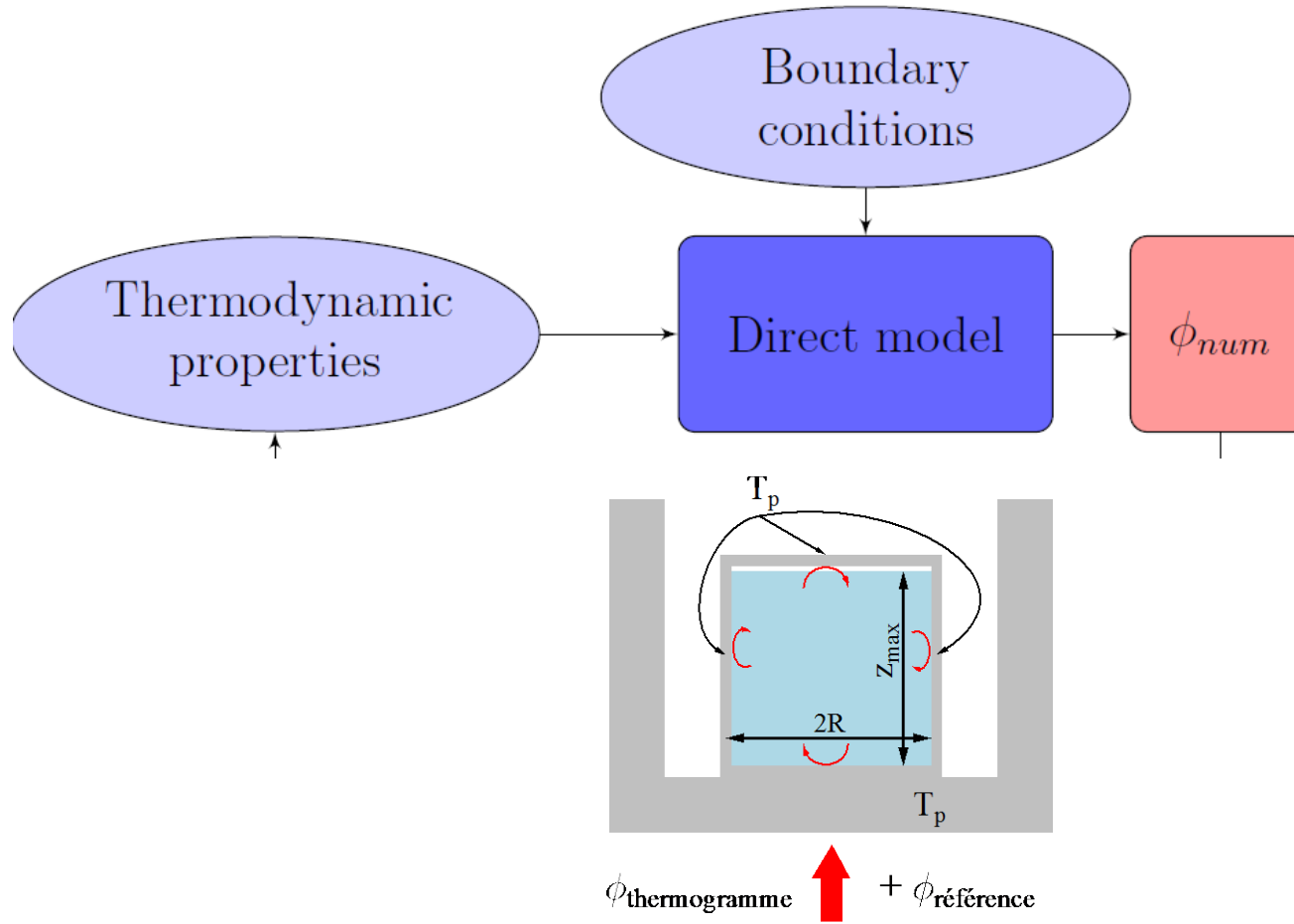
Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?

