



Journée Thématique

Les hydrates de leur caractérisation à leurs applications

Vendredi 22 Janvier 2016

2^{ème} journée organisée par

Michel PONS (LIMSI)

Jean-Pierre BEDECARRATS (LaTEP)

Pour la SFT

Les hydrates de leur caractérisation à leur application

Synthèse de la 1^{ère} journée (30 janvier 2015)

Auteurs	Affiliation	Titre
Dalmazzone Didier	ENSTA	Caractérisation des hydrates de gaz : possibilités et limites de la DSC sous pression contrôlée
Paricaud Patrice	ENSTA	Modélisation thermodynamique des semi-clathrates
Haillot Didier et al.	LaTEP-UPPA	Caractérisation des hydrates par calorimétrie (DSC) : application aux hydrates mixtes CO ₂ +tetrahydrofurane (THF) et CO ₂ + 1,3 dioxolane (DIOX)
Torré Jean-Philippe	LFC-R	Utilisation de tensioactifs et de composés organiques pour promouvoir la formation d'hydrates de gaz: application dans les procédés de capture du CO ₂
Dicharry Christophe	LFC-R	Méthodes expérimentales pour rompre/réduire la métastabilité des systèmes dans la zone de stabilité des hydrates
Broseta Daniel	LFC-R	Étude de la formation/dissociation des hydrates de gaz par des méthodes de goutte et millifluidiques
Delahaye Anthony	IRSTEA-GPAN	Valorisation des hydrates pour le stockage et le transport de froid
Oignet Jérémie	IRSTEA-GPAN	Étude thermique des coulis d'hydrates en réacteur et boucle dynamique
Bouillot Baptiste	EMSE - SPIN-LGF	Applications industrielles des hydrates de gaz : pilotes et prototypes : Flow Assurance, Captage du CO ₂ , Climatisation industrielle,
Pons Michel	LIMSI	Thermodynamique des boucles de réfrigération secondaire

Caractérisation des hydrates

Caractérisation des hydrates par HP-DSC

Didier Dalmazzone

Dispositif expérimental : HP- μ DSC VII SETARAM

Etudes thermodynamiques

- Mesure des températures de dissociation
 - méthode continue (ou dynamique)
 - méthode étagée (ou step)

Diagrammes de phases, apport des additifs,

Propriétés thermo physiques

- Mesure des enthalpies de dissociation
- Mesure des capacités calorifiques

Etudes cinétiques (dans certaines conditions)

Didier Haillot

Hydrates mixtes CO_2 +tetrahydrofurane (THF) et CO_2 + 1,3 dioxolane(DIOX)

Etude de promoteurs thermodynamiques (additifs) Tetrahydrofurane(THF) vs 1,3 dioxolane(DIOX)

- Mesure des températures de dissociation
 - méthode continue (ou dynamique)

Modélisation pour mieux exploiter les thermogrammes

Caractérisation des hydrates

Caractérisation des hydrates par HP-DSC

Conclusion

La DSC sous pression contrôlée de gaz est une technique très utile pour l'étude des hydrates de gaz :

- Propriétés thermodynamiques (p , T)
- Propriétés thermo physiques (ΔH , C_p)
- Cinétique de formation en milieux dispersés

L'absence d'agitation est palliée par un mode opératoire adapté

La DSC ne donne pas d'information quantitative sur :

- Les quantités de gaz consommées
- La composition des phases
- La cinétique de formation d'hydrates en milieu continu

Elle doit être utilisée en association avec des réacteurs de plus grand volume et des moyens d'analyse :
Chromatographie, spectroscopie, visualisation...

Caractérisation des hydrates

Caractérisation des hydrates dans des cellules spécifiques agitées

Jean-Philippe Torr 

Promoteurs cinétiques et thermodynamiques : tensioactifs et composés organiques

Mesure Pression-température couplée à de la visualisation

Etudes thermodynamiques et cinétiques

Christophe Dicharry

Méthodes expérimentales pour réduire/rompre la métastabilité

Tests d'additifs « thermodynamiques et cinétiques » pour promouvoir la formation des hydrates de gaz.

