



# Caractérisation des hydrates de gaz : possibilités et limites de la DSC sous pression contrôlée

Didier Dalmazzone  
UER de Chimie et Procédés

# Plan de la présentation

- Introduction

Les différentes structures d'hydrates : clathrates ; semi clathrates salins

Travaux sur les hydrates de gaz à l'ENSTA ParisTech

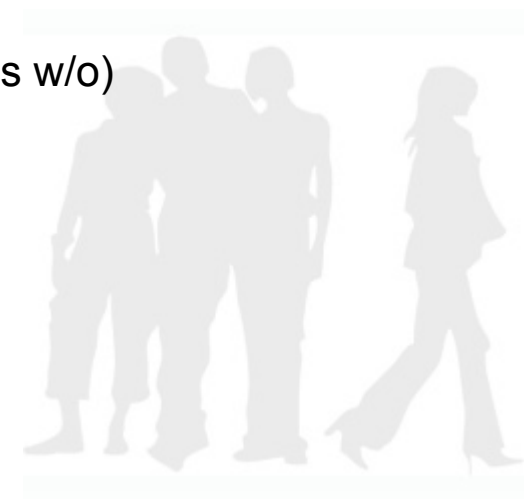
- Méthodes expérimentales

Mesures thermodynamiques ( $p, T, x$ )

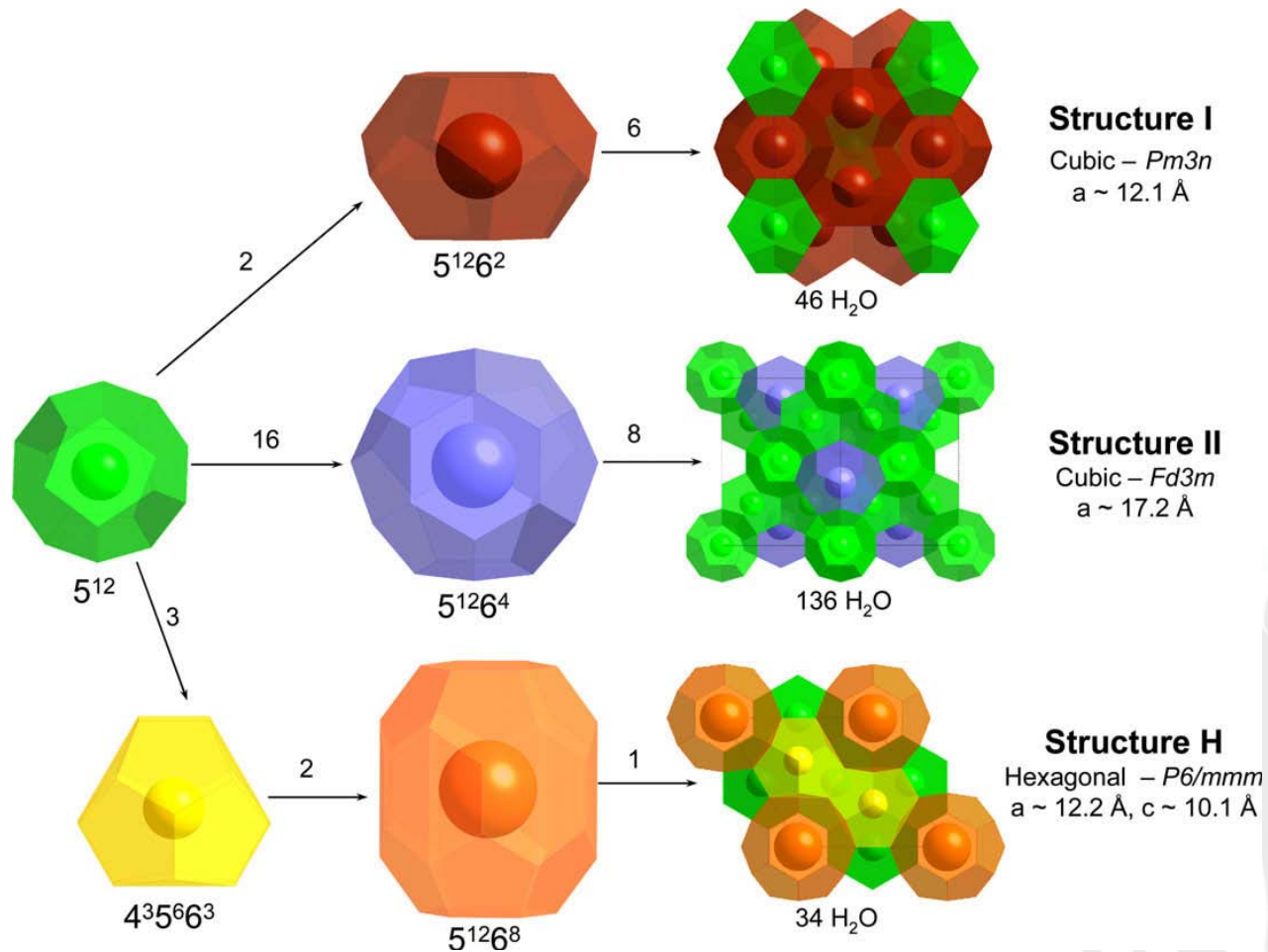
Mesure thermophysiques ( $\Delta H_{diss}, C_p$ )

Etude de la cinétique de formation des hydrates (émulsions w/o)

