



Applications industrielles des hydrates de gaz - pilotes et prototypes :

Flow Assurance, Captage du CO₂, Climatisation industrielle...



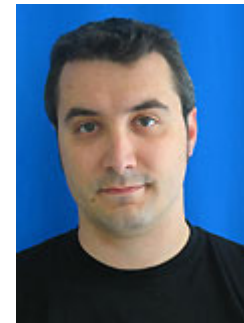
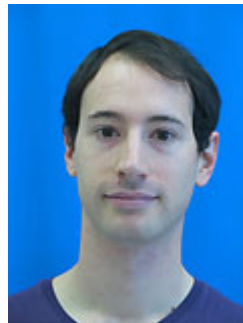
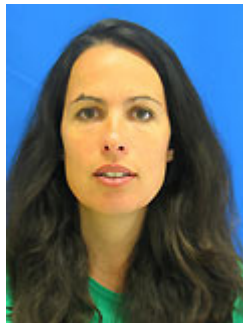
L'équipe à Saint Etienne

Equipe :

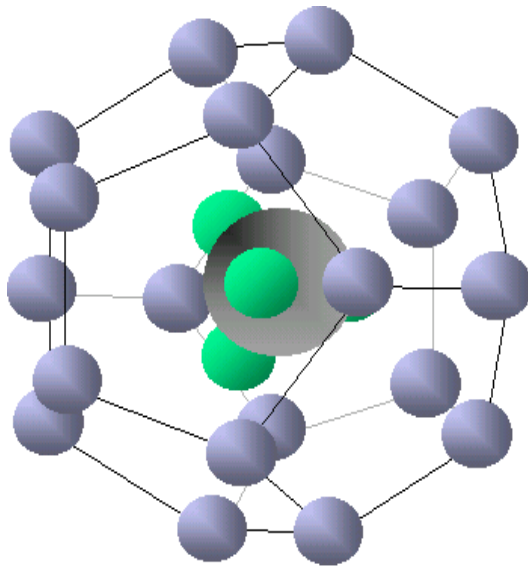
- 5 permanents (1 professeur, 2 Maîtres-Assistants, 1 ingénieur, 2 techniciens)
- 3-5 Doctorants, 1-2 post doc, 300-500 k€/an

Compétences :

- Cristallisation,
- Thermo et cinétique des hydrates de gaz,
- Développement de capteurs optiques, et de bancs instrumentés



Les Hydrates de Gaz : rappels



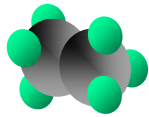
3 structures (SI, SII, SH)
Basse température
Haute pression



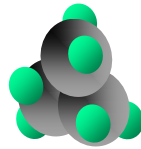
Les Hydrates de Gaz : rappels



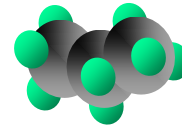
Méthane



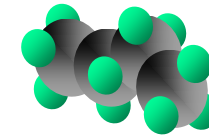
Ethane



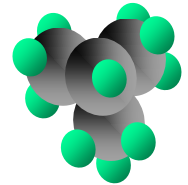
Cyclo-Propane



propane



butane



isobutane

Mais aussi :

AIR

CO₂

H₂S

Ar, Kr, Xe

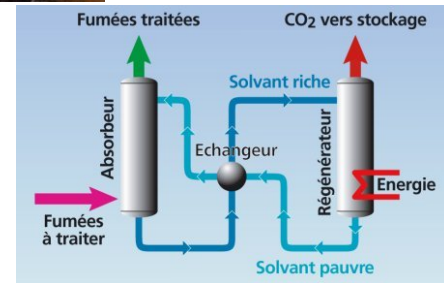
et : Tetra-n-butylamonium bromide...