Solution binaire de H_2O-NH_4Cl (3% massique)



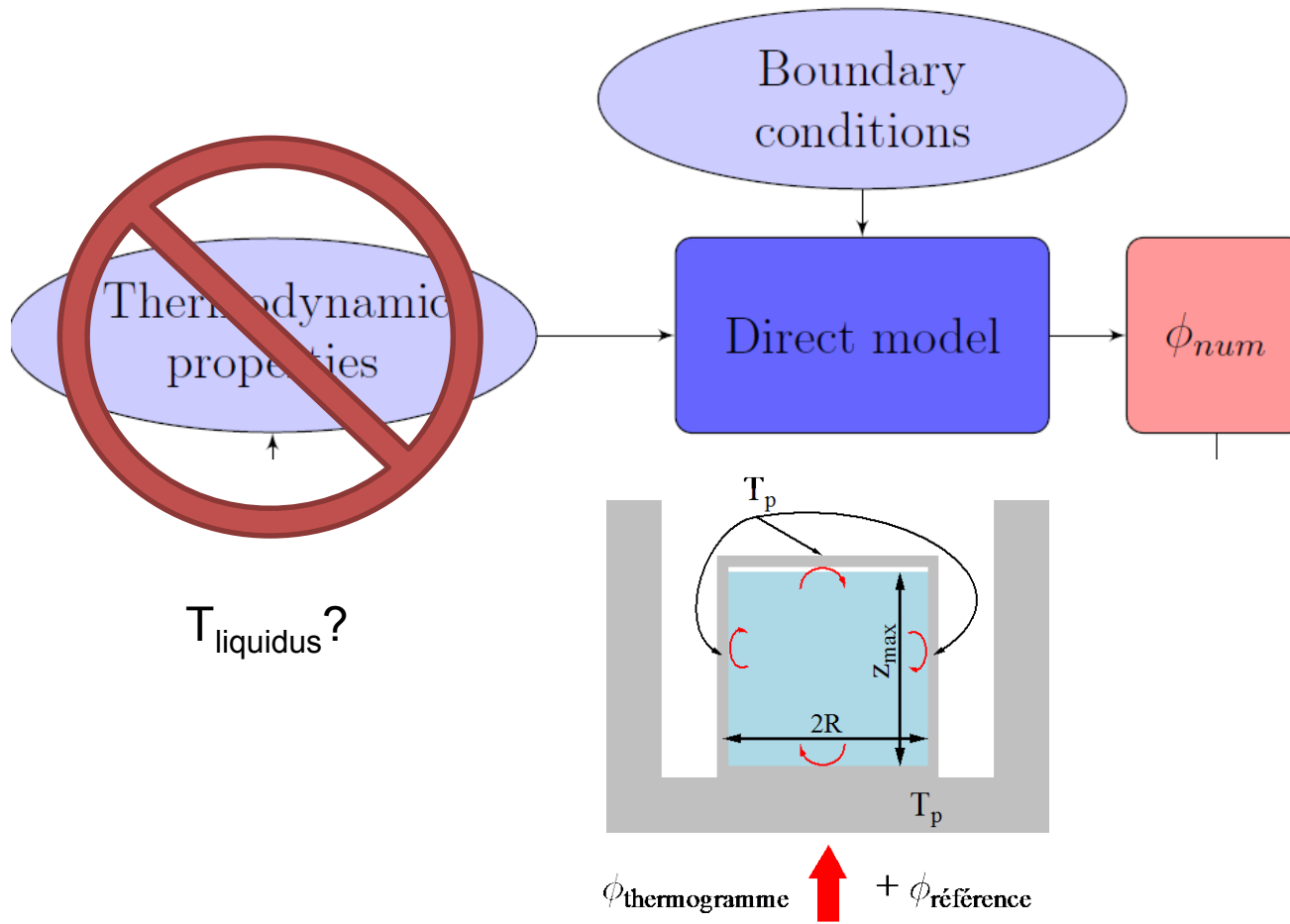
Perspectives de travail

Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?



