

Utilisation de tensioactifs et de composés organiques pour promouvoir la formation d'hydrates de gaz: Application dans les procédés de capture du CO₂

J.-P. Torr , C. Dicharry, D. Broseta (LFC-R)
D. Hailiot, J.-P. Bedecarrats (LaTEP)



Additifs promoteurs d'hydrates

Les promoteurs cinétiques ont pour effet d'accélérer la vitesse de formation d'hydrates sans modifier les conditions d'équilibre.

→ Exemple du SDS

Les promoteurs thermodynamiques permettent la formation d'hydrates à des températures plus élevées et/ou des pressions plus faibles, par rapport au système sans additif.

→ Exemple du THF

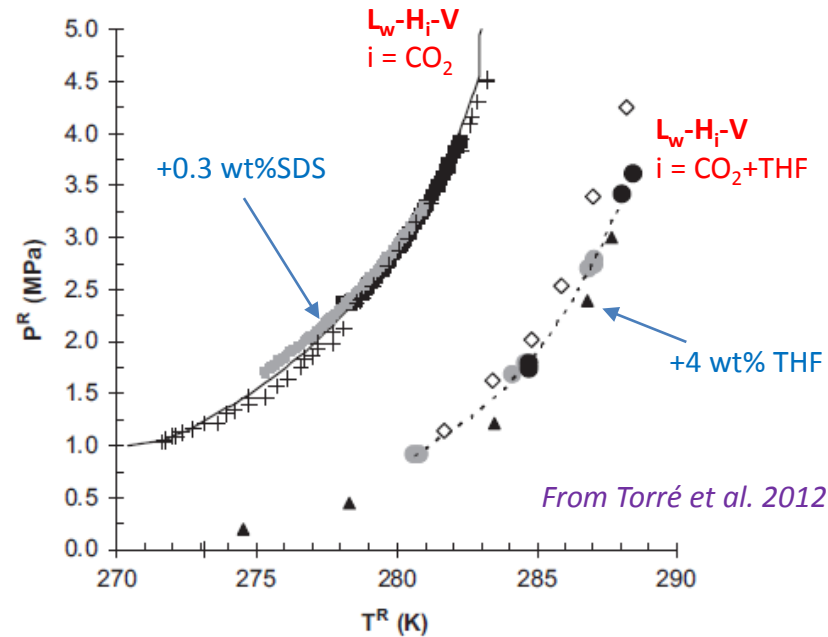
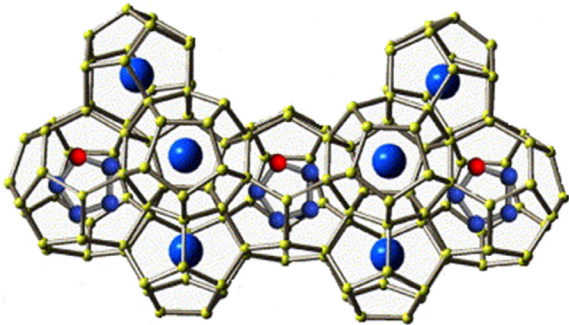
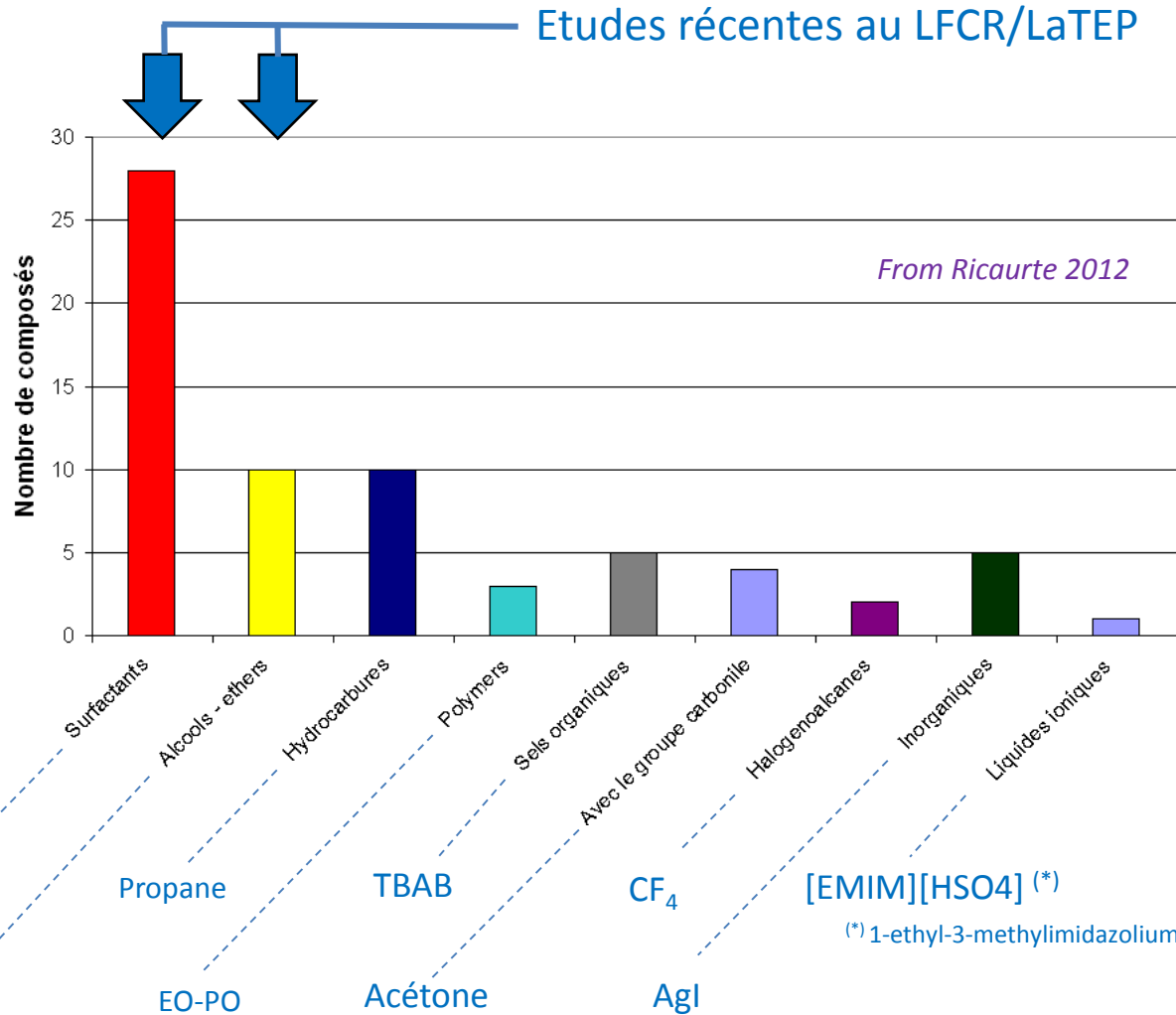


Fig. 5. Comparison of our data with other data sets: hydrate equilibrium data for CO₂ hydrate and mixed CO₂+THF ([THF]=4 wt%) obtained with and without adding 0.3 wt% of SDS. (+) CO₂ hydrate equilibrium data from Vlahakis et al. (1972); (■) our equilibrium data of CO₂ hydrate; (●) our equilibrium data of CO₂ hydrate with SDS; (◇) CO₂+THF hydrate equilibrium data from Shin et al. (2009); (●) our equilibrium data of CO₂+THF hydrate; (●) our equilibrium data of CO₂+THF hydrate with SDS; (▲) CO₂+THF hydrate equilibrium data from Delahaye et al. (2006); the regular solid line is CO₂ hydrate equilibrium from CSMGem (Sloan and Koh, 2008); the dashed line is a polynomial fitted curve of the THF+CO₂ mixed hydrate equilibrium data (our data with and without SDS) as a visual guide.

Les différentes classes d'additifs (hors AAs)