Hydrates de Gaz: contexte et applications

■ Flow Assurance



■ Capture et stockage du CO2



■ Climatisation

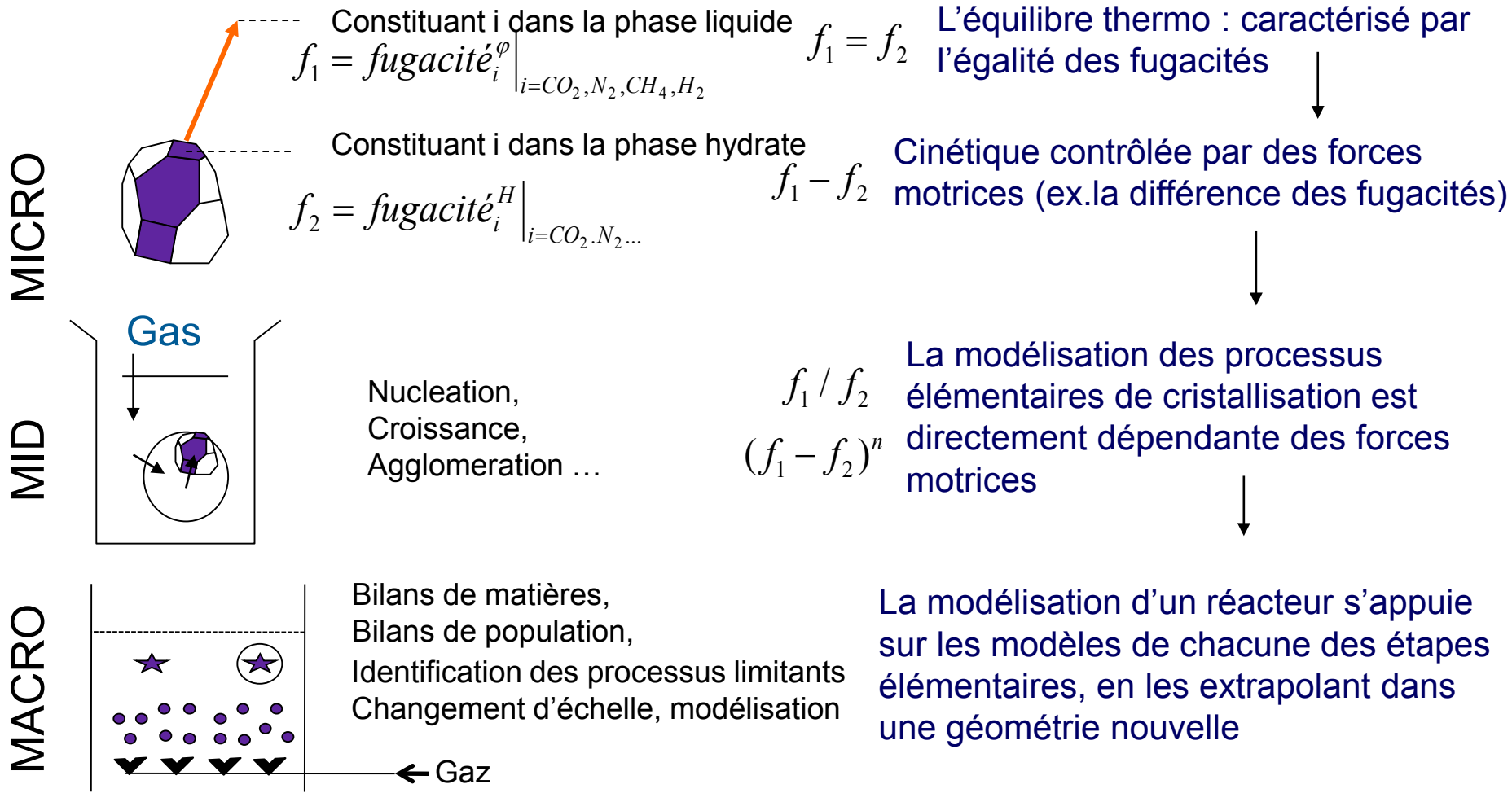


■ Traitement de l'eau

■ (Planétologie)



Du fondamental au pilote industriel

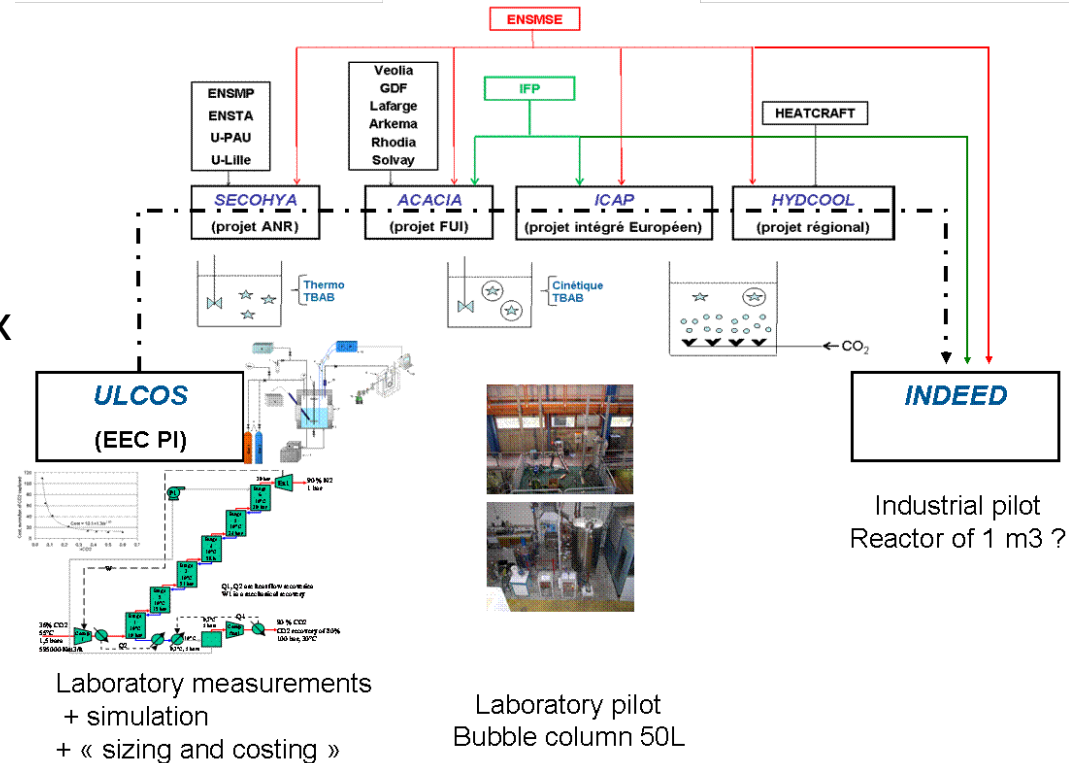


Du fondamental au pilote industriel

- L'objectif de notre équipe est de comprendre la thermodynamique, et la cinétique hors équilibre
 - ...afin de comprendre et de rechercher des additifs, thermo ou cinétique,
 - ...pour contrôler (production pétrolière) ou orienter (séparation de gaz) la cristallisation

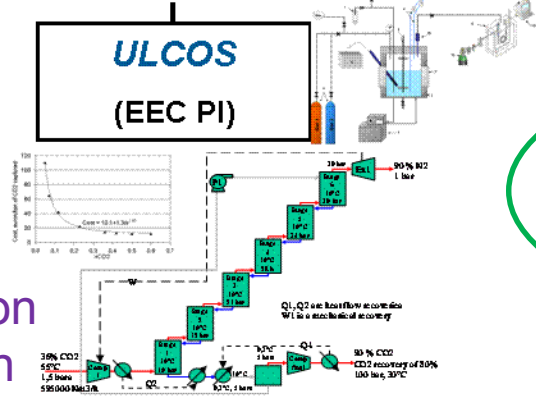
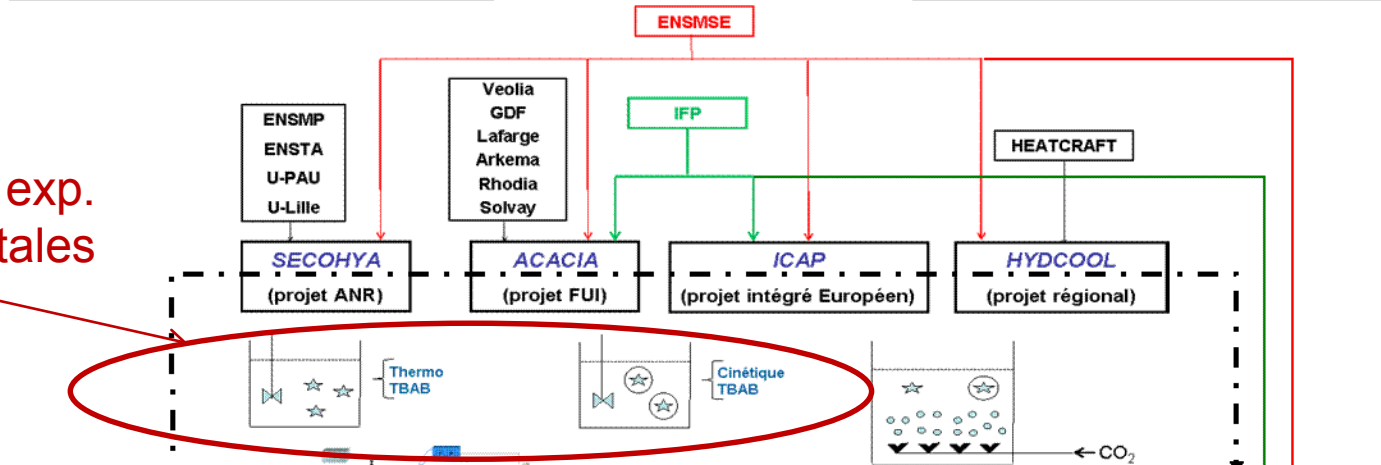
■ Participation au développement de technologies, avec :