- Conclusion



# Les hydrates clathrates de gaz

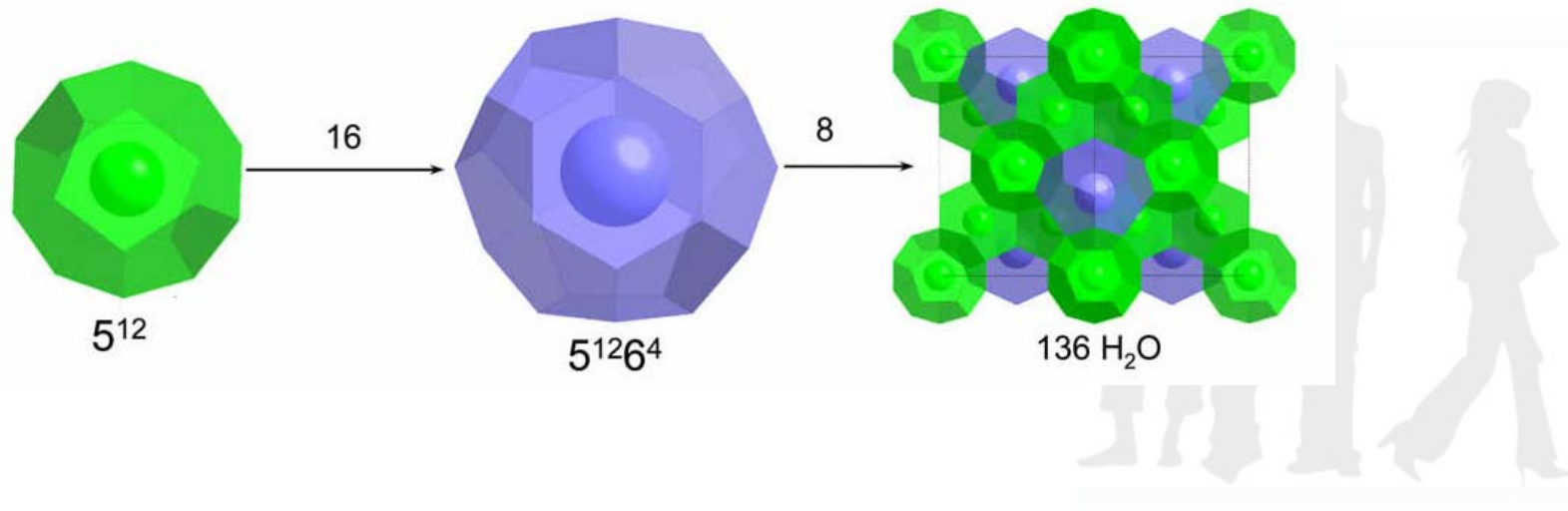


Strobel *et al.* Chem. Phys. Let. 2009 478(4-6), 97-109

Les hydrates modèles :  $\text{H}_2\text{O} - \text{THF}$  ;  $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_3\text{F}$   
 Les hydrates mixtes :  $\text{H}_2\text{O} - \text{THF} - \text{gaz}$

## Rôle de l'additif

- THF (ou  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) occupe les grandes cavités de la structure II  $\rightarrow$  hydrate stoechiométrique  $\text{THF} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  à pression atmosphérique
- Les petites cavités restent disponibles pour le gaz  $\rightarrow$  hydrate mixte
- L'hydrate mixte est plus stable que les hydrates simples de gaz ou de THF  $\rightarrow T \uparrow, \Delta_{diss} H \uparrow$

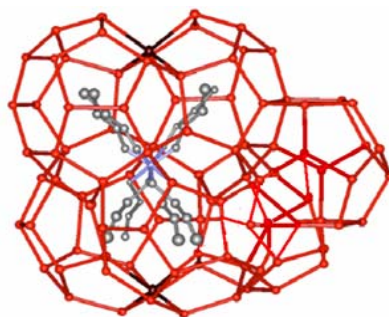


# Les hydrates semi-clathrates salins

Les composés  $[(n\text{-Bu})_k(\text{iso-Am})_{4-k}\text{N}^+ ; \text{X}^-]$  ou  $[(n\text{-Bu})_k(\text{iso-Am})_{4-k}\text{P}^+ ; \text{X}^-]$  forment des hydrates à forte teneur en eau (Fowler 1940, McMullan et Jeffrey 1959, Dyadin et Udachin 1984)

- $\text{H}_2\text{O}$  forme des cages polyédriques où sont insérées les branches  $n\text{-Bu}$  ou  $\text{iso-Am}$  du cation
- L'anion ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{NO}_3\dots$ ) se substitue à une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dans le réseau cristallin
- Ex. :