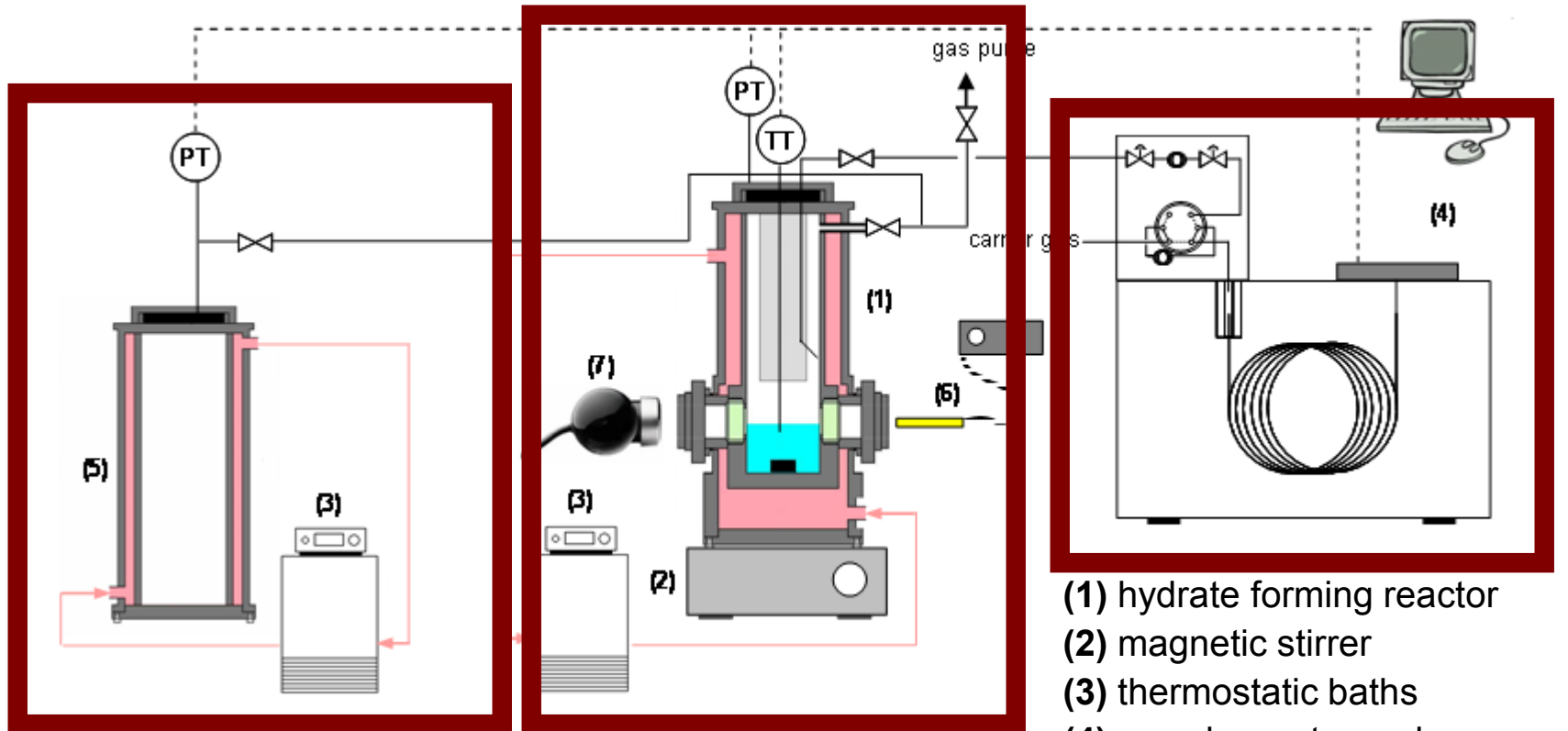
67 additifs
(hors AAs)
recensés en
2012



Marvin Ricaurte (2012). Séparation du CO₂ d'un mélange de CO₂/CH₄ par cristallisation d'hydrates de gaz: influence d'additifs et effets des conditions opératoires. Thèse de Doctorat. LFCR-Total.

Dispositif experimental utilisé

ΔP par prélèvement : $\sim 2 \times 10^{-4}$ MPa



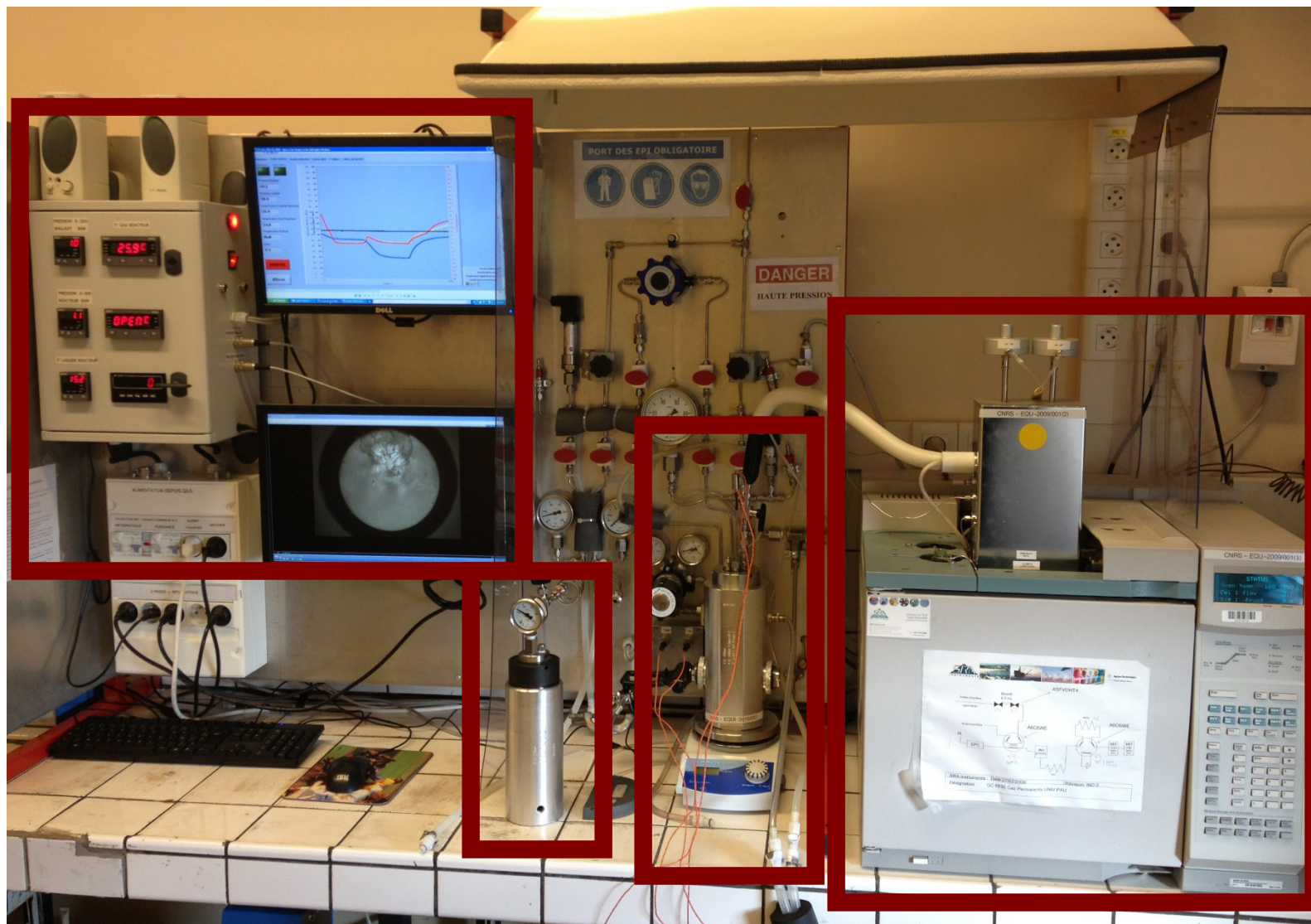
- V_{gaz} : $299,7 \pm 0,9 \text{ cm}^3$

- V_{solution} : $65,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$

- Gaz : CO_2 pur ou $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ (75 – 25 % mol.)

- (1) hydrate forming reactor
- (2) magnetic stirrer
- (3) thermostatic baths
- (4) gas chromatograph
- (5) gas storage vessel (ballast)
- (6) lighting system
- (7) camera