Encore de nombreuses questions ouvertes concernant leur mécanisme d'action:

 tudes expérimentales / fondamentales

modélisation/simulation/théorie

La combinaison d'additifs thermo et cinétiques est une voie très prometteuse !

Synergie entre les additifs ?

Nécessité de trouver des additifs facilement adaptés aux applications pratiques potentielles (ex: substitution du THF).

Caractérisation des hydrates

Caractérisation des hydrates par méthodes de gouttes, millifluidiques et de vidéo-microscopie

Daniel Broseta

Modélisation

Patrice Paricaud

Modélisation des conditions de dissociation des semi-clathrates de Gaz

Applications

Applications « Du fondamental au pilote industriel »

Anthony Delahaye

Valorisation des hydrates pour le stockage et le transport de froid (Fluide Frigoporteur Diphasique)

- Approche thermodynamique: (P,T) adaptées & 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

Jérémy Oignet

Etude thermique et énergétique des coulis d'hydrates de CO_2

Michel Pons

Thermodynamique des boucles de réfrigération secondaire

Comparaison des différents coulis

Applications

Applications « Du fondamental au pilote industriel »

Baptiste Bouillot

- capture/stockage du CO₂
- flow assurance
- Climatisation
- Et dans l'espace !

Freins et verrous

thermodynamique

cinétique

sélectivité

technologique

Nombreuses questions ...

Structures ?

Diagrammes de phases ?

Equilibres de phases ?

Enthalpies ?

Propriétés physiques ?

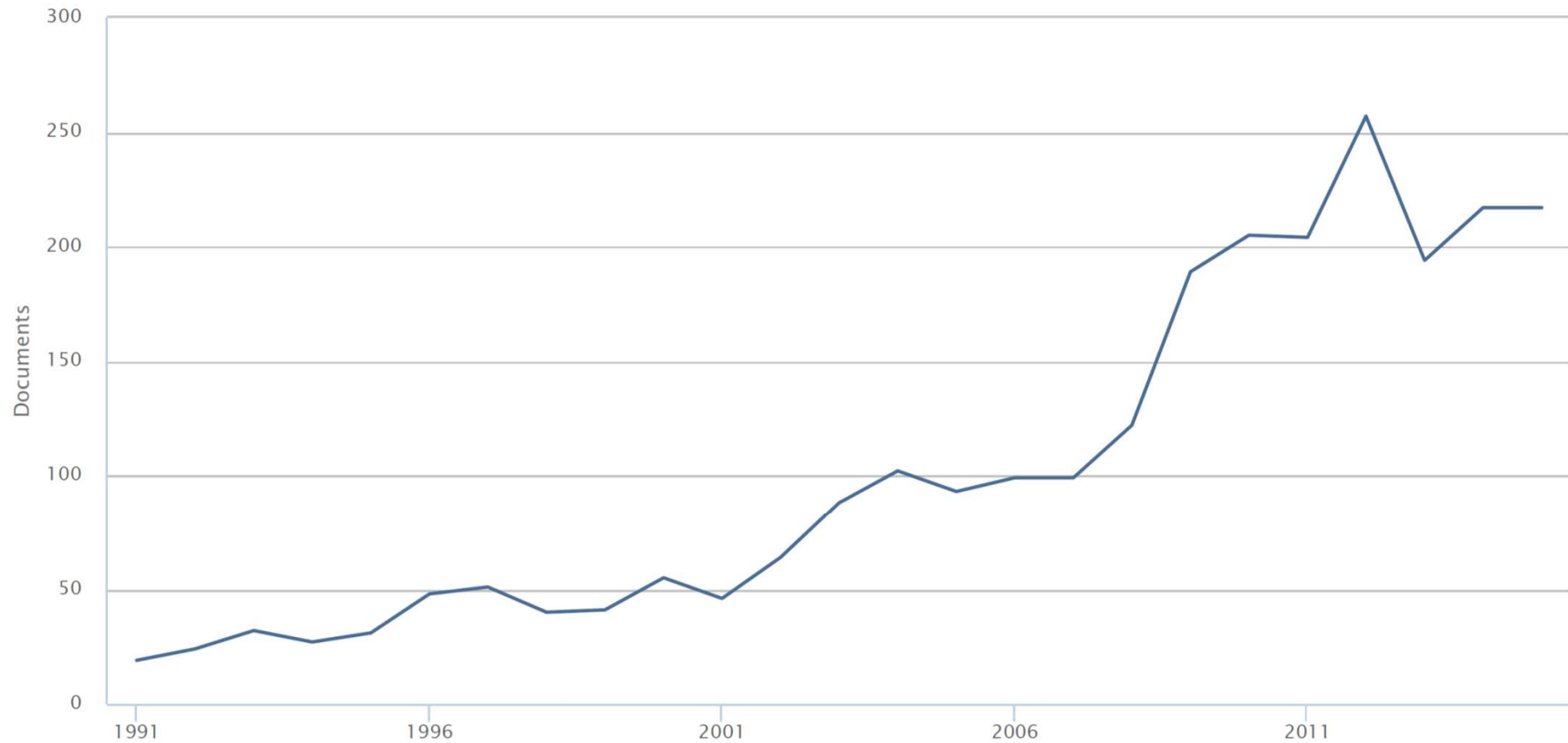
Mécanismes ?