- le soutien des fonds structureux (région, pays, Europe)
- les industriels
- Exemple de la filière « captage du CO₂ », sur 15 ans :



Exemple de la capture/stockage du CO2

Études exp. fondamentales



Modélisation
Simulation
Design

Laboratory measurements
+ simulation
+ « sizing and costing »



Colonne à bulle
50L

Échelle pilote

Exemple de la capture/stockage du CO2

Récentes études :

Dimensionnement d'un procédé de capture

Manip.
Réacteur
Batch
Agité →

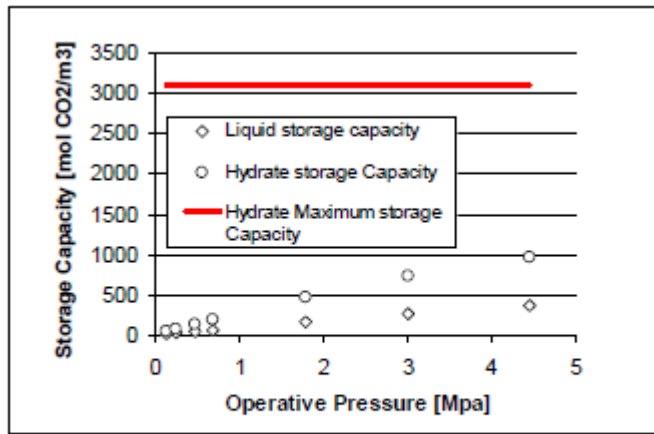
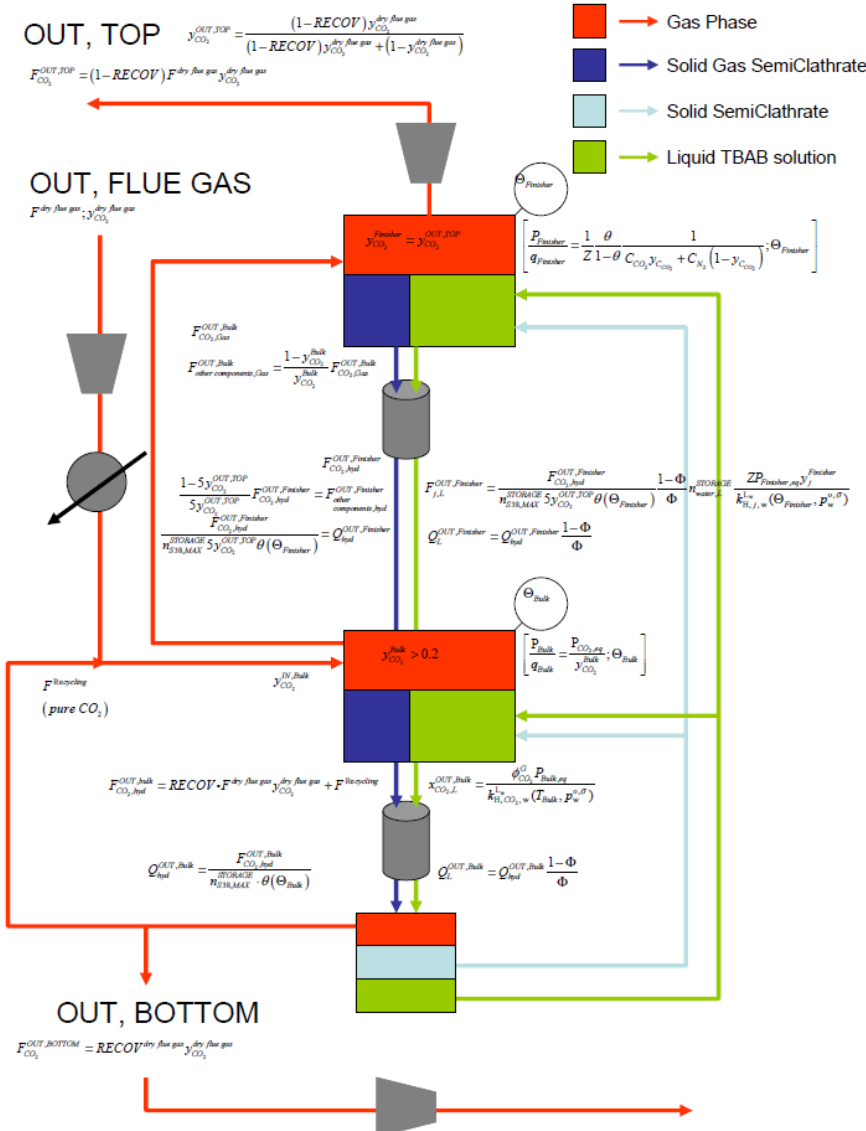
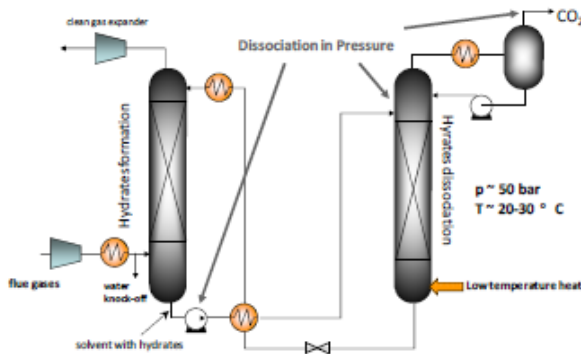
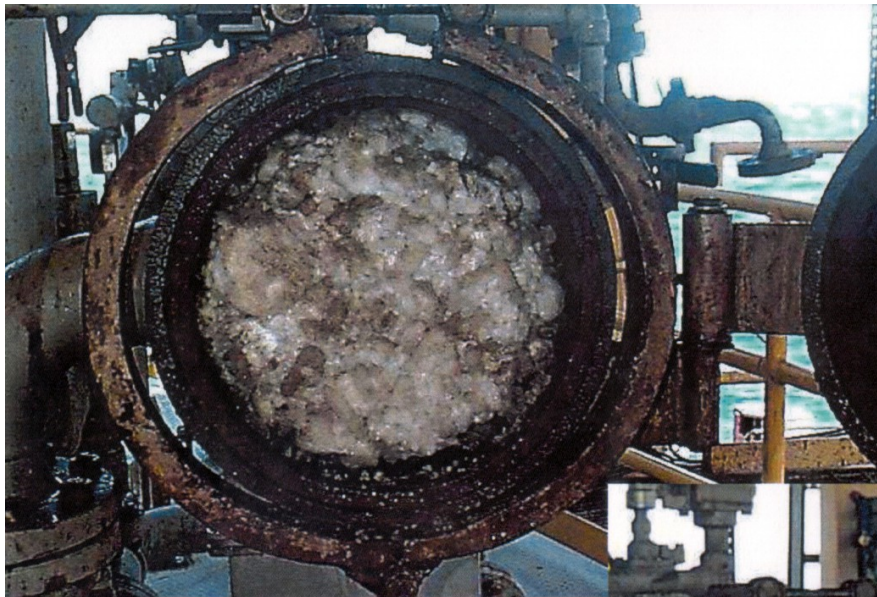