Photographie du dispositif experimental utilisé

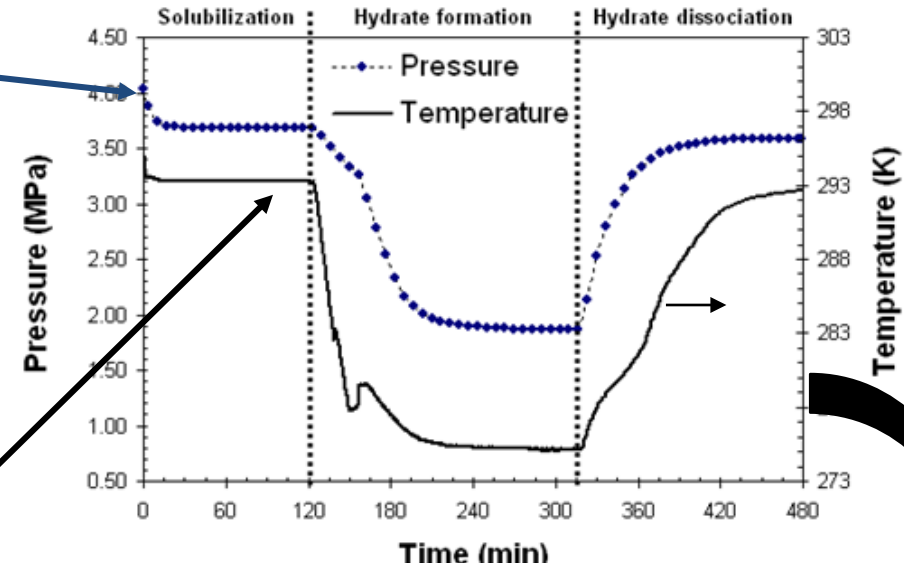


Experience type & protocole

$P = f(t)$

$T = f(t)$

From Ricaurte et al. 2013



[SDS] = 3000 ppm

[THF] = 4 %

$P_{load} = 4 \text{ MPa}$

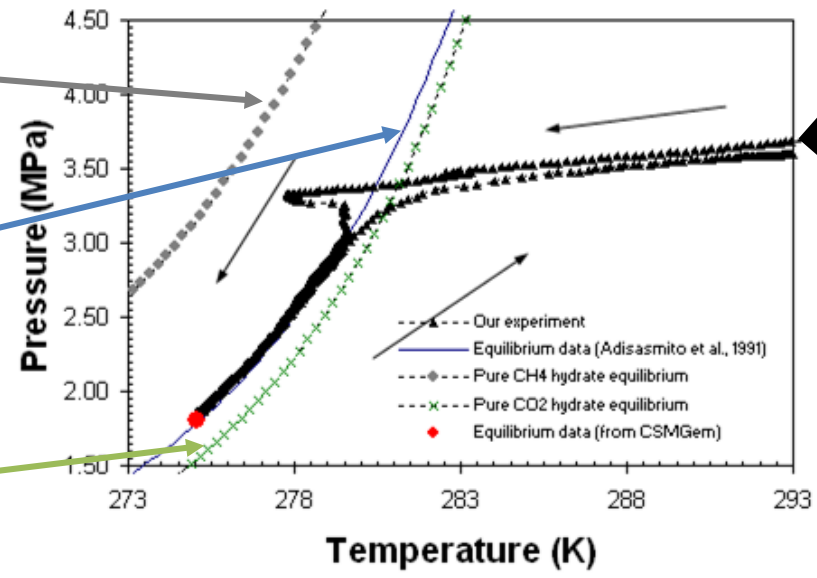
$T_{targ} = 275 \text{ K}$

$P = f(T)$

$L_w\text{-H-V}(\text{CH}_4)$

$L_w\text{-H-V}(\text{CO}_2 + \text{CH}_4)$

$L_w\text{-H-V}(\text{CO}_2)$

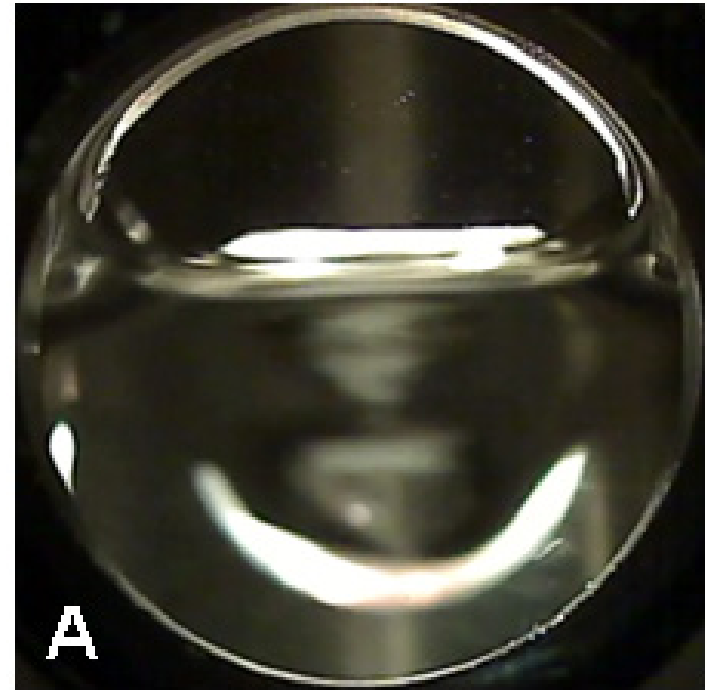
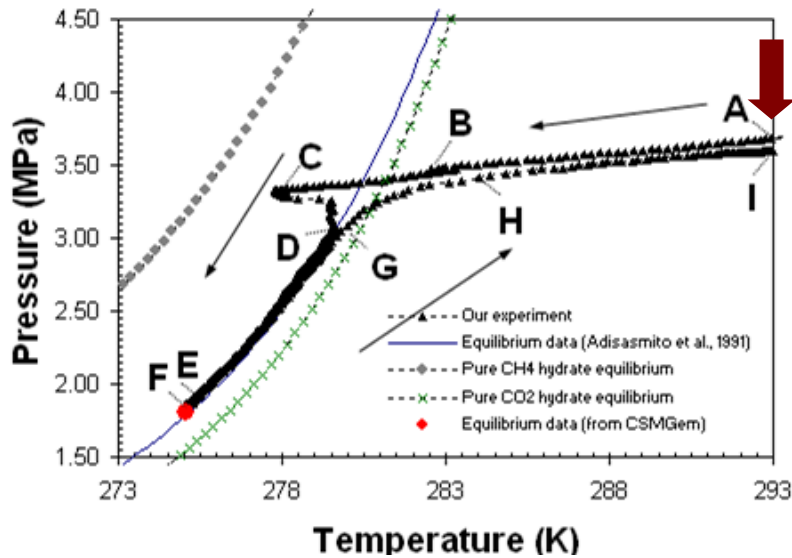
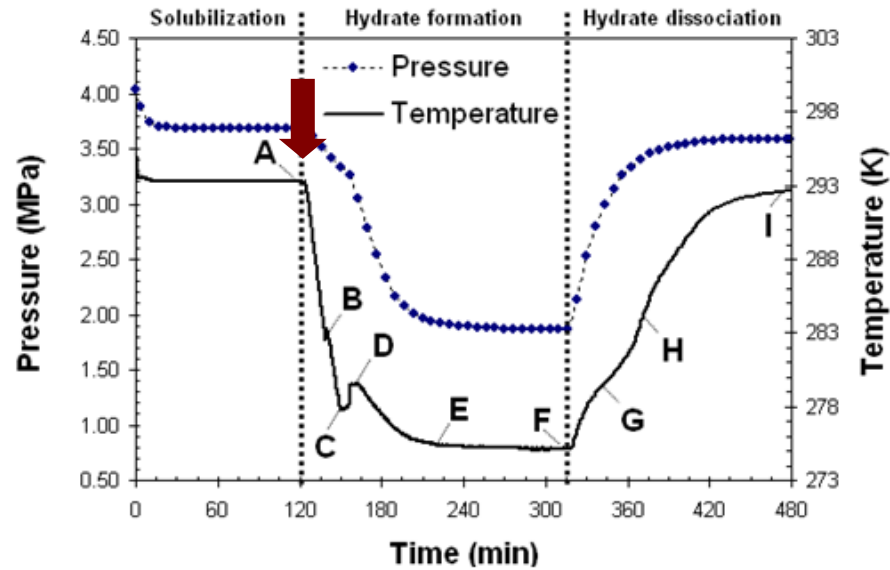


Ricaurte, M.; Dicharry, C.; Broseta, D.; Renaud, X.; Torrè, J.-P. (2013). CO₂ Removal from a CO₂-CH₄ Gas Mixture by Clathrate Hydrate Formation Using THF and SDS as Water-Soluble Hydrate Promoters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 899-910.

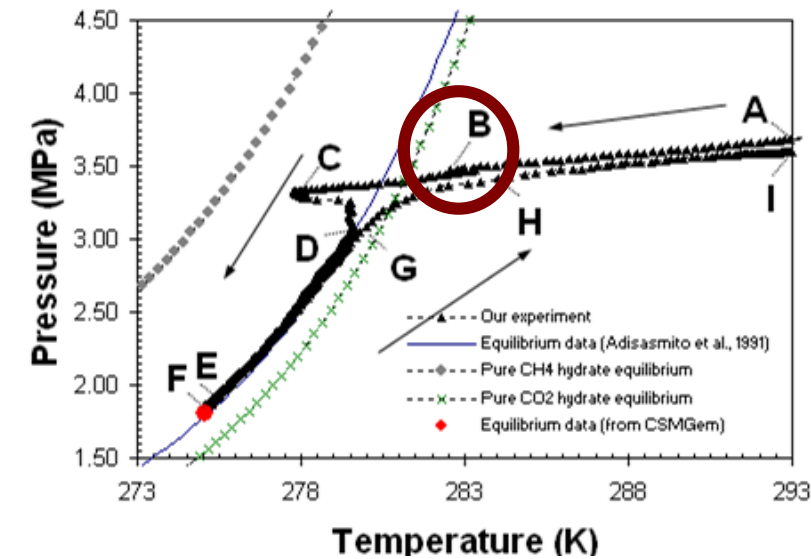
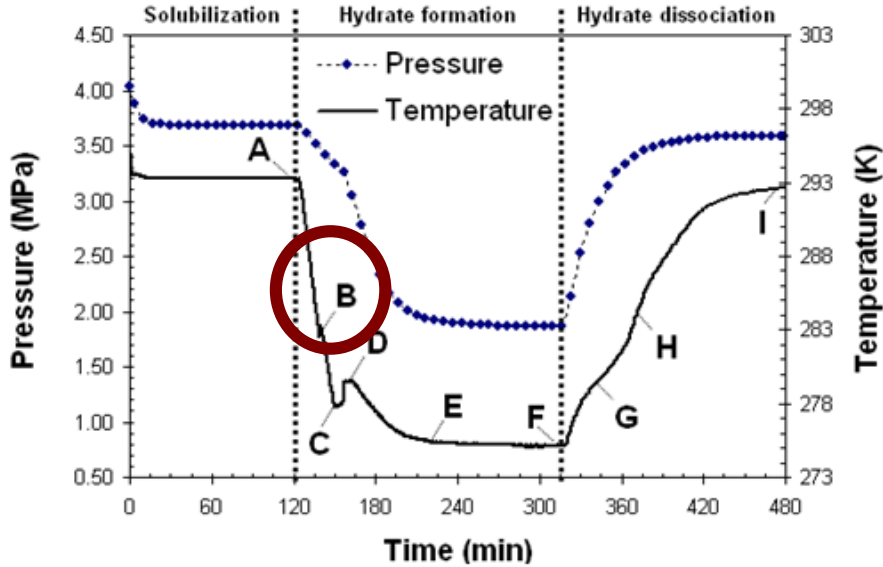