TBAB.32 $\text{H}_2\text{O}$

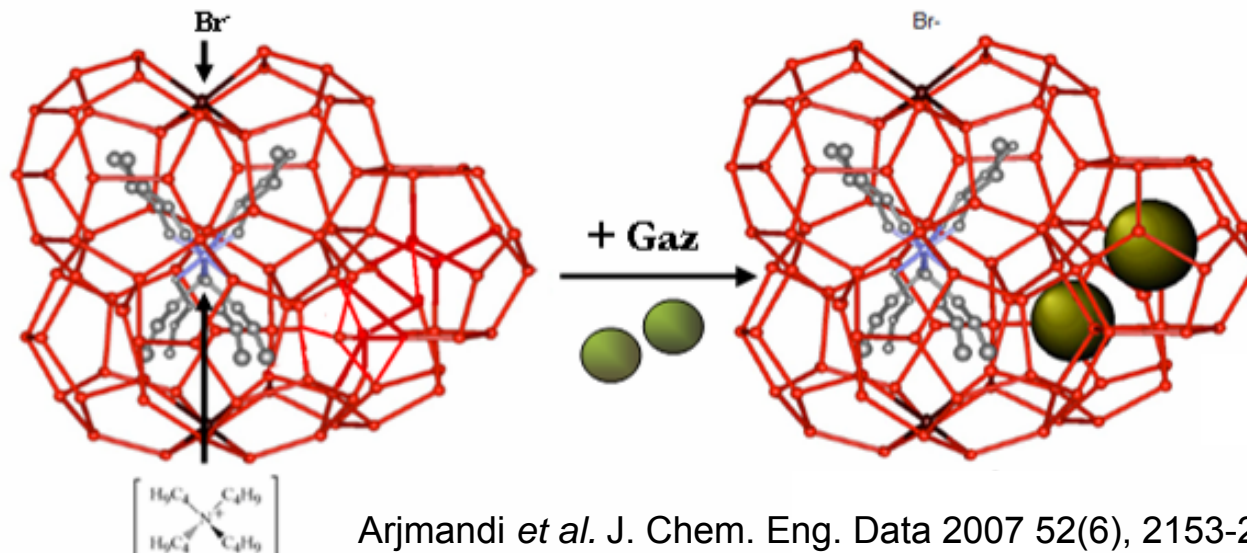


Shimada *et al.* Acta Crystallographica 2003

Hydrate	$T_{fus}$ ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{iAm}_3\text{BuNF} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	29,5
$\text{iAm}_2\text{Bu}_2\text{NF} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	30
$\text{iAm}_2\text{Bu}_2\text{NF} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	29,9
$\text{iAmBu}_3\text{NF} \cdot 32 \text{H}_2$	29,9
$\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	27,4
$\text{iAm}_4\text{NCl} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	29,8
$\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$	15,1
$\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	12,4
$\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	12,5
$\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	27,4
$\text{Bu}_4\text{NNO}_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	5,4
$\text{Bu}_4\text{PBr} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	8,9
$\text{iAm}_4\text{PBr} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	30

# Les semi clathrates mixtes

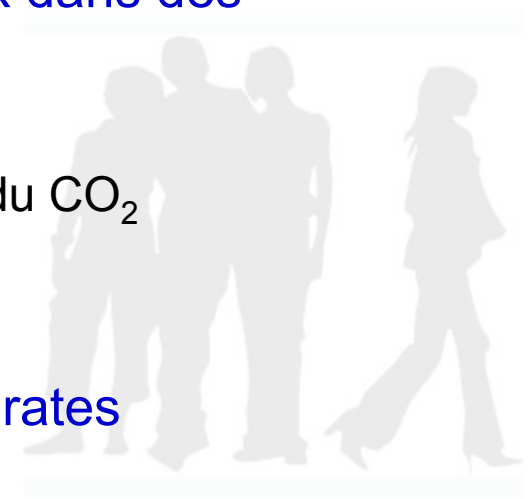
Certains semi-clathrates possèdent desavit s disponibles pour l'insertion de molécules de gaz. Ex. : TBAB.36H<sub>2</sub>O.nCO<sub>2</sub>

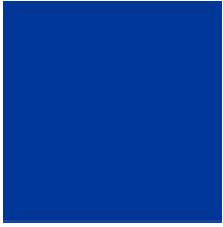


L'insertion de gaz stabilise la structure :  $T_{diss} \uparrow, \Delta_{diss} H \uparrow$

# Travaux sur les hydrates de gaz à l'UCP

- Modélisation thermodynamique des hydrates en présence de mélanges d'inhibiteurs
- Mesure des conditions de formation d'hydrates de gaz dans les fluides de forage off shore profond
  - $\rho, T, x$
  - Cinétiques de formation
- Utilisation d'hydrates de gaz comme matériaux dans des procédés innovants
  - Réfrigération, transport de froid
  - Epuration des fumées de combustion, capture du CO<sub>2</sub>
  - Stockage de gaz
  - Valorisation de biogaz
- Modélisation thermodynamique des semi clathrates