→ Identification des besoins

- **Nécessité d'avoir des outils et méthodes analytiques performantes** pour l'étude et la **détermination de mécanismes** de formation/dissociation d'hydrates de gaz, et **pour l'acquisition de données thermo-physiques relatives** aux d'hydrates de gaz
- Outils nécessaires pour **quantifier l'influence du facteur d'échelle** sur les propriétés mesurées et les mécanismes appréhendés

Collaborations croisées nécessaires et indispensables

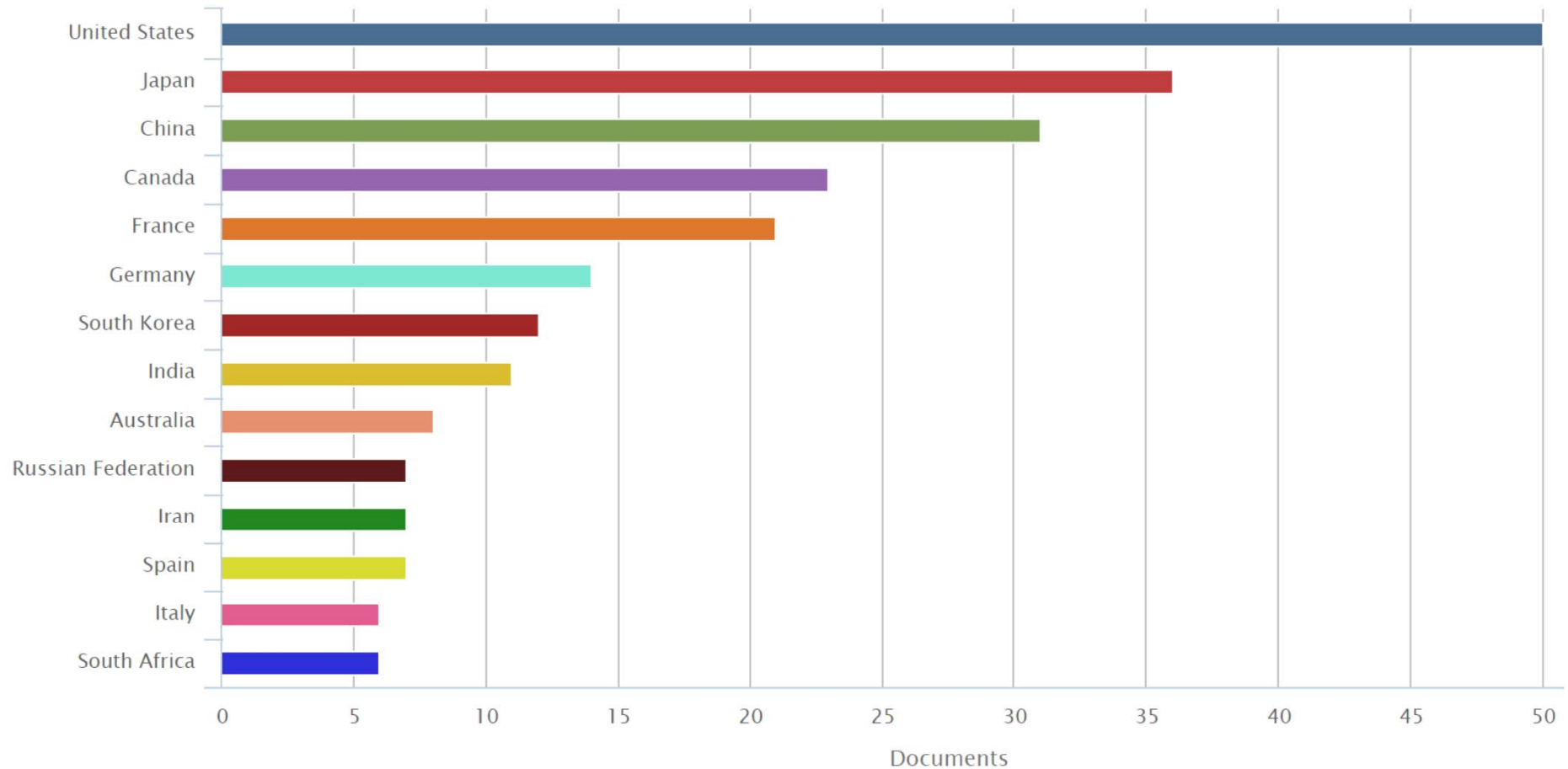
Articles en RCL de 1991 à 2015 sur Hydrate AND clathrate