1/5. Solubilisation à 20 °C

Expérience type



2/5. Diminution de T et 1^{ère} cristallisation d'hydrates

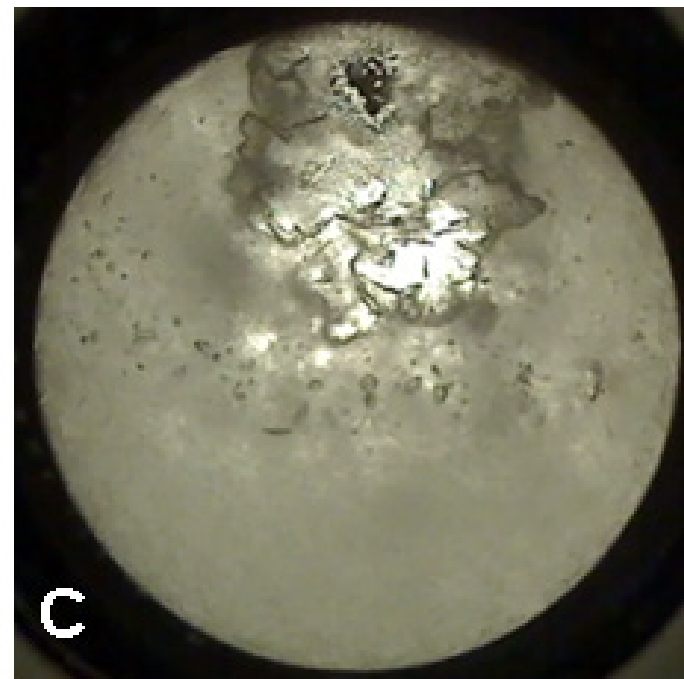
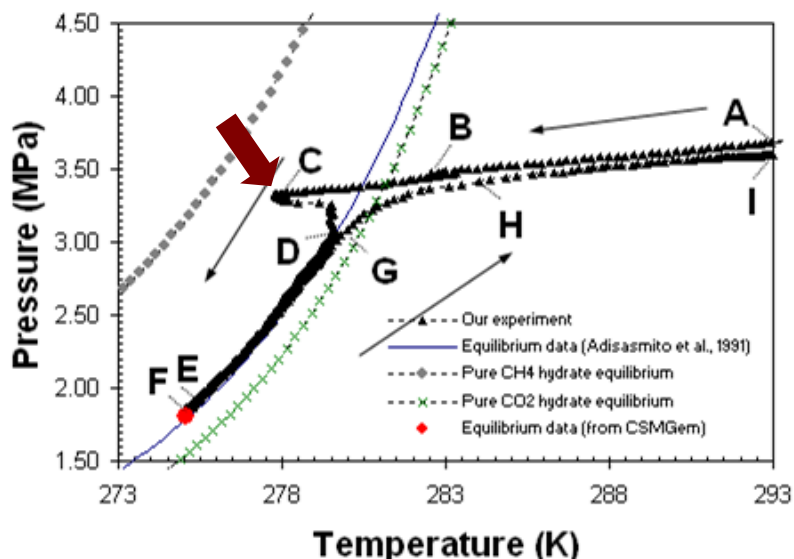
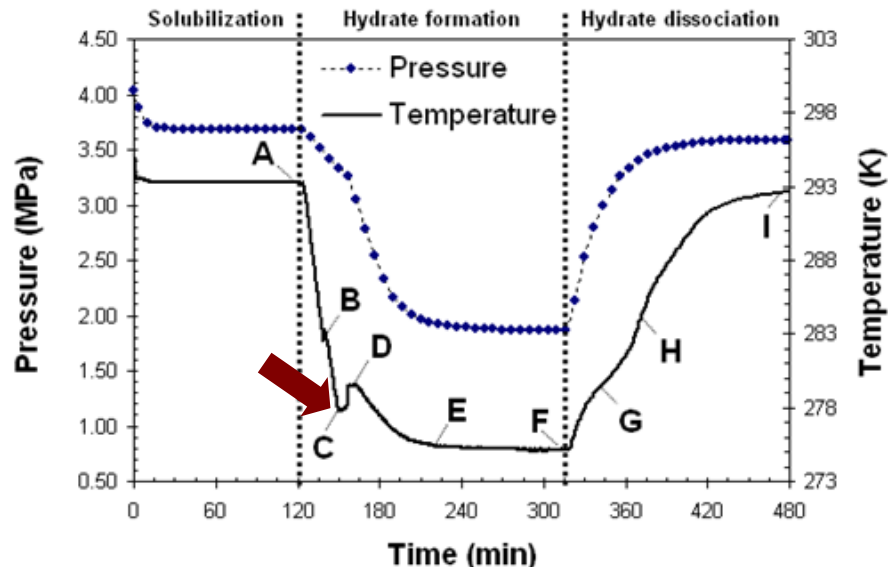


Première cristallisation
Arrêt de l'agitation

Cristallisation hors de la zone de stabilité de l'hydrate CO₂-CH₄

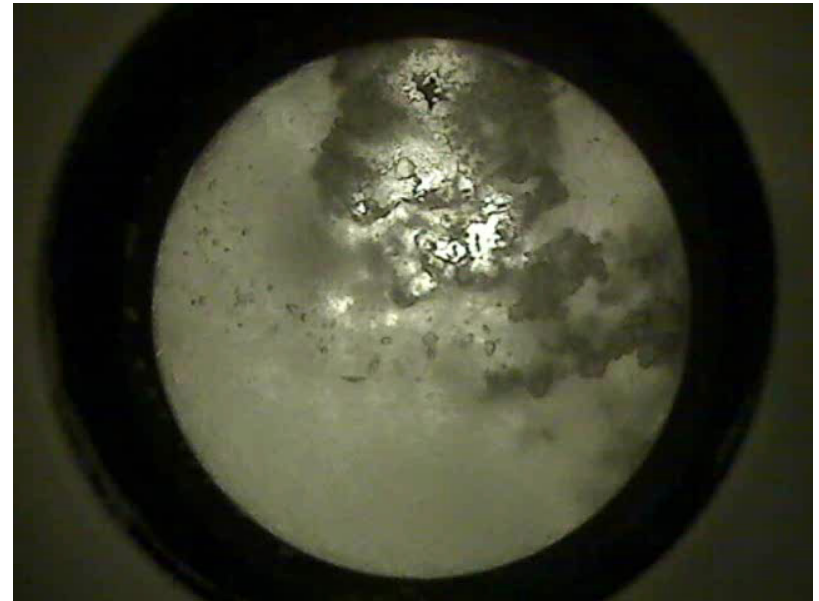
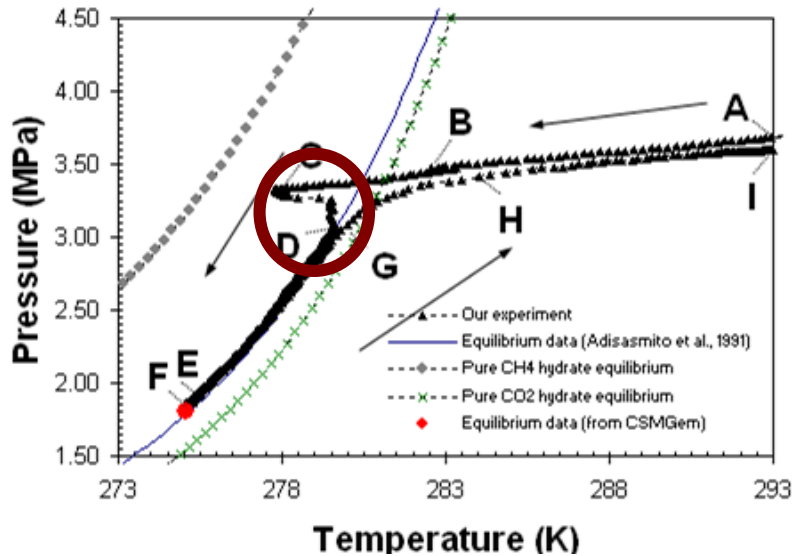
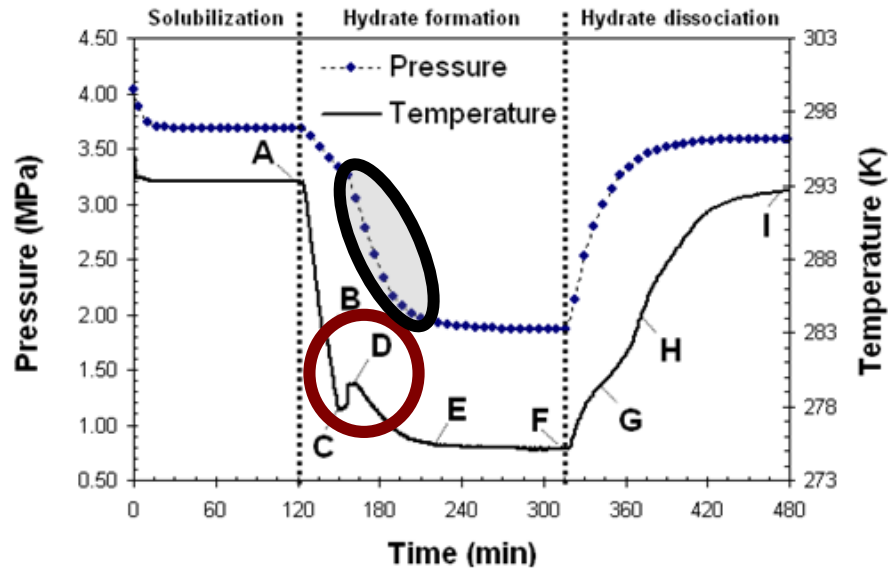
CO₂-CH₄-THF