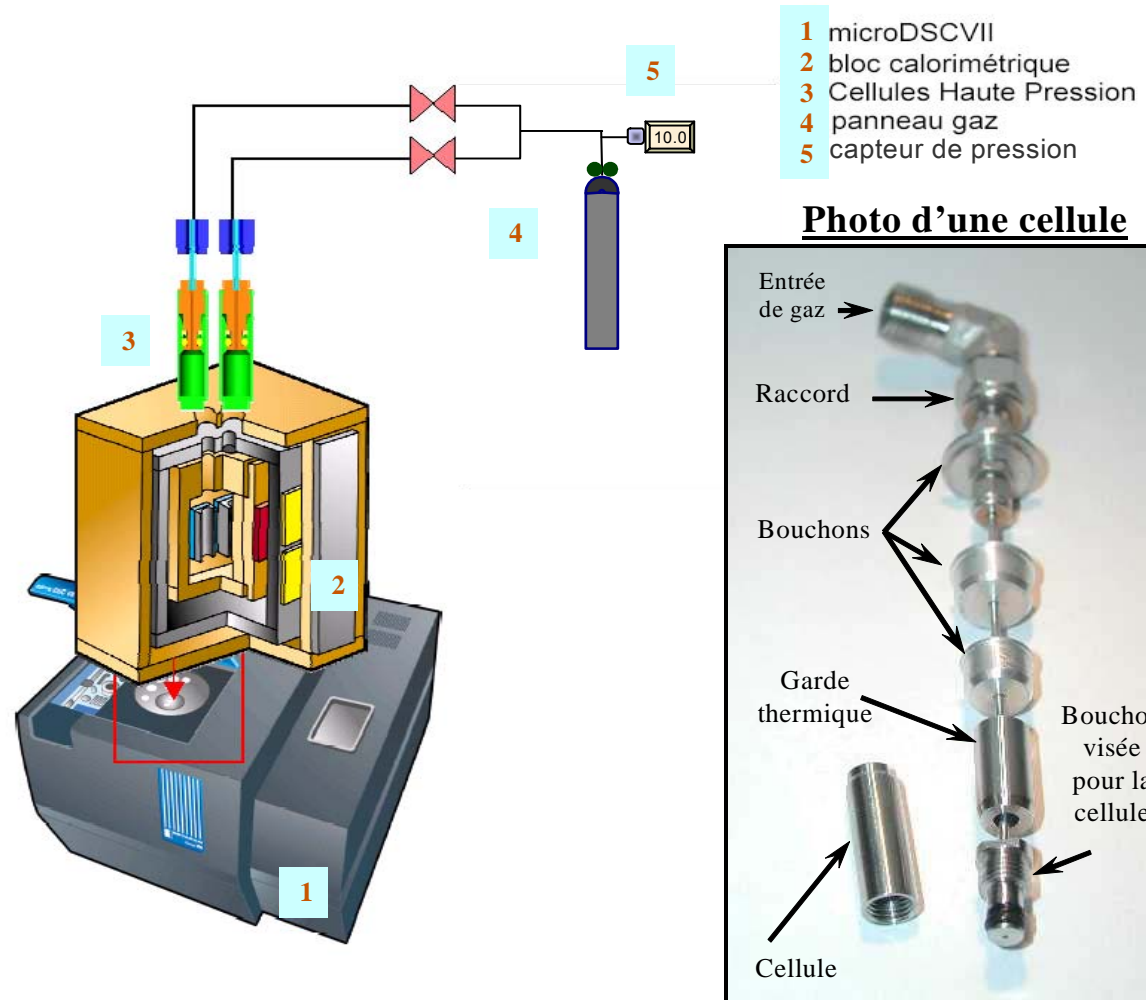
# LA DSC SOUS PRESSION APPLIQUEE AUX HYDRATES DE GAZ

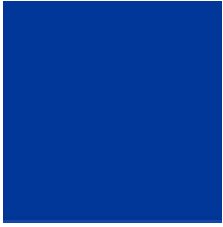




# Dispositif expérimental : HP- $\mu$ DSC VII SETARAM

- T : -50 ~ +120 °C
- P<sub>max</sub> 400 bar





# ETUDES THERMODYNAMIQUES



## Mesure des températures de dissociation : méthode continue

La cristallisation a lieu hors équilibre, soit :

- Au refroidissement
- Après la fusion de la glace

La fusion débute à l'équilibre si :

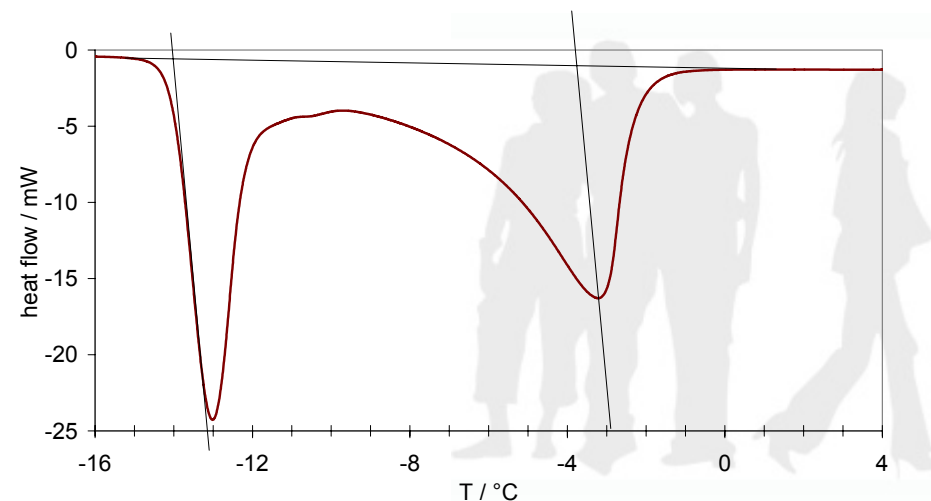
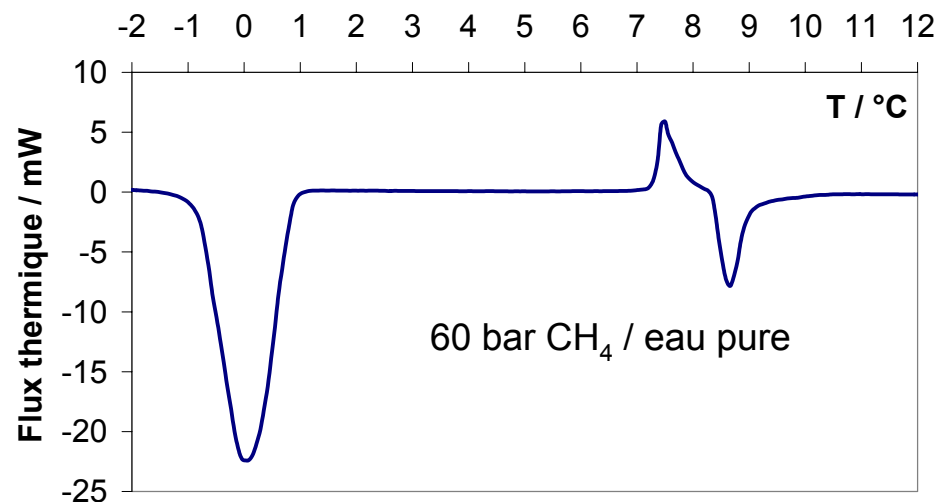
- Vitesse faible
- Signal à 0 avant la fusion