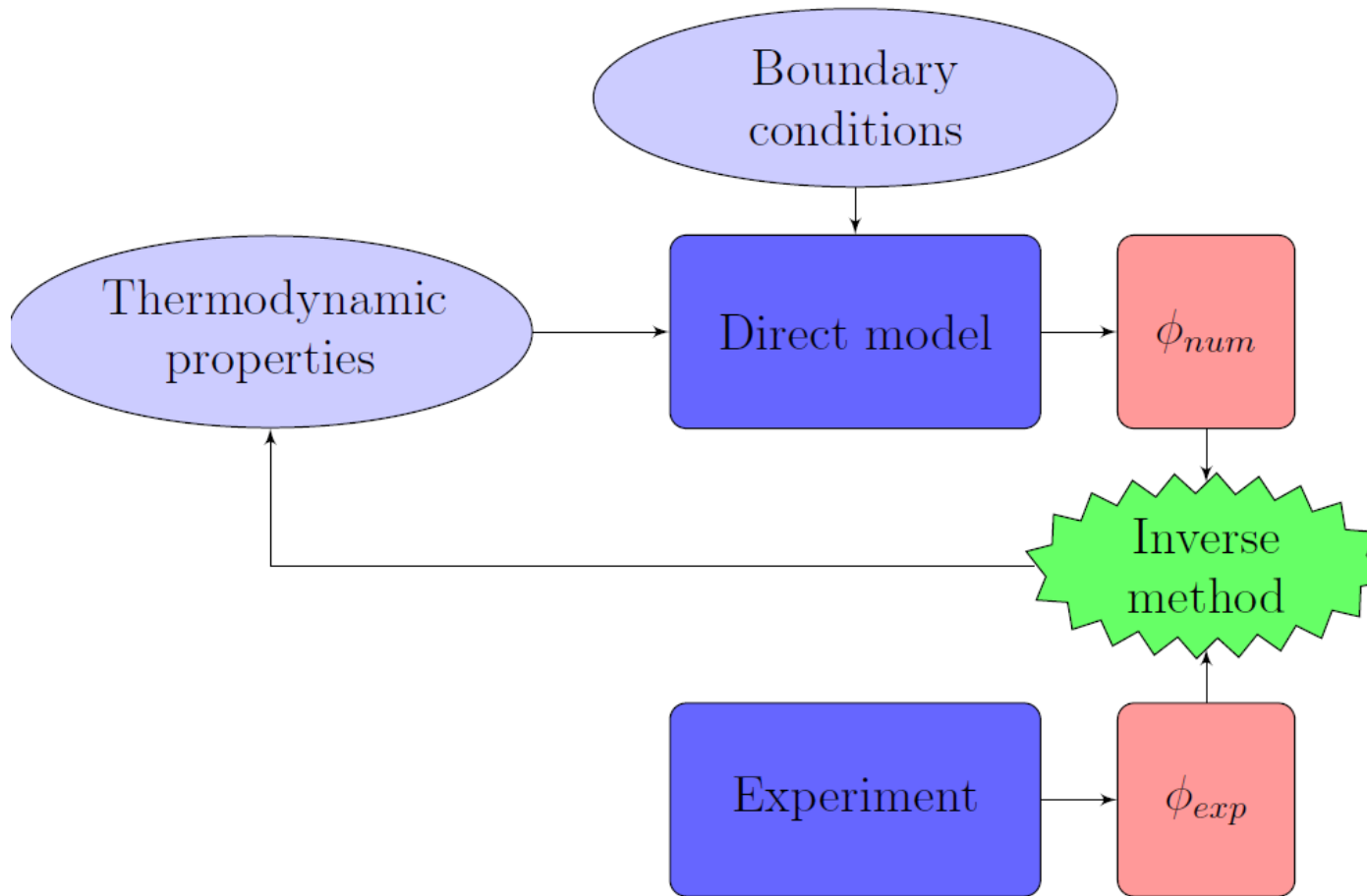
Perspectives de travail

Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?