3/5. Seconde cristallisation → début de formation l'hydrate de CO₂-CH₄



**Seconde cristallisation :
Début de formation de
l'hydrate CO₂-CH₄**

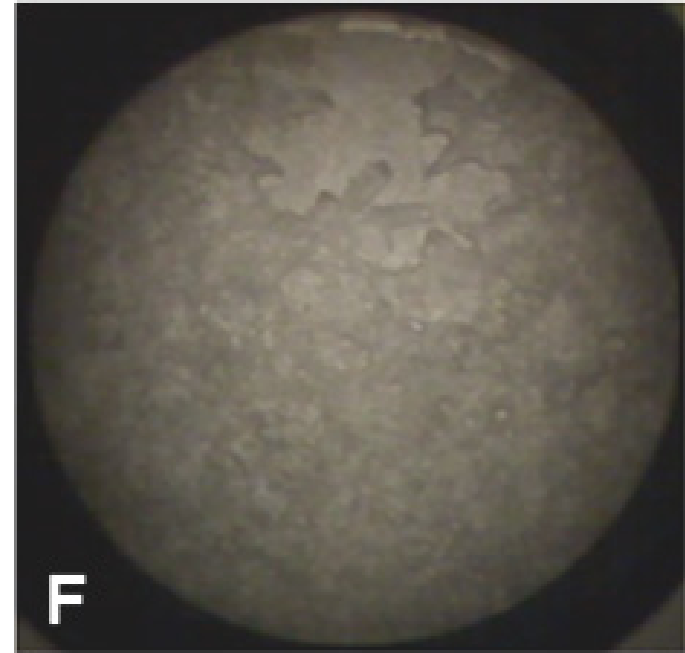
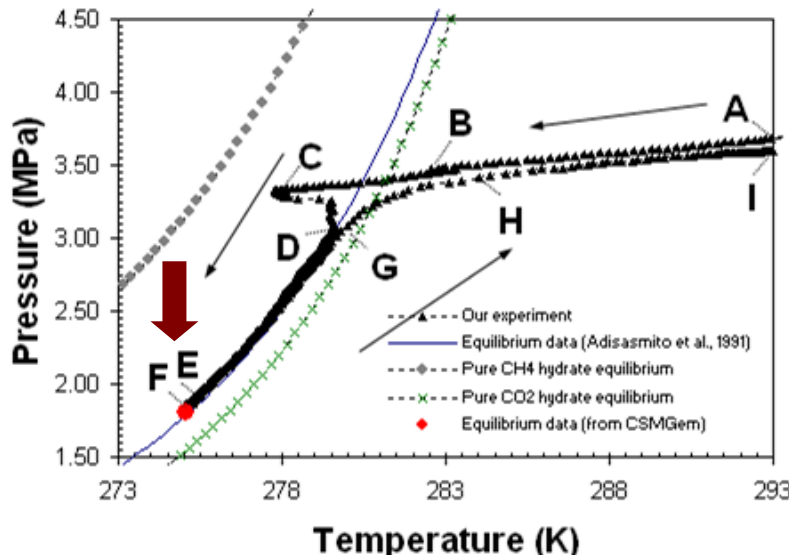
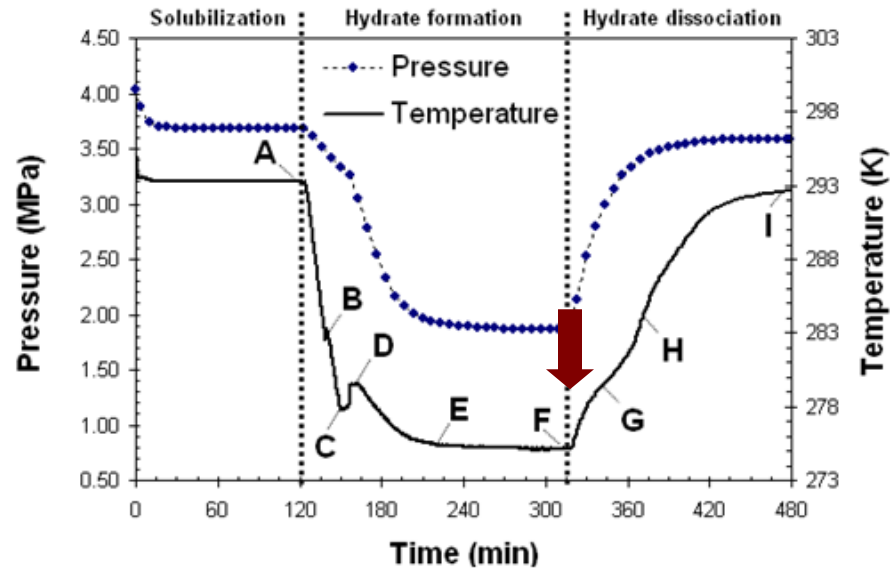
4/5. Croissance de l'hydrate de CO₂-CH₄ Expérience type



Consommation

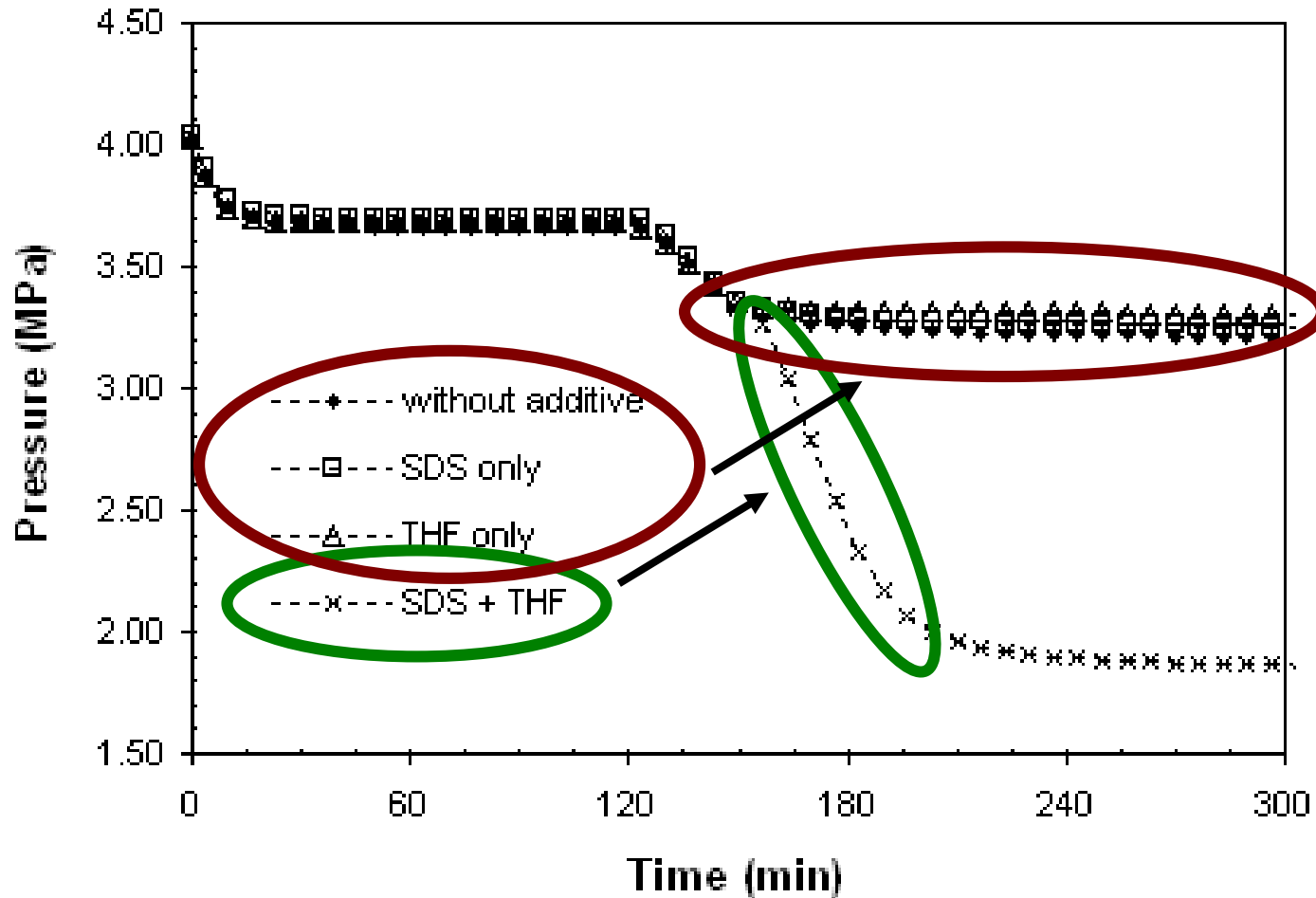
importante de gaz (ΔP)

5/5. Fin de formation de l'hydrate CO₂-CH₄



Arrêt sur la courbe
d'équilibre de l'hydrate
CO₂-CH₄

... mais ce comportement est singulier !

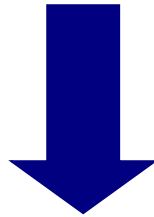


Combinaison SDS + THF très efficace !