$$\rightarrow T_{onset} = T_{fus}$$

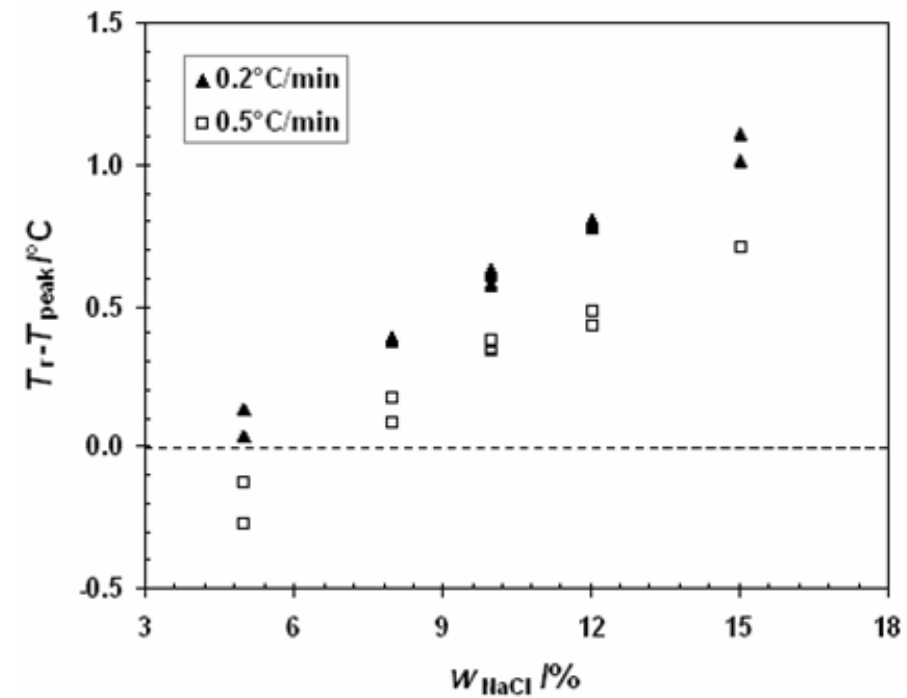
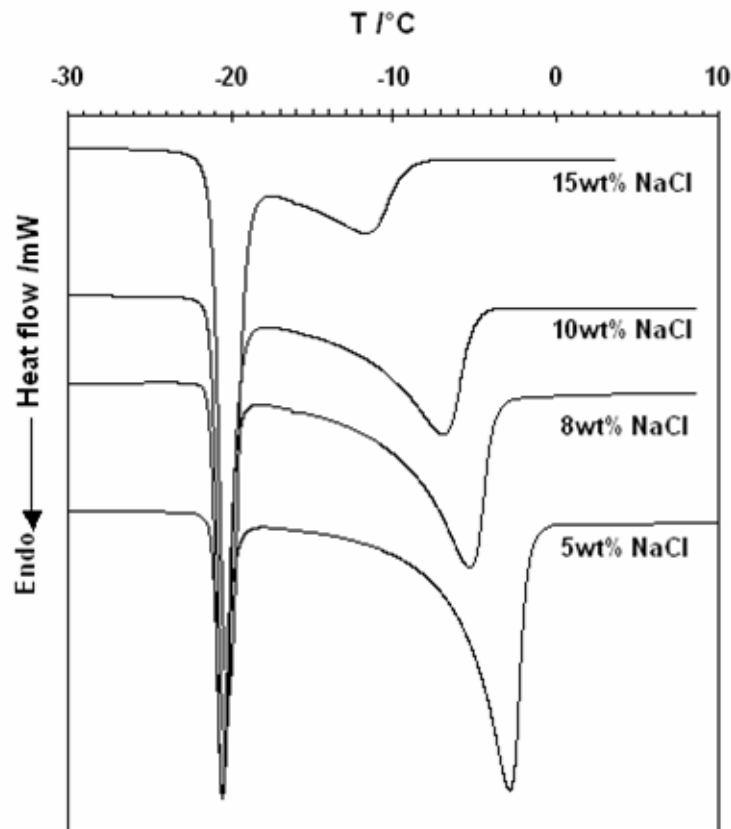
- Incertitude faible (0,1 ~ 0,2  C)

Cas d'une fusion progressive

- La fusion se termine hors équilibre  
→ correction nécessaire
- Incertitude plus forte (0,5 ~ 1  C)