Perspectives de travail

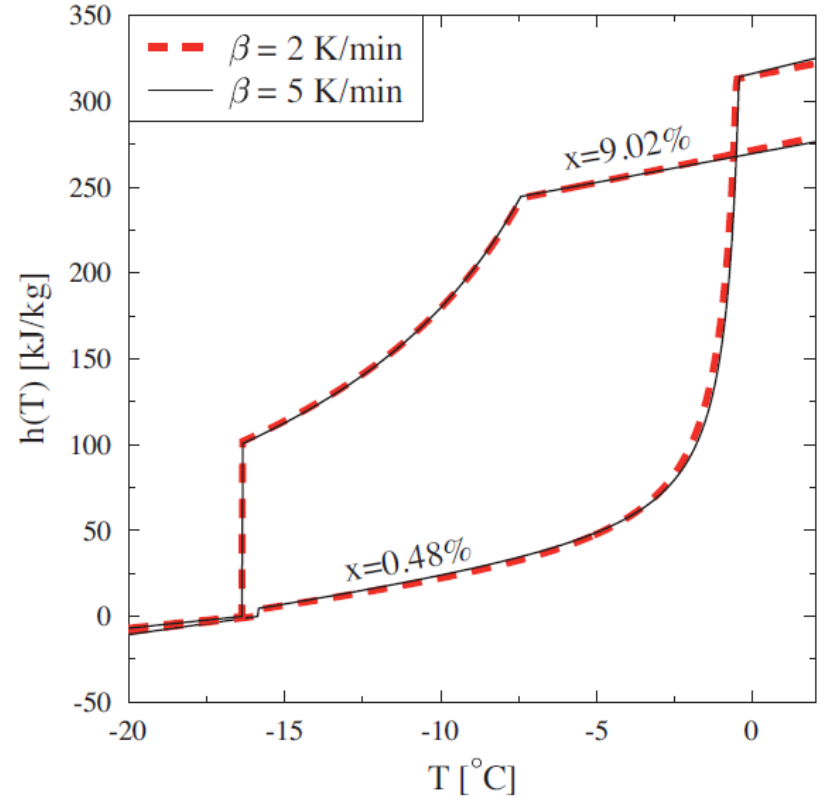
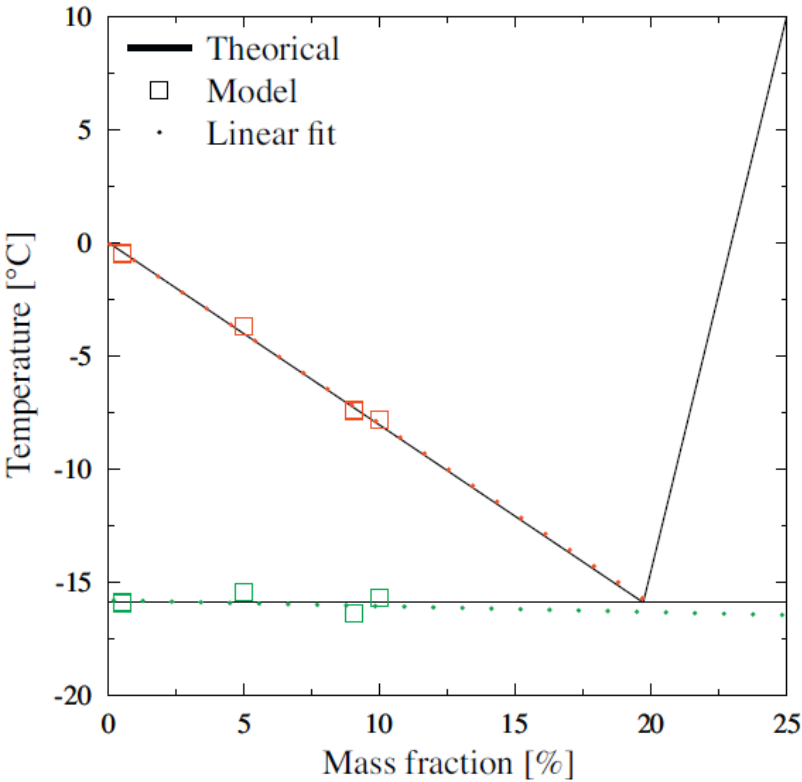
Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?



Perspectives de travail

Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?