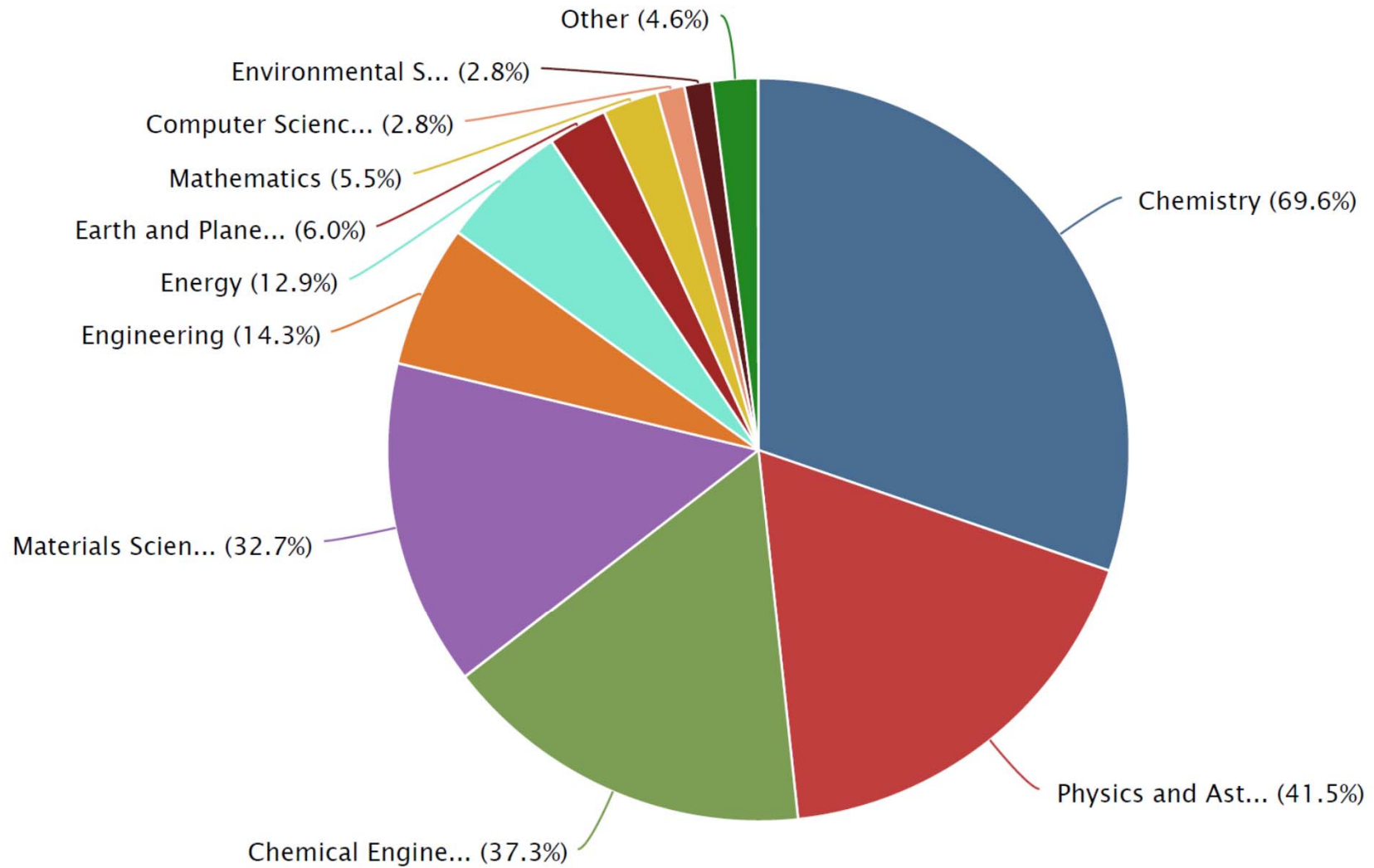
Articles en RCL en 2015 sur Hydrate AND clathrate