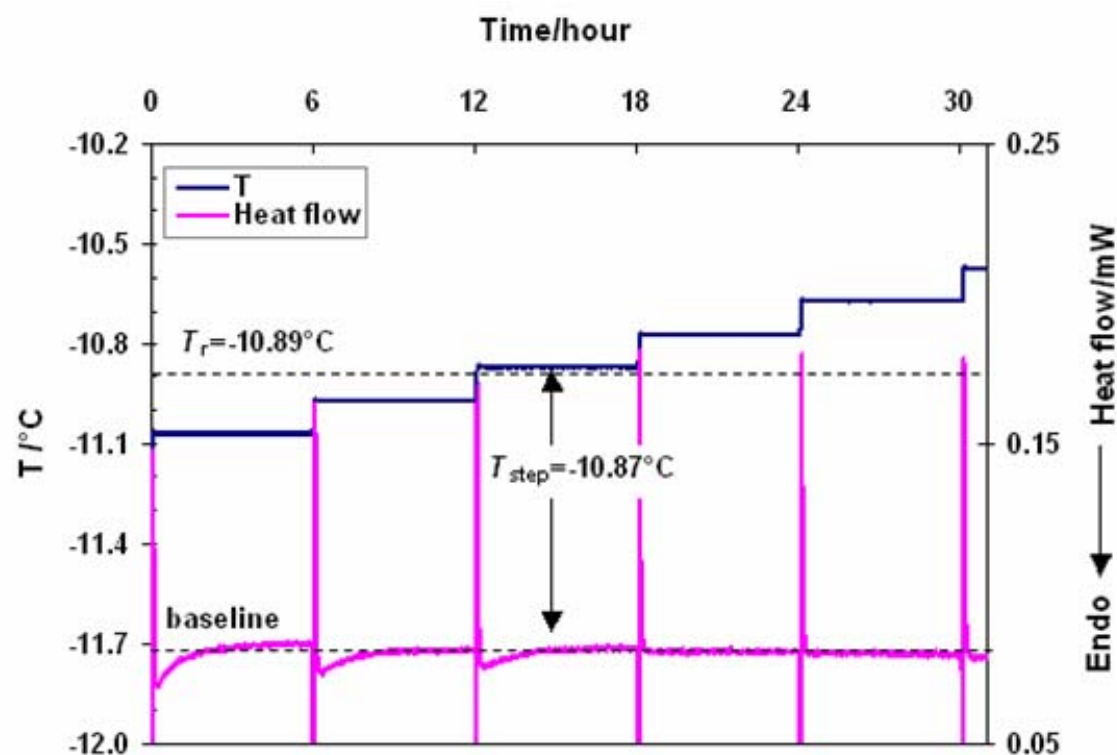


# Erreur de mesure de $T_{fus}$ par la méthode continue cas du binaire $H_2O - NaCl$



# Mesure des températures de dissociation : méthode étagée

$\text{H}_2\text{O} + 15\% \text{ NaCl} ; T_{fus} = -10.9\text{ }^\circ\text{C}$



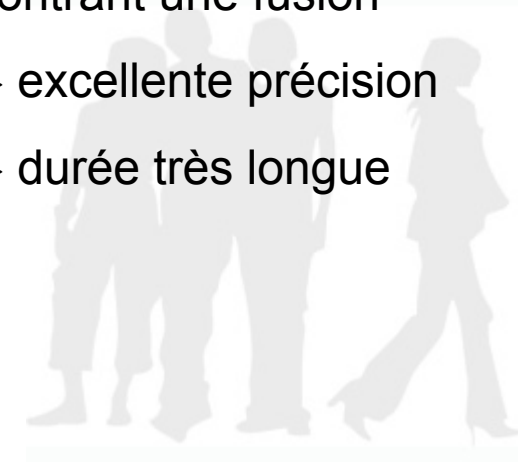
$$\Delta T_{step} = 0.1 \text{ K}$$

$$t_{step} = 6 \text{ h}$$

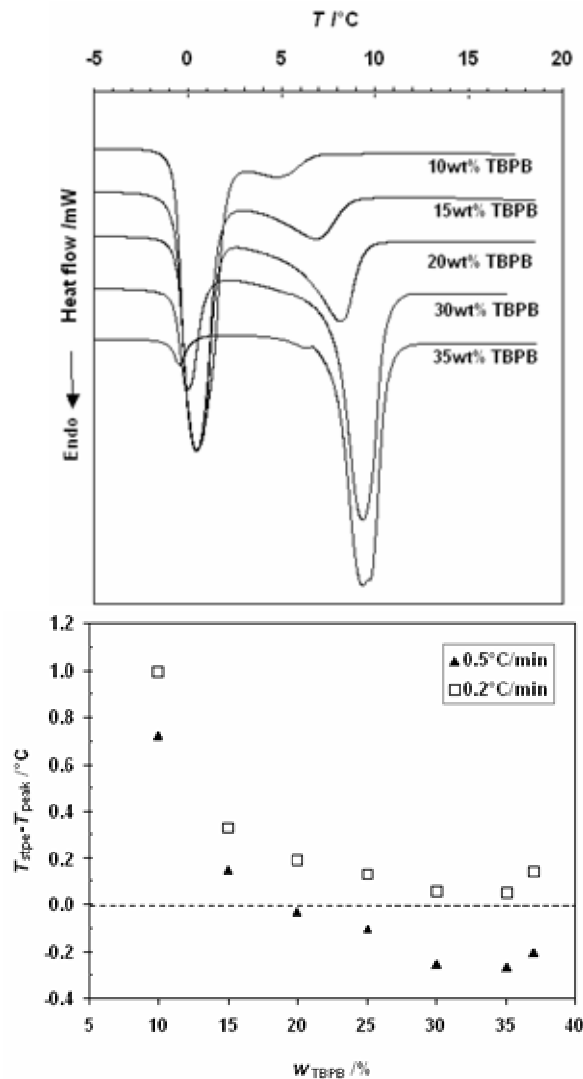
$T_{fus}$  : dernier step  
montrant une fusion