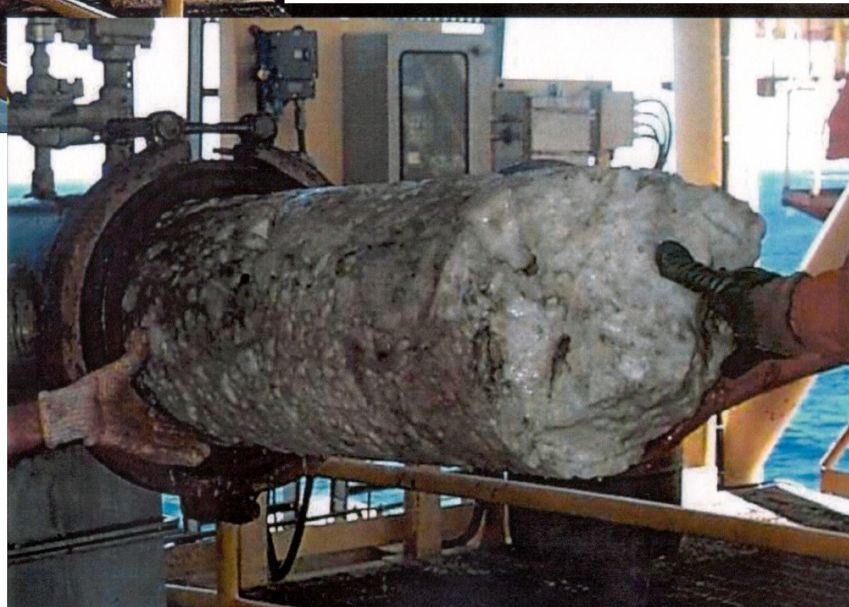
Figure 8: Storage capacity. [mole CO₂/m³ hyd] in the hydrate phase and liquid phase (from paper 2)



Exemple du flow assurance



“Raclage”
d’une conduite après formation
d’hydrates



Exemple du flow assurance

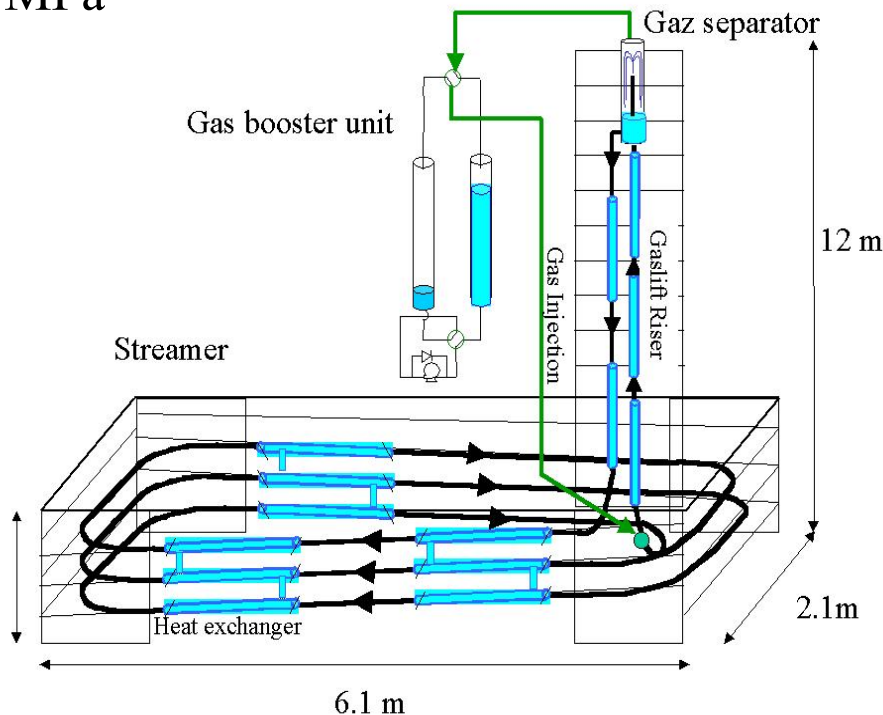
■ Questions ?