Bases de données Scopus

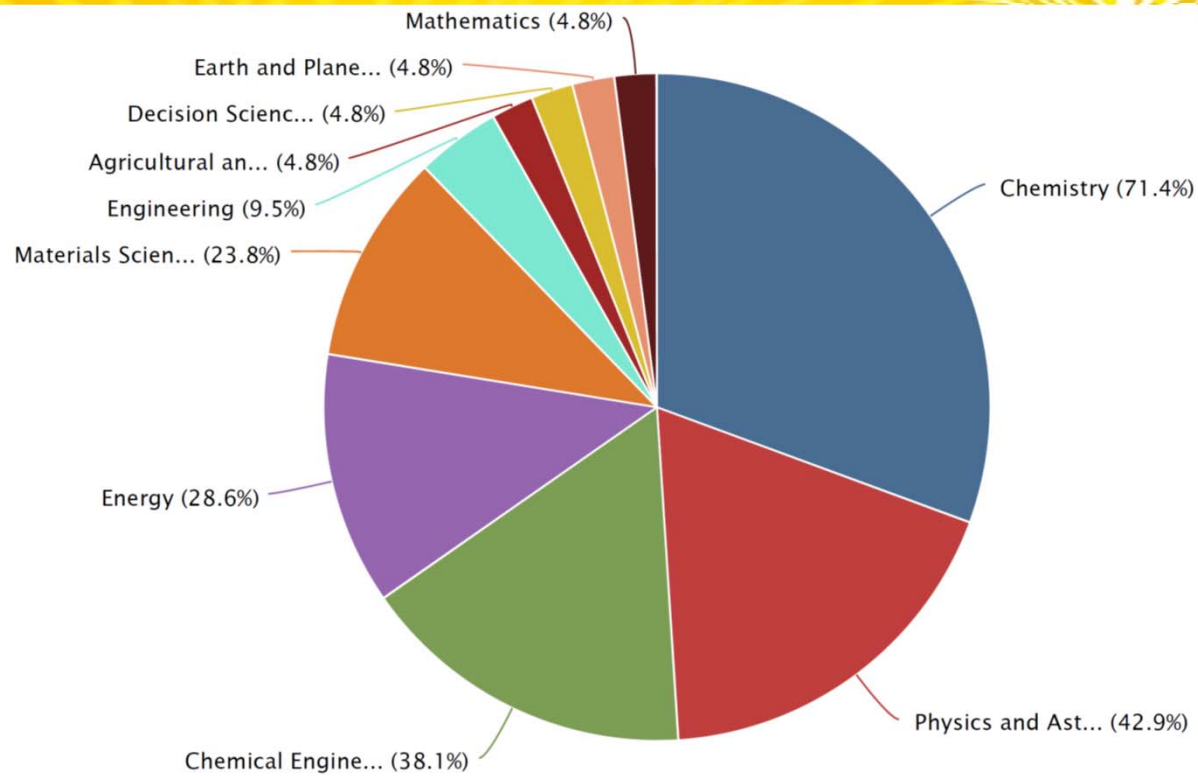
➤ 217 papiers



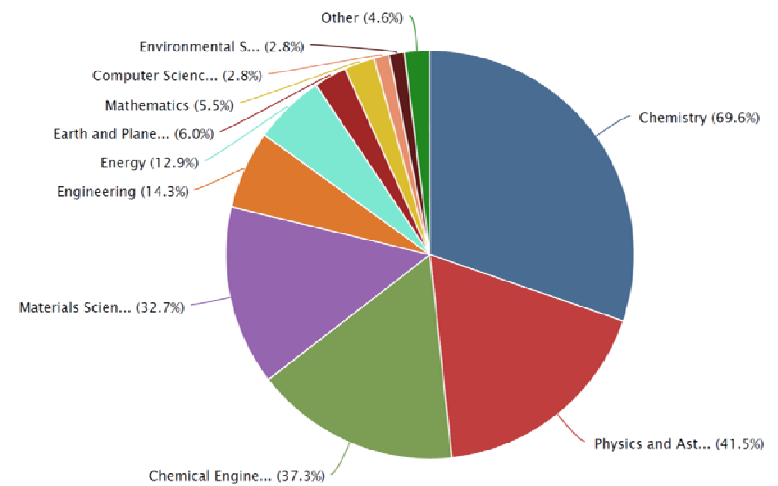
Répartition thématique des articles de revue sur hydrate AND clathrate, 2015