Mécanisme proposé

Formations successives de deux types d'hydrates différents :

- ✓ La première formation : un hydrate **CO₂-CH₄-THF**
- ✓ La seconde formation : un hydrate **CO₂-CH₄**



L'hydrate de CO₂-CH₄-THF formé initialement promeut la cristallisation de l'hydrate de CO₂-CH₄ qui consomme une grande quantité de gaz

Tests de différentes combinaisons d'additifs promoteurs

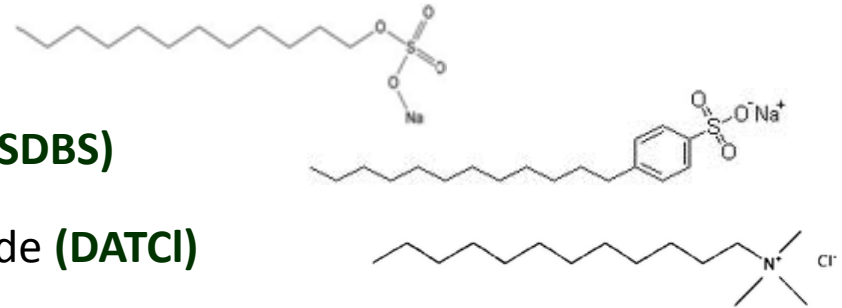
From Ricaurte et al. 2014

Additifs cinétiques :

Sodium dodécyl sulfate (**SDS**)

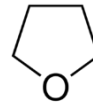
Sodium dodécyl benzène sulfonate (**SDBS**)

Dodécyl triméthyl ammonium chloride (**DATCI**)

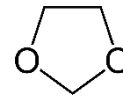


Additifs thermodynamiques :

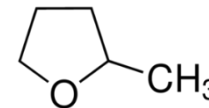
➤ Tétrahydrofurane (**THF**)



➤ 1,3-dioxolane (**DIOX**)



➤ Méthyl - tétrahydrofurane (**m-THF**)



➤ Cyclopentane (**CP**)



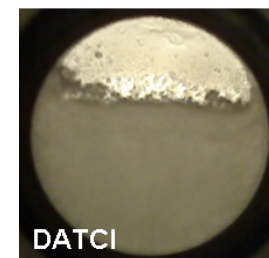
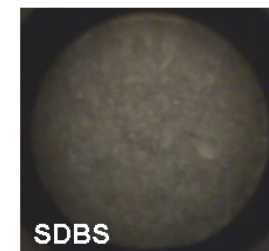
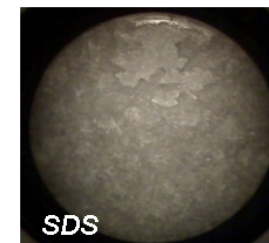
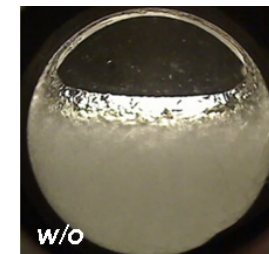
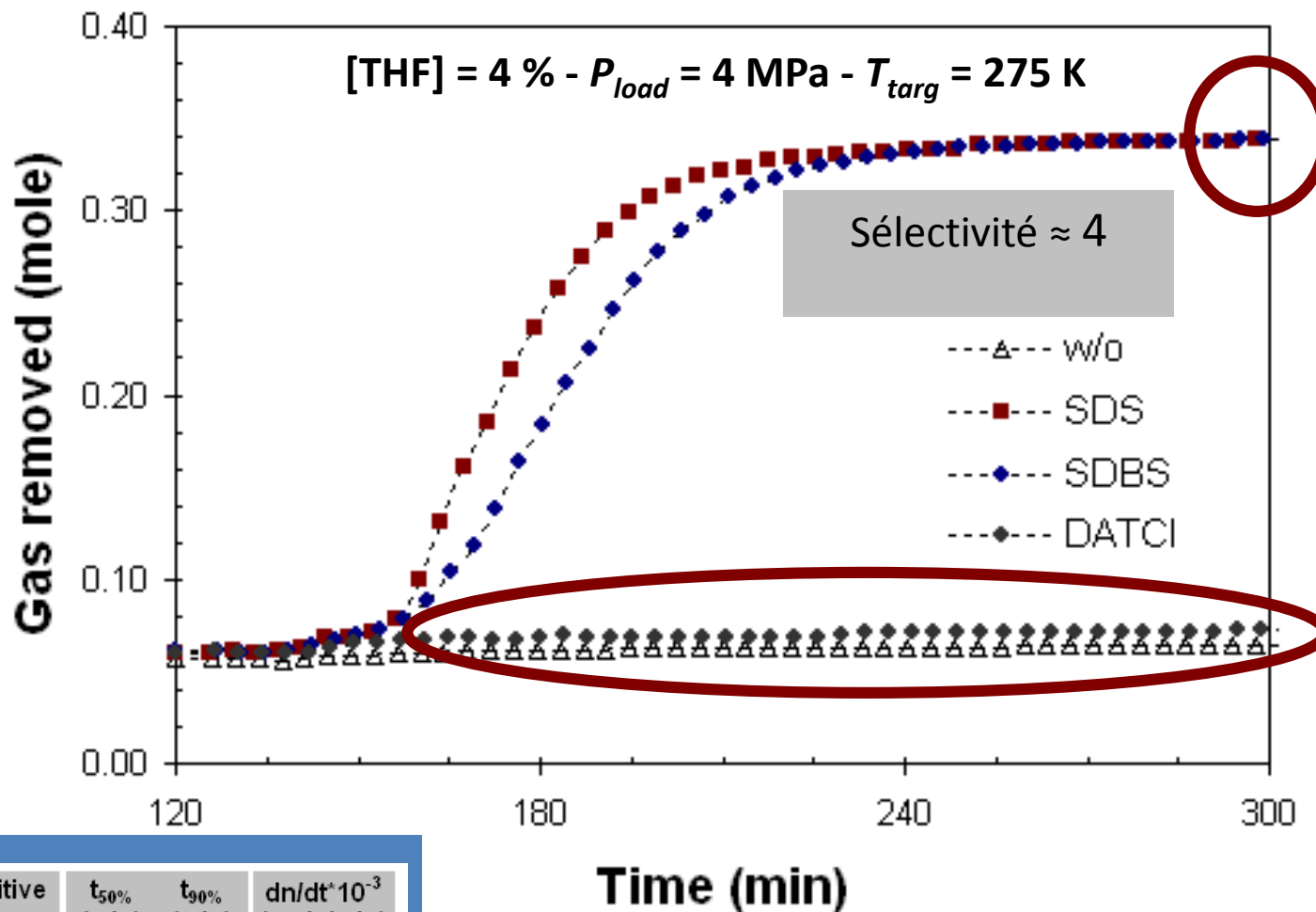
Sélectivité (S)

$$S = \frac{\Delta n_{g}^{CO_2}}{\Delta n_{g}^{CH_4}}$$

en [mole_{CO₂} / mole_{CH₄}]

Ricaurte, M.; Dicharry, C.; Renaud, X.; [Torré, J.-P.](#) (2014). Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO₂ separation from natural gas by clathrate hydrate formation. *Fuel*, 122(15), 206-217.

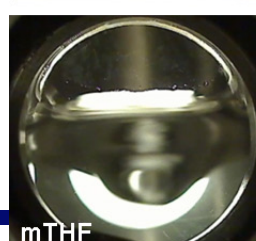
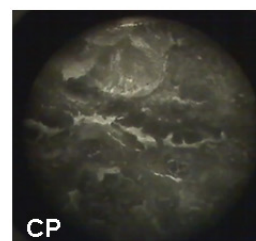
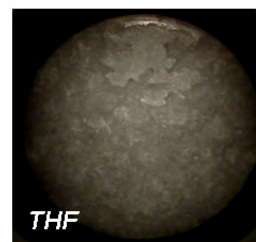
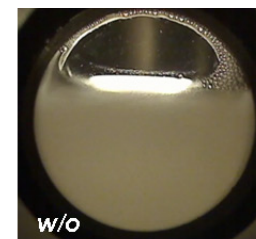
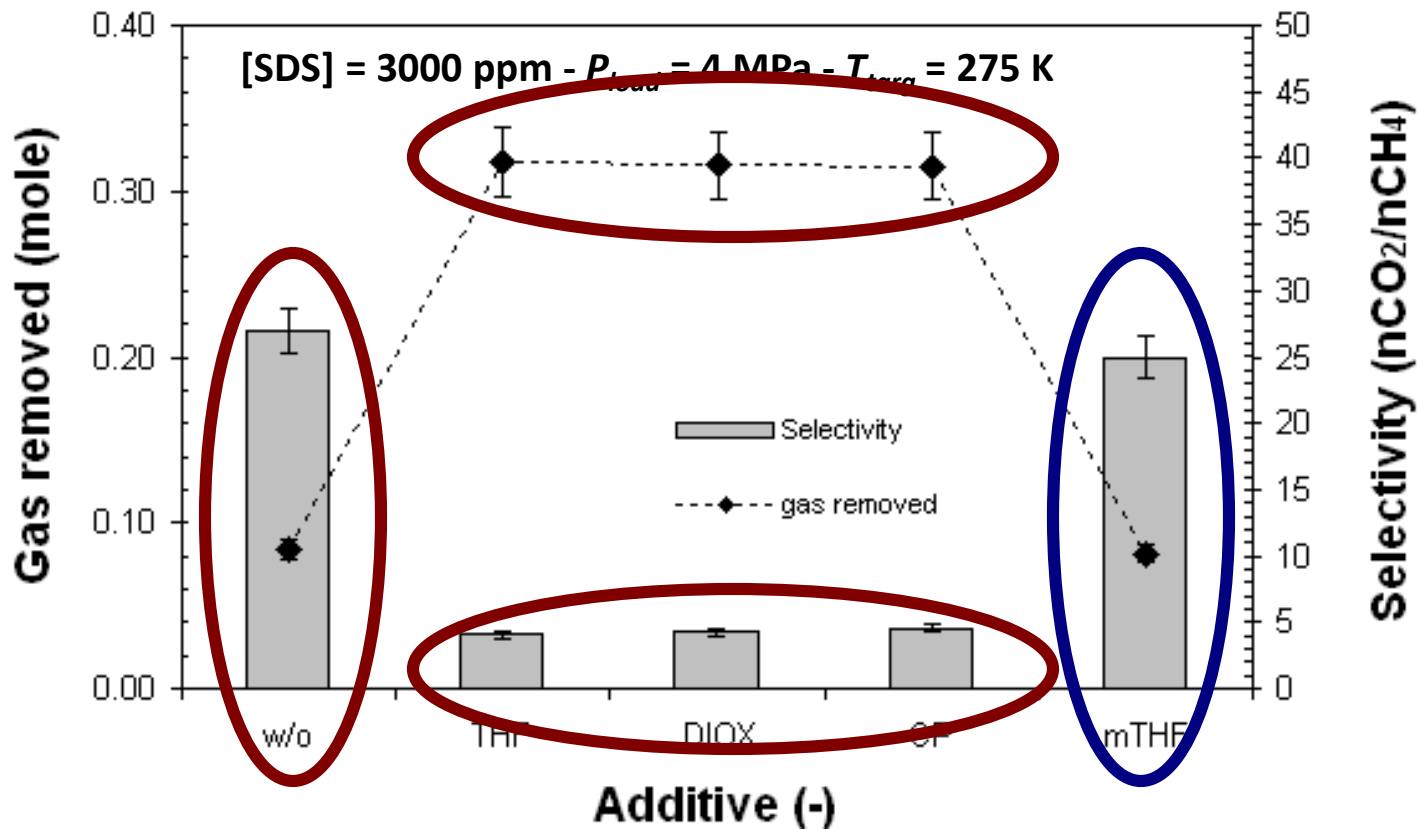
Resultats : différents additifs cinétiques à 0.3 wt% + THF (4 wt%)