1. Quels sont les mécanismes de la cristallisation des hydrates ?
2. Comment se forme le bouchon ?
 - Quel est le couplage entre cristallisation et écoulement ?
 - Comment prévenir la formation des hydrates (additifs thermodynamiques, ou bien isolation des conduites),
 - Comment empêcher la formation du bouchon si la cristallisation se déploie quand même (additifs cinétiques et dispersants) ?
3. Comment procéder à sa dissociation ?

Exemple du flow assurance

50 m de long
12 m de hauteur
10 MPa

Boucle Archimède



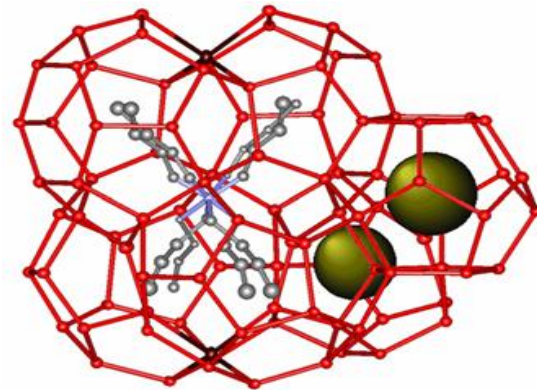
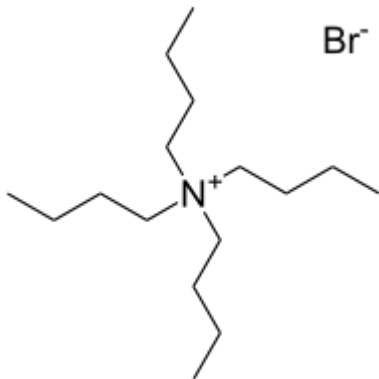
Tests additifs cinétiques/anti-agglomérants
Suivi de la cristallisation à différentes fractions aqueuses

Exemple de la climatisation

■ Hydrates comme composé frigoporteur

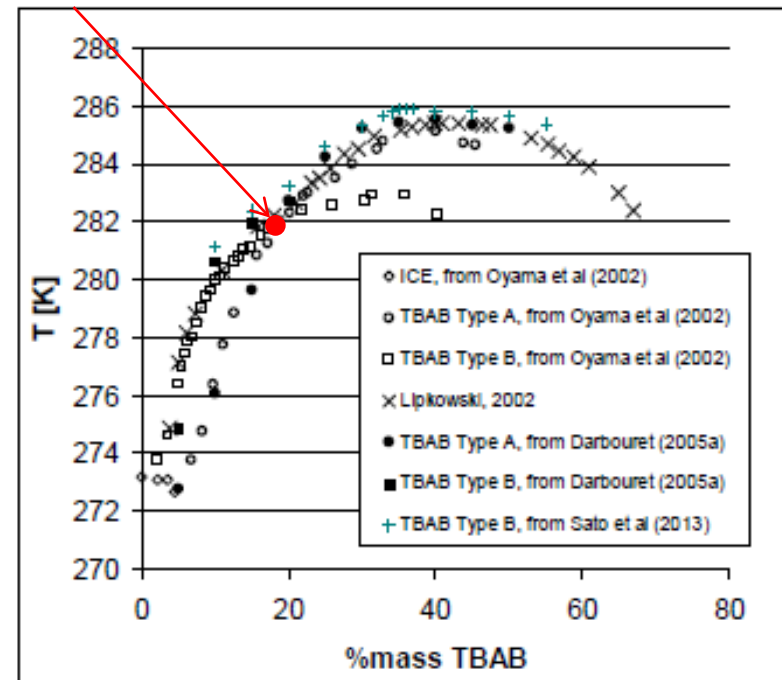
- Hydrates de TBAB (Tetra-n-butylamonium bromide)

$T_{fus} = 9,5^{\circ}\text{C}$
 $\%mass \approx 20$



Hydrates de TBAB pur (semi-clathrate)
→ **sans gaz**

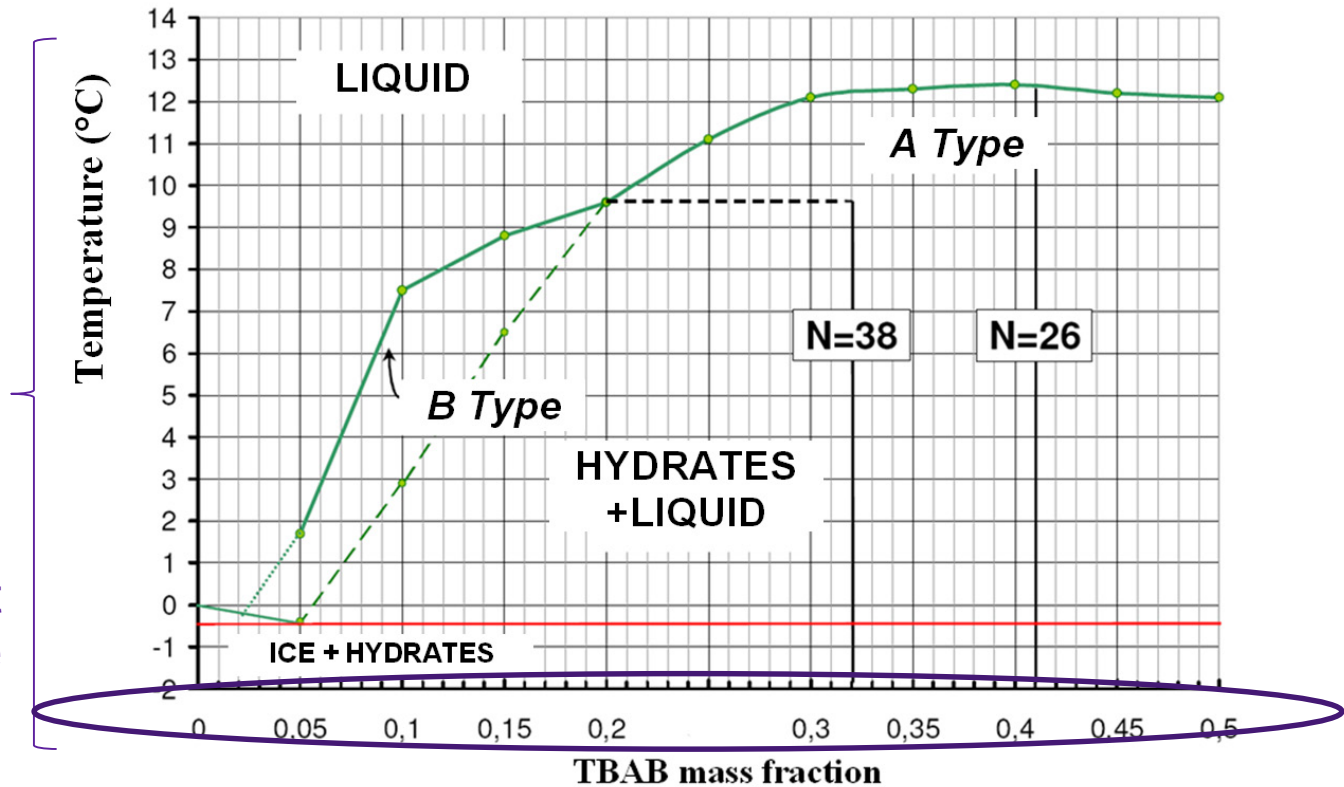
$\Delta h_{fus A} = 193\text{kJ/kg}$; $\Delta h_{fus B} = 200\text{kJ/kg}$