→ excellente pr cision

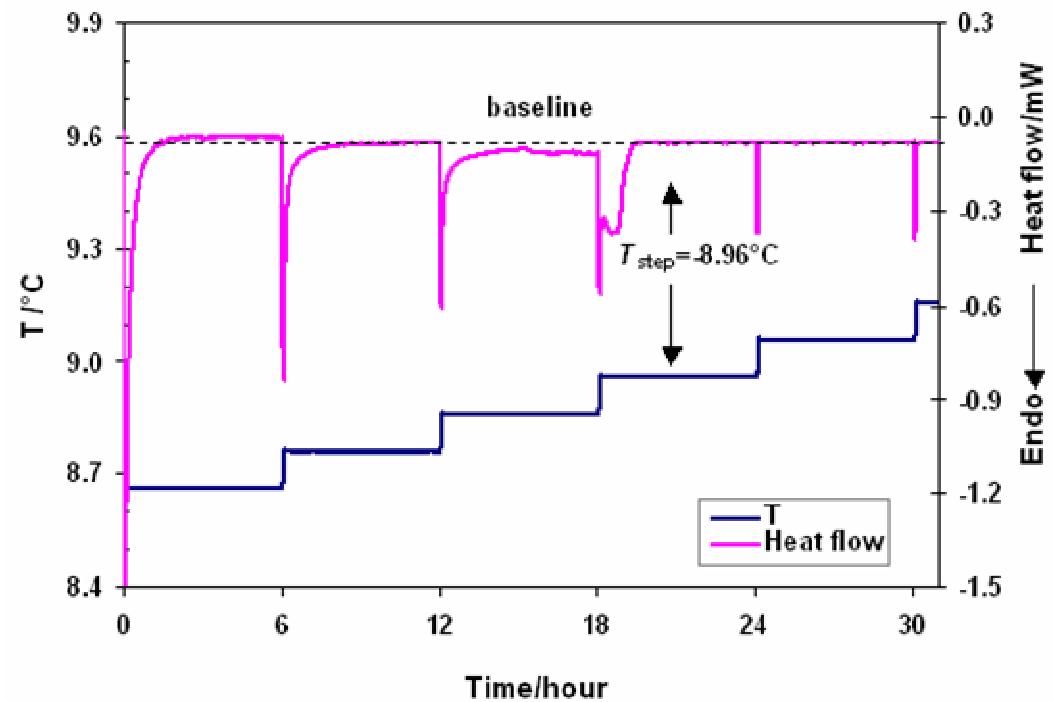
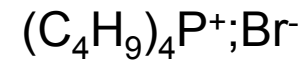
→ dur e très longue