Additive	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$dn/dt \cdot 10^{-3}$ (mole/min)
w/o	-	-	-
SDS	169	198	6.572
SDBS	178	207	4.661
DATCI	-	-	-

SDS > SDBS >> DATCI

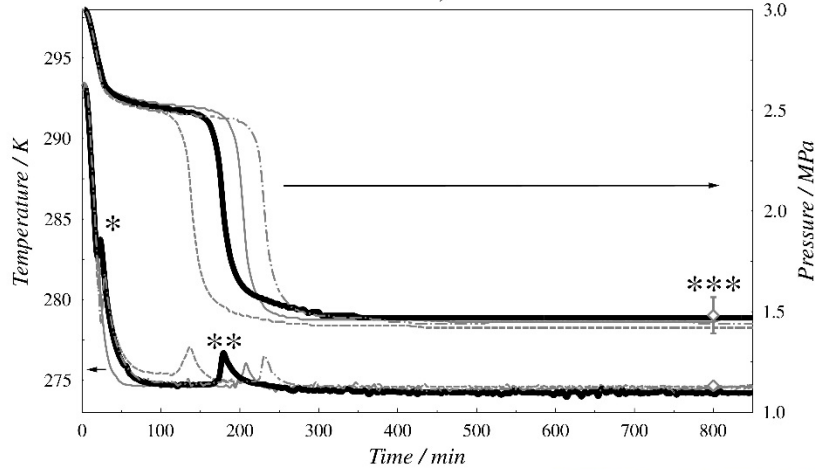
Resultats : différents additifs thermo à 4 wt% + 0.3 wt% SDS



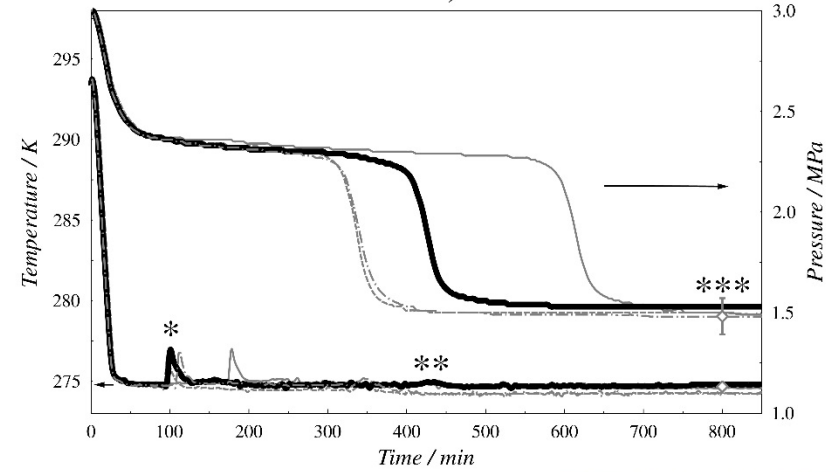
D'un point de vue capacité et sélectivité de du procédé hydrate:

THF ~ CP ~ DIOX >> mTHF

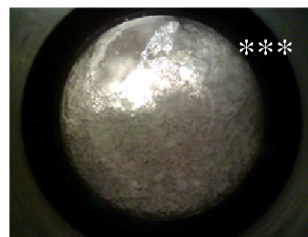
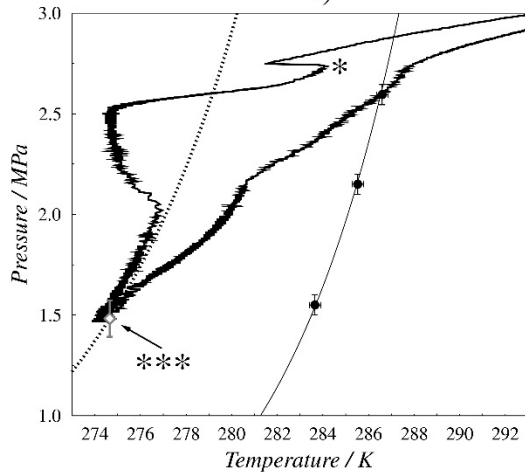
Effets cinétiques liés à la présence de l'additif thermo (même x_{mol})



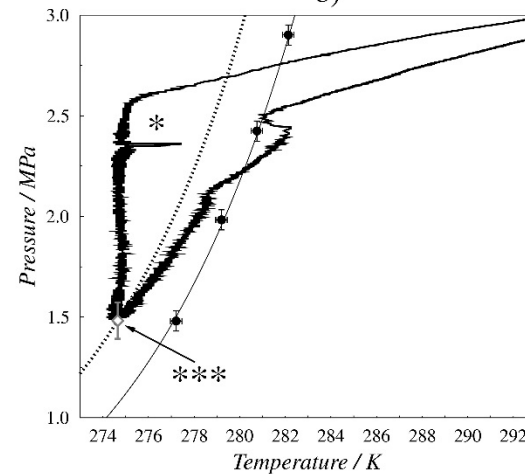
From Torr  et al. 2015



b)



b)



Torr , J.-P.; Haillot, D.; Rigal, S.; de Souza Lima, R. W.; Dicharry, C.; Bedecarrats, J.-P. (2015). 1,3 dioxolane versus tetrahydrofuran as promoters for CO₂-hydrate formation: thermodynamics properties, and kinetics in presence of sodium dodecyl sulfate. *Chem. Eng. Sci.* 126, 688–697

Mécanismes ?

La compréhension du mécanisme d'action du SDS est un sujet brulant depuis 15 ans ...

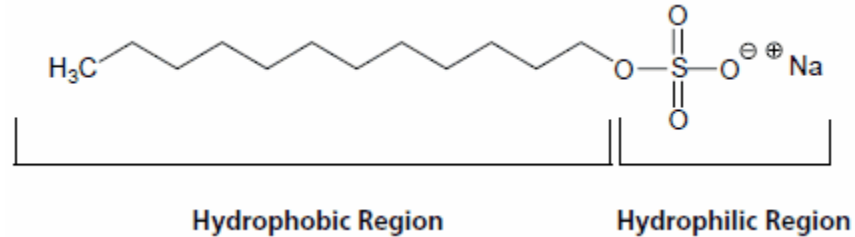


Image from :
Caligur, V. *Detergent Properties and Applications*.
BioFiles 2008, 3.3, 14.

- Pourquoi le SDS permet-il d'accélérer la formation des hydrates ?
- Quel est le paramètre clé qui contrôle le processus ?
- A quelle échelle ? (moléculaire, cristaux ... ?)
- Pourquoi les effets sont-ils différents avec les différents gaz (ex: CH₄ et CO₂) ?
- Y'a-t-il une interaction croisée avec d'autres molécules (additifs thermodynamique) ?
- etc..

- **Formation de micelles ?**

- proposé initialement mais réfuté par la suite !
- le SDS ne forme pas de micelles à la T° considérée (273-278 K) ! (Zhang et Lee, 2007)

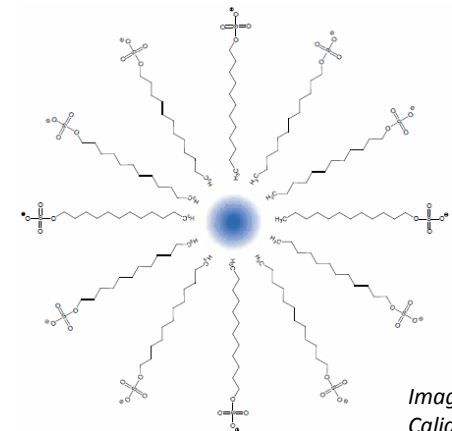


Image from :
Caligur, 2008

Mécanismes ?