Exemple de la climatisation

Stabilité des hydrates de TBAB :

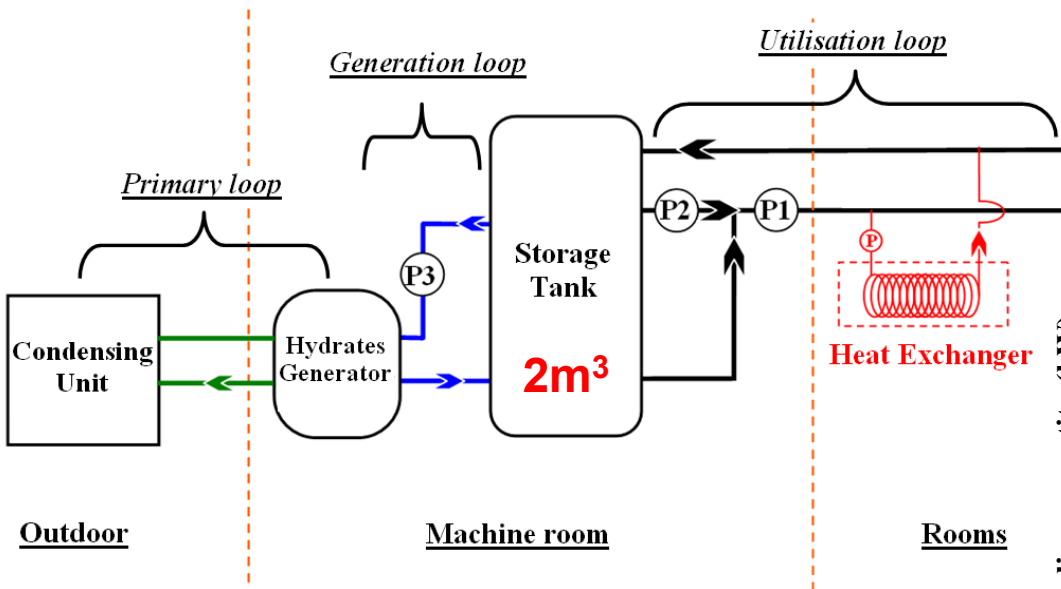
Ajustement température de cristallisation (de 0°C à 12,4°C)



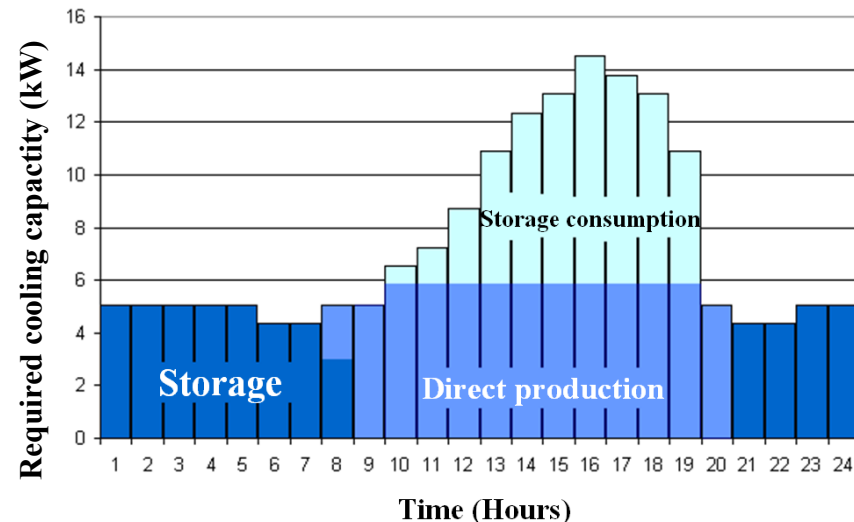
	Chilled water (initially between 4 and 8°C)		TBAB hydrates slurries		
	ΔT of 4K	ΔT of 6K	10wt% of hydrates	20wt% of hydrates	30wt% of hydrates
Energy for 1 kg	17 kJ	25 kJ	20 kJ	40 kJ	60 kJ

Exemple de la climatisation

- Génération des hydrates de TBAB
- Circulation des sorbets d'hydrate
- Stockage des hydrates (« réserve de froid »)



« Lissage » de la production de froid grâce au stockage → boucle primaire « faible puissance »