Solution binaire de H_2O-NH_4Cl



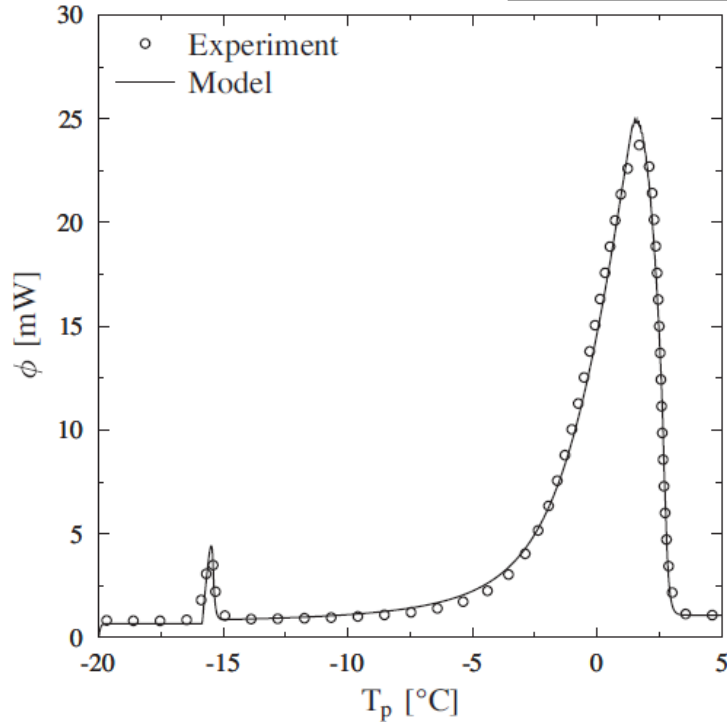
Franquet, E., Gibout, S., Bédécarrats, J.-P., Haillot, D., Dumas, J.-P., 2012. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochimica Acta* 546, 61–80. doi:10.1016/j.tca.2012.07.015



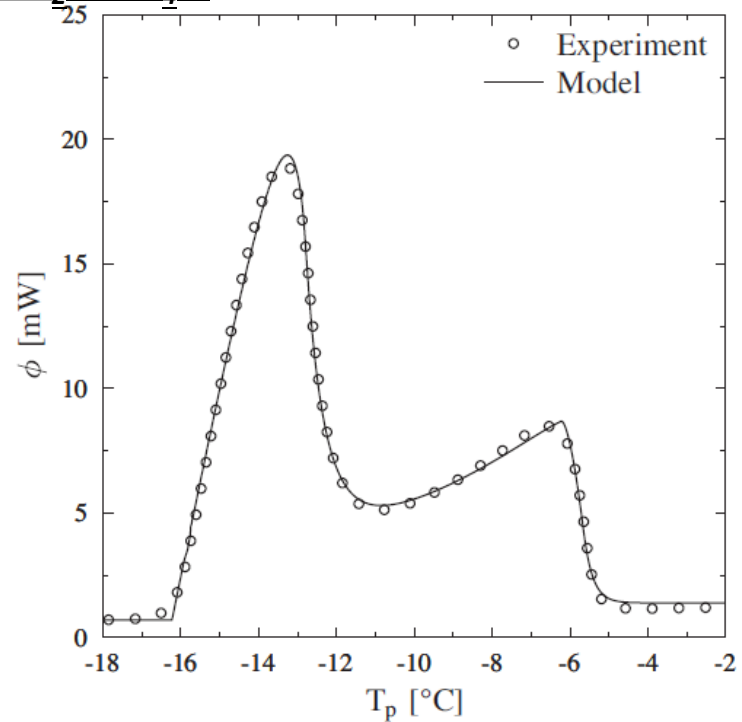
Perspectives de travail

Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?

Solution binaire de H_2O-NH_4Cl



(a) $x = 0.480\%$.