- **Pré-structuration de l'eau en présence du SDS ?**

→ Hypothèse expliquant la différences de comportement en présence de CO₂ ou CH₄

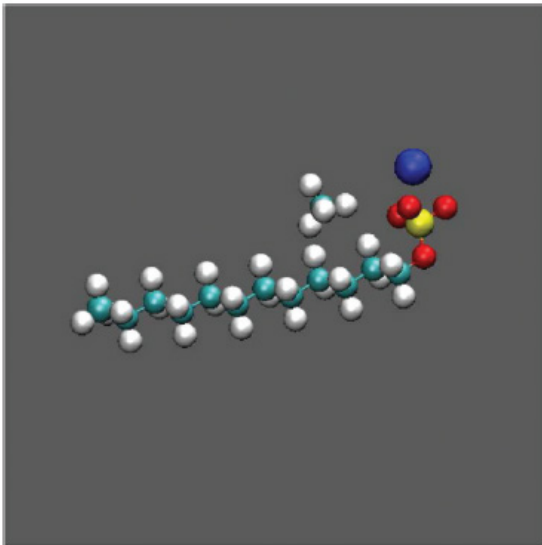


Figure 2. SDS-CH₄ equilibrium-like structure obtained at $T = 5$ K.

Alberti et al. 2012 Are Micelles Needed to Form Methane Hydrates in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions? J. Phys. Chem. B 2012, 116, 4220–4227

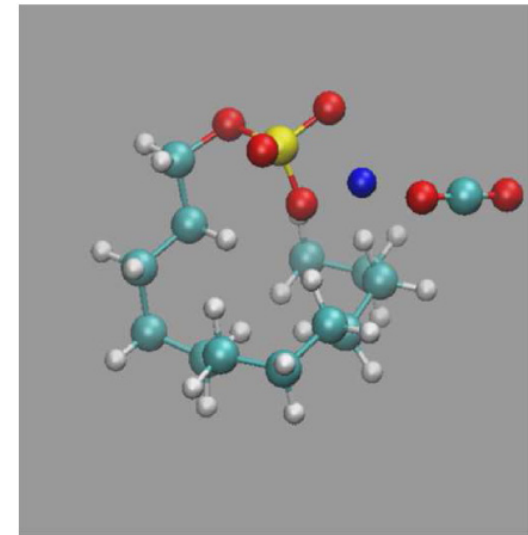


Figure 4. SDS-CO₂ structure obtained from NVE MD simulations at 10 K.

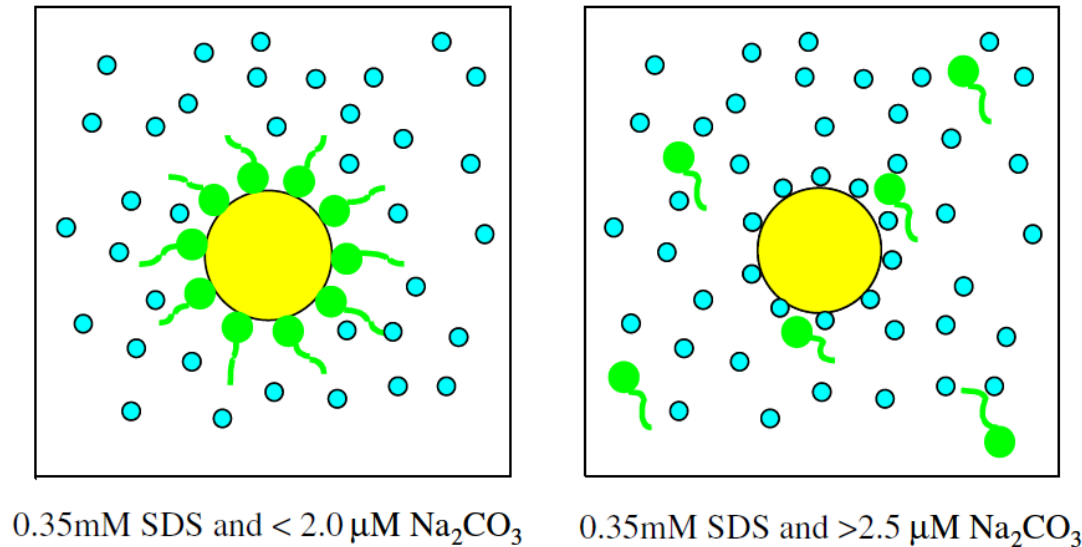
Alberti et al. 2013. Carbon Dioxide Clathrate Hydrates: Selective Role of Intermolecular Interactions and Action of the SDS Catalyst. J. Phys. Chem. A 2013, 117, 6991–7000

Mécanismes ?

- **Adsorption du TA sur l'hydrate ?**

- Etudes de potentiel zéta sur hydrates de THF et CP avec différents gaz
- Le SDS s'adsorbe effectivement à la surface des hydrates THF et CP.
- Adsorption compétitive entre plusieurs ions (DS^- , HCO_3^- , CO_3^{2-})

Zhang et al. 2010.
Competitive
adsorption between
SDS and carbonate
on tetrahydrofuran
hydrates. *Journal of
Colloid and Interface
Science* 341 (2010)
286–288



→ Pourrait
expliquer la
différence de
comportement
avec CH_4 et CO_2
...

Fig. 3. Competitive adsorption between DS^- and carbonate at 0.35 mM SDS when SDS is first added and then carbonate: DS^- , round head and line tail; carbonate, small filled circle; and hydrate particle, large yellow filled circle. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

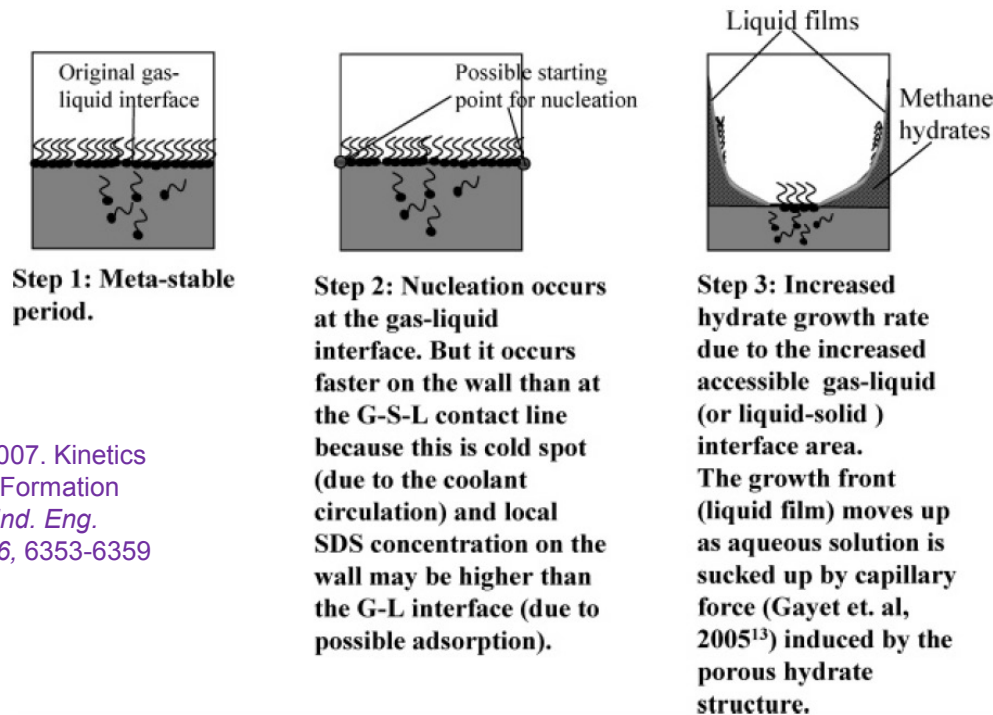
- **Effet anti-agglomerant du SDS ?** → démontré en Flow Loop par l'IRSTEA

Delahaye et al. 2014. Improvement of CO_2 hydrate formation and flow using chemical additives in a slurry loop and a stirred reactor: applications to refrigeration and CO_2 capture. *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*, Beijing, China, 28 July - 1 August, 2014

Mécanismes ?

- Effet « Capillary-Driven ? »

- Adsorption du TA à la surface de l'hydrate
- Création d'un réseau poreux de particules d'hydrate mouillable à l'eau
- Augmentation de la surface d'échange G/L
- pompage de la solution par capillarité au sein du milieu poreux (100% conversion)








Zhang and Lee 2009. Enhanced Kinetics of CO₂ Hydrate Formation under Static Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 5934–5942

Gayet, P.; Dicharry, C.; Marion, G.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; Nesteroy, A. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactants as hydrate promoter. *Chem. Eng. Sci.* 2005, 60, 5751.

From Zhang et al. 2007. Kinetics of Methane Hydrate Formation from SDS Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 6353-6359

Figure 9. Possible mechanism for methane hydrate formation under SDS.

Conclusions

-  Nombreux additifs déjà testés pour promouvoir la formation des hydrates de gaz mais il en reste probablement de nombreux autres à découvrir.
-  Nombreuses questions ouvertes concernant leur mécanisme d'action:
 - études expérimentales / fondamentales
 - modélisation/simulation/théorie
-  La combinaison d'additifs thermo et cinétiques est une voie très prometteuse !
 - Synergie entre les additifs ?
-  Concernant ces combinaisons thermo/cinétique :
 - l'ajout d'un additif thermo (SII) en faible concentration « catalyse » la formation de l'hydrate (SI)
 - la nature de l'additif thermo influence la cinétique
-  Nécessité de trouver des additifs facilement utilisables pour les applications pratiques potentielles (ex: substitution du THF).

What else ...



Questions ?