Capacité froid 29kW.h ↔ 14,5kW pendant 2h

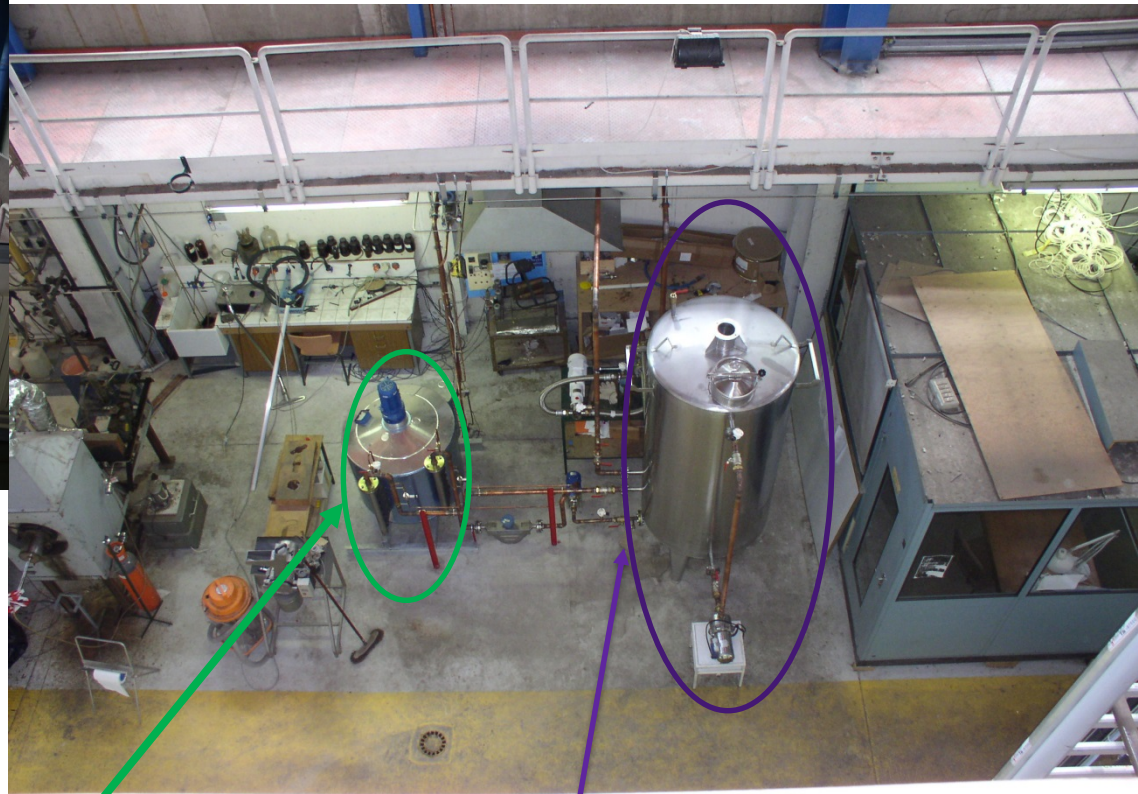
Douzet et al. 2013, International Journal of Refrigeration 36(6)

Exemple de la climatisation

Prototype de démonstration pour 4 pièces (salles de cours, $\approx 145\text{m}^2$)



Convecteur
(4 pièces)



Sorbetière 30 kW froid

Réservoir de stockage nocturne

Douzet et al. 2013, *International Journal of Refrigeration* 36(6)

Exemple de la climatisation



Le sorbet d'hydrate est “facilement” transportable:

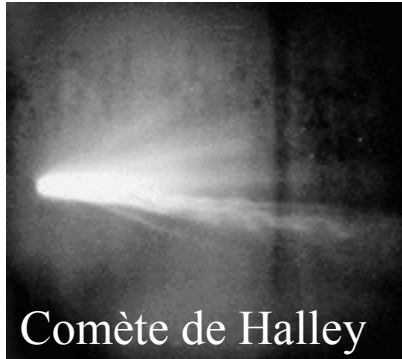
Sa viscosité est de l'ordre de 10 fois celle de l'eau

Fraction max. 30% massique*

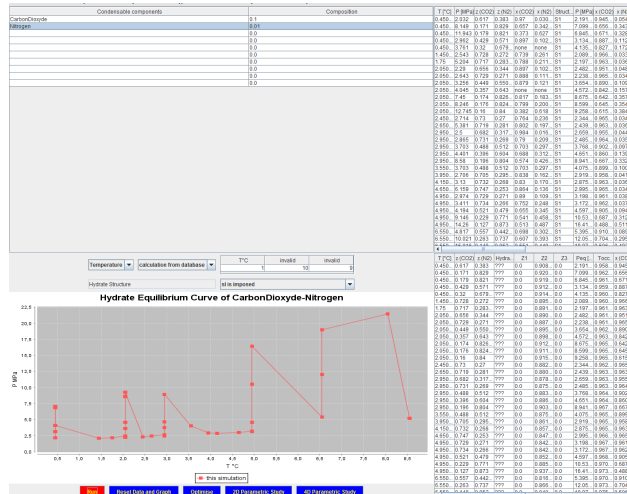
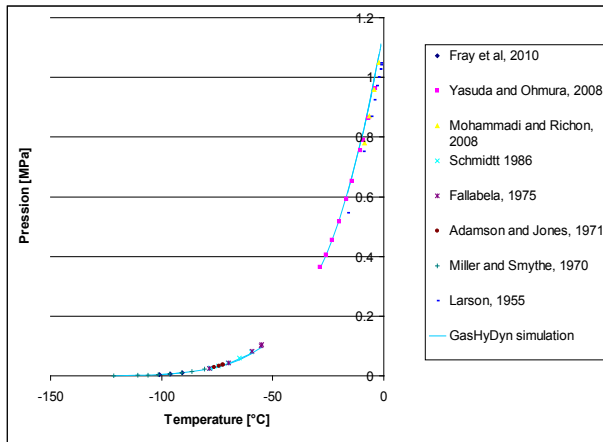


* Darbouret 2005, Thèse Ecole des Mines de Saint Etienne

Et dans l'espace !



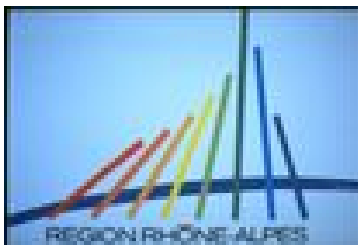
Titan est un des 18 satellites connus de Saturne
 Atmosphère constituée de méthane
 Mer de méthane
 Continents d'hydrates ?