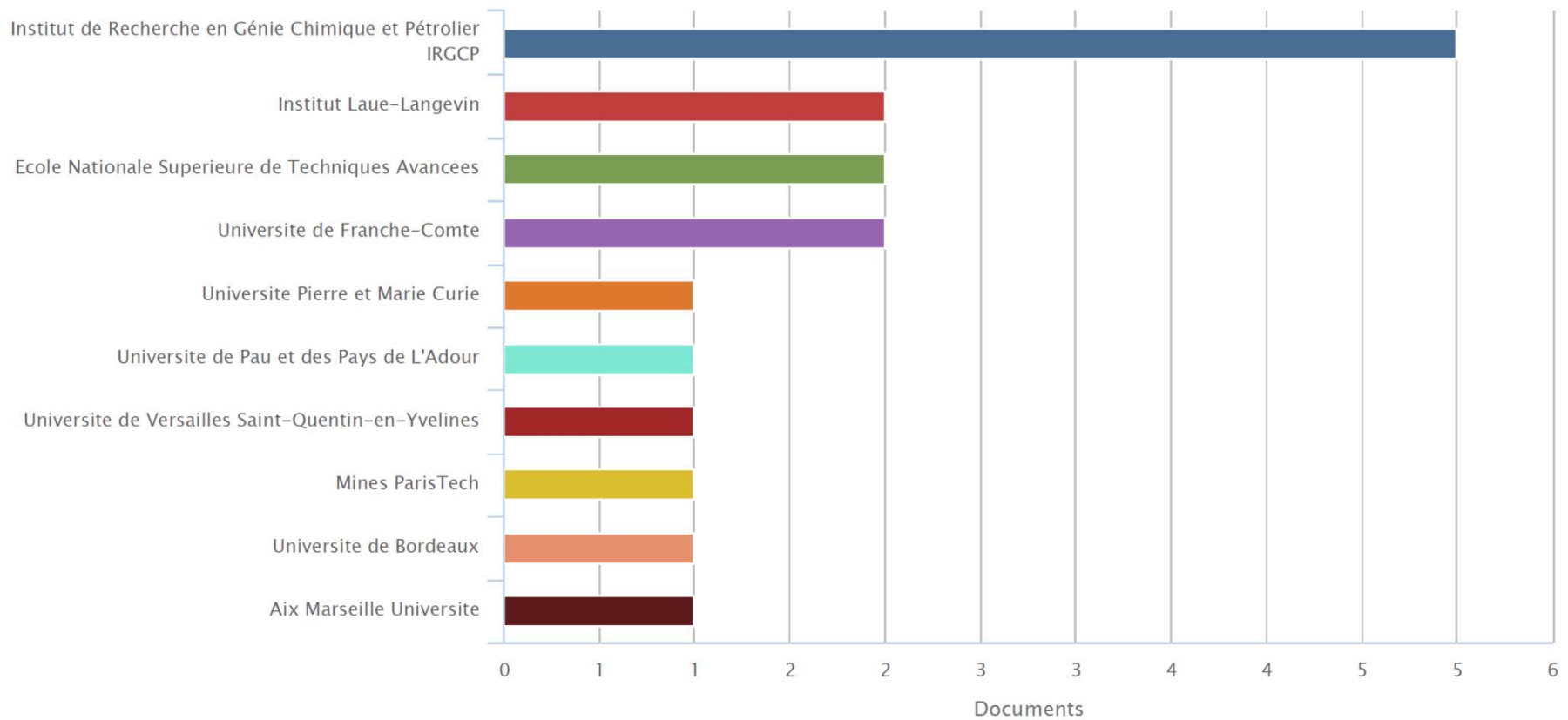
En France en 2015



Dans le monde en 2015



En France en 2015



Programme de la journée

	Auteurs	Affiliation	Titre
ACCUEIL			
09:40	J-P. Bédécarrats, M. Pons	LaTEP, LIMSI	Ouverture et synthèse de la journée 2015
10:00	D. Dalmazone	ENSTA	Séparation de biogaz par cristallisation d'hydrates - étude cinétique et thermodynamique
10:25	A-M. Tang	Ecole des Ponts ParisTech	Présentation du projet HYDRE (ANR 2015): Comportement mécanique des sédiments contenant des hydrates de gaz
10:50	B. Chazallon, M. Ziskind, Y. Carpentier, C. Focsa	PhLAM, Univ. Lille1	Etude de la capture de CO ₂ et N ₂ dans des semi-clathrates de TBAB en diffusion Raman: influence des gaz sur la structure
11:15	PAUSE CAFE		
11:45	L. Ruffine	IFREMER	Présentation du projet Européen MIGRATE
12:10	M L. Martinez de Baños, N. Hobeika, P. Bouriat, D. Broseta, R. Brown	LFC-R et IPREM, UPPA	Etude par vidéo-microscopie haute résolution de la formation et dissociation d'hydrates de cyclopentane
13:00	REPAS		
14:30	C. Petuya, L. Martin-Gondre, J.L. Bruneel, A. Desmedt	ISM, Groupe Spectroscopie Moléculaire, Univ. Bordeaux	Sélectivité dans les clathrates hydrates de CO ₂ , CO et N ₂ par spectroscopie Raman et modélisation
14:55	M. Pons	LIMSI	Analyse des performances stationnaires d'une boucle de réfrigération secondaire avec effets de la rhéologie et des transferts thermiques
15:20	T. Dufour, M. Hoang, A. Delahaye, et al.	IRSTEA-GPAN	Etude dynamique d'une boucle de réfrigération secondaire par coulis d'hydrate de CO ₂ – analyse des performances au niveau de l'échangeur de chaleur
15:45	A. Desmedt	ISM, Groupe Spectroscopie Moléculaire, Univ. Bordeaux	Présentation du projet ANR MI2C
16:10	D. Brosetta et L. Ruffine	UPPA et IFREMER	Présentation du projet de livre ISTE
16:30	Bédécarrats, Pons		Clôture et perspectives
16:35	FIN		