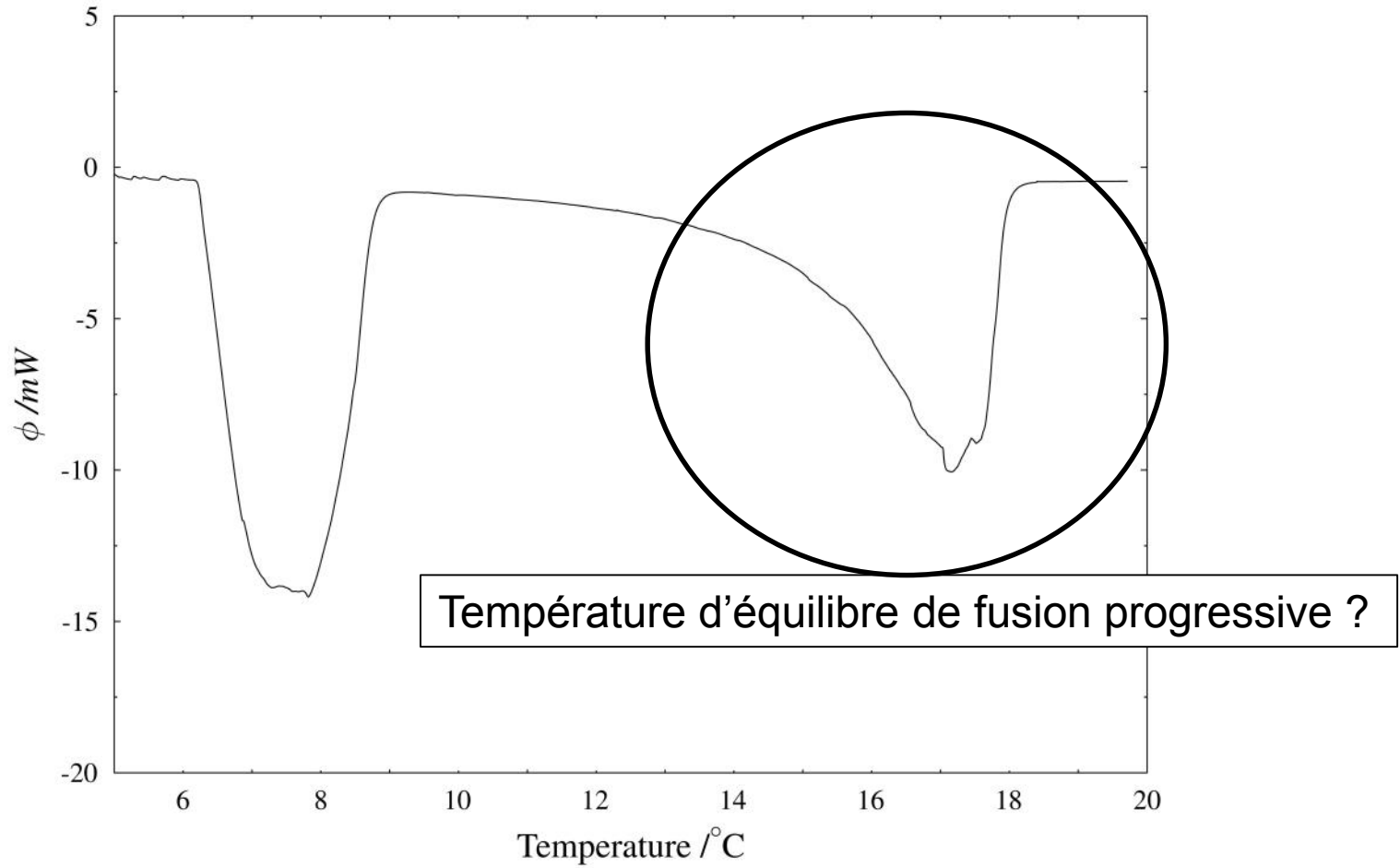


(b) $x = 9.02\%$.

Franquet, E., Gibout, S., Bédécarrats, J.-P., Haillot, D., Dumas, J.-P., 2012. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochimica Acta* 546, 61–80. doi:10.1016/j.tca.2012.07.015

Perspectives de travail

Application des résultats de MICMCP pour les hydrates ?



Merci de votre attention

CONTACT

D. Haillot, J-P. Bédécarrats, E. Franquet, S. Gibout

Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés

didier.haillot@univ-pau.fr

<http://latep.univ-pau.fr/live/>