Les conditions hivernales de Mars (150K, 0.6 KPa) sont favorables à la formation d'hydrates de CO₂/CH₄/SO₂ (*)

* Chassefiere et al. 2013, ICARUS 223(2)

Sponsors



AGENCE
NATIONALE
DE LA
RECHERCHE



Partenariats

- Institut Français du Pétrole
- Mines de Paris (CEREP) , ENS Ulm, Université de Pau, Université de Lille, ENSTA
- Université d'Édimbourg, de Gottingen, de Moscou, de Catagne, d'Oslo (KTH)
- Université de Keio (Japon),
- Ecole des Mines du Colorado
- Observatoire royal de Belgique
- BGH



Merci de votre attention

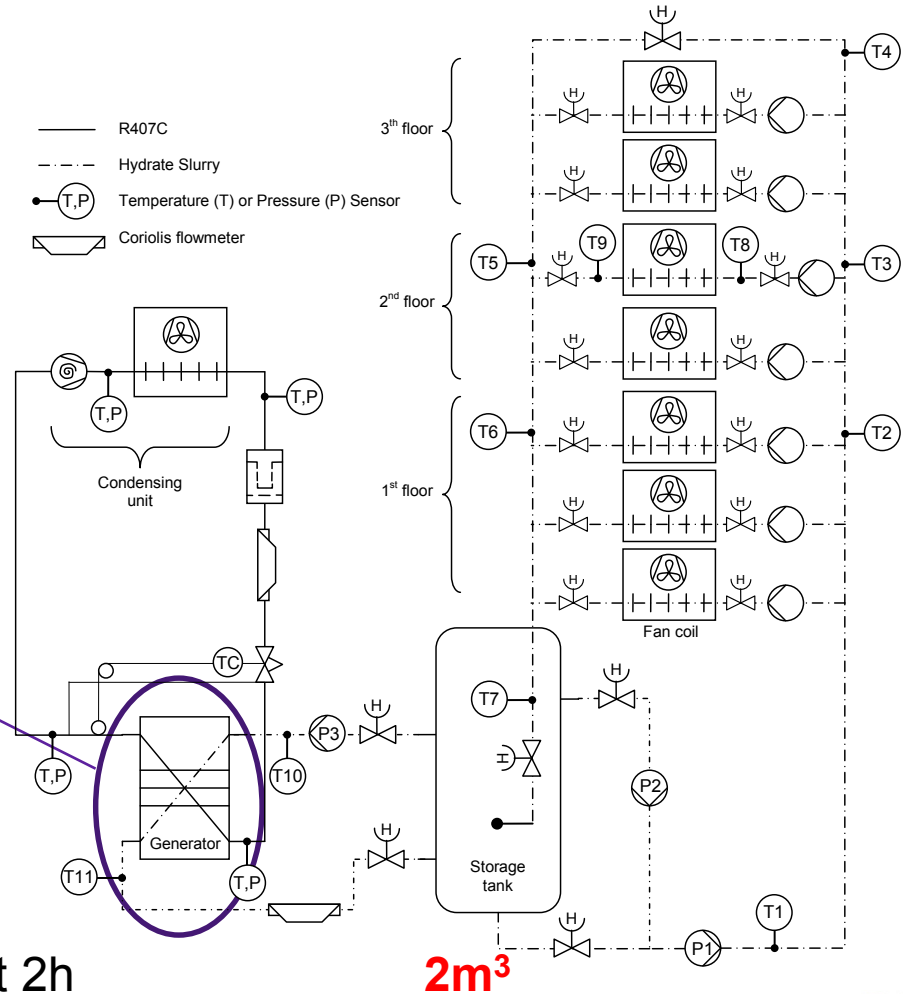
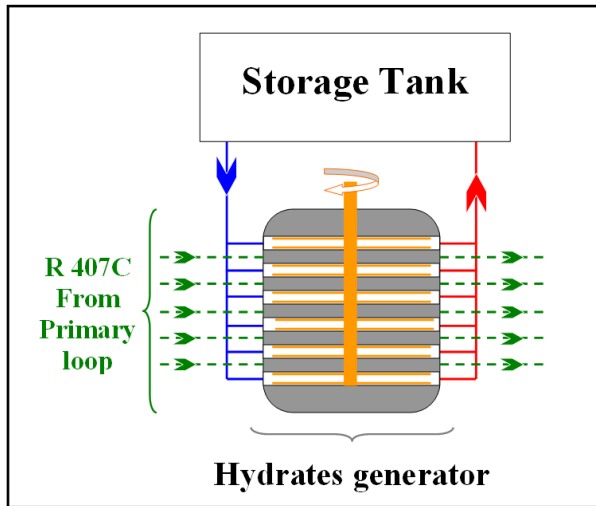
Exemple de la climatisation

Circuit primaire :

R407C

Consommation électrique 13,8kW

Puissance refroidissement max. 29,3kW



Capacité froid 29kW.h ↔ 14,5kW pendant 2h

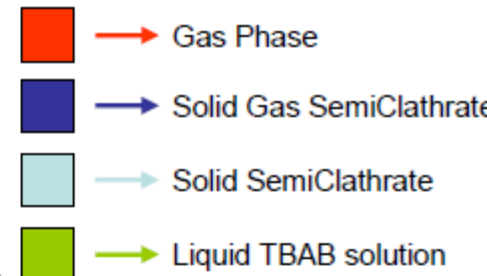
2m³

Exemple de la capture/stockage du CO2

Récentes études

$$y_{CO_2}^{OUT, TOP} = \frac{(1-RECOV)y_{CO_2}^{dry, flue\ gas}}{(1-RECOV)y_{CO_2}^{dry, flue\ gas} + (1-y_{CO_2}^{dry, flue\ gas})}$$

$$F_{CO_2}^{OUT, TOP} = (1-RECOV)F^{dry, flue\ gas} y_{CO_2}^{dry, flue\ gas}$$



OUT, FLUE GAS

$$F^{dry, flue\ gas}; y_{CO_2}^{dry, flue\ gas}$$