# M thode  tag e : hydrate semi clathrate de TBPB

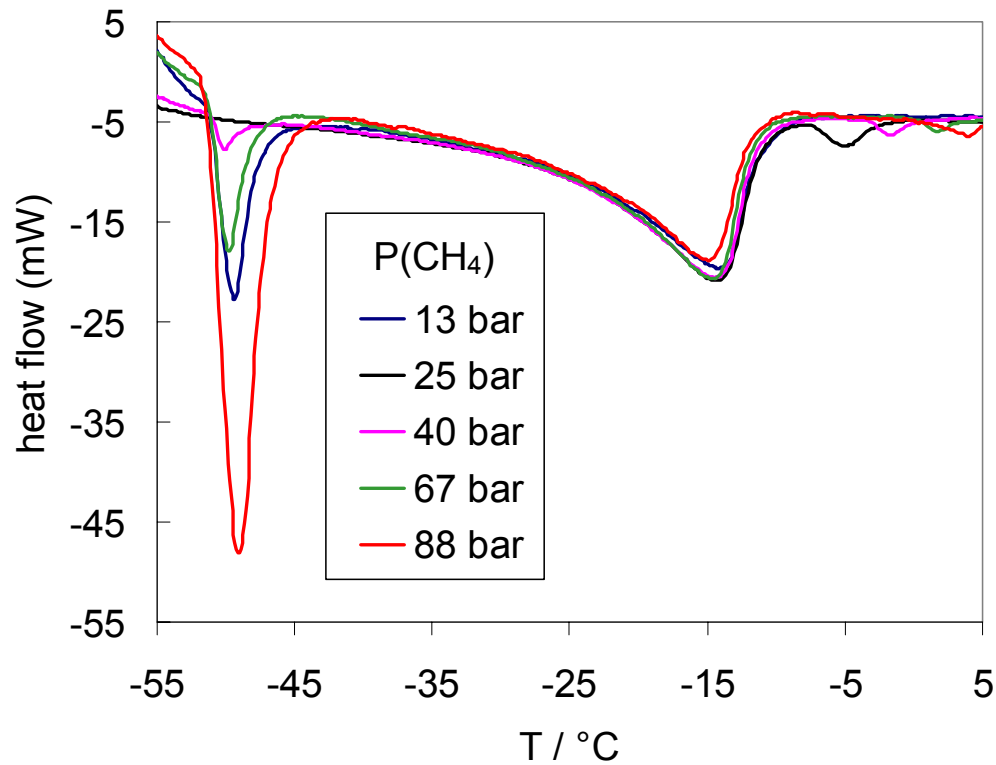


## Bromure de t tra-*n*-butylphosphonium

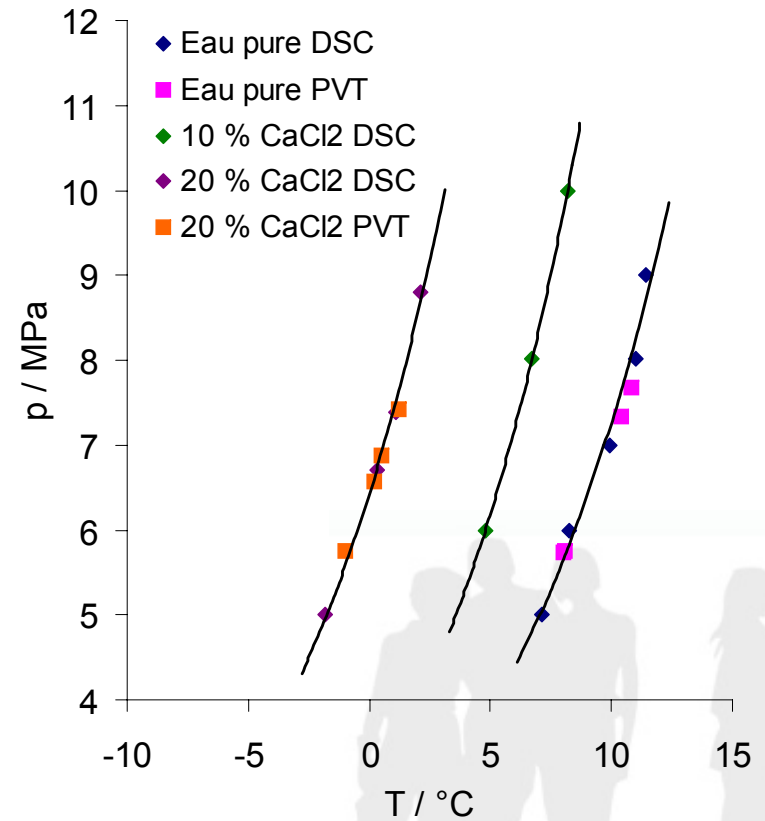


$$T_{fus} = 8.9 \text{  C (Dyadin \& Udachin 1984)}$$

## Diagramme de phases $T$ - $p$ : $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2)$



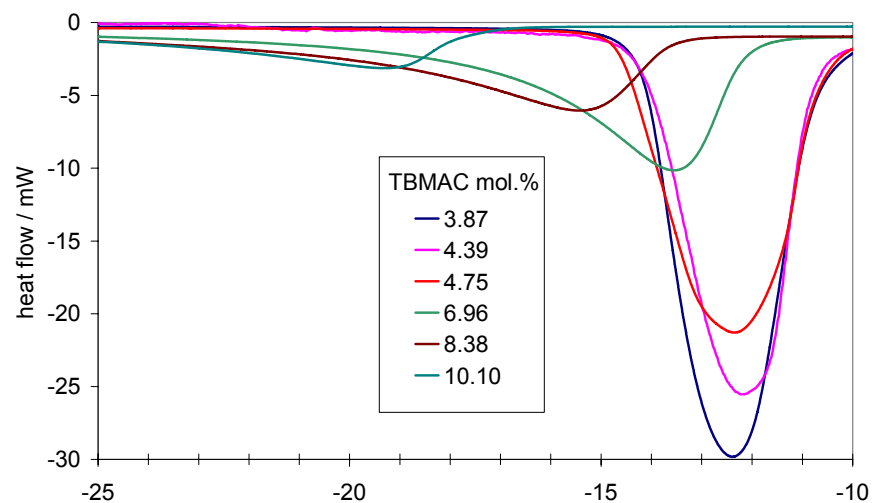
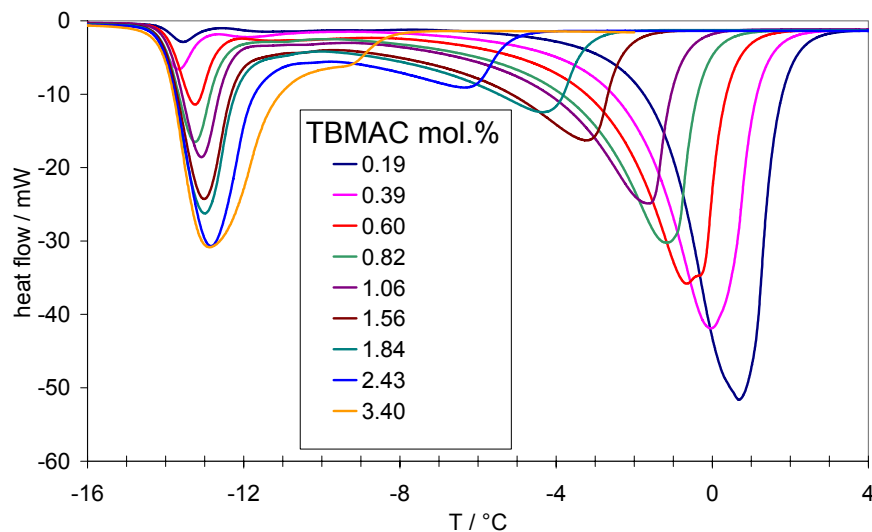
Thermogrammes de dissociation de l'hydrate de méthane dans une solution à 20 % de  $\text{CaCl}_2$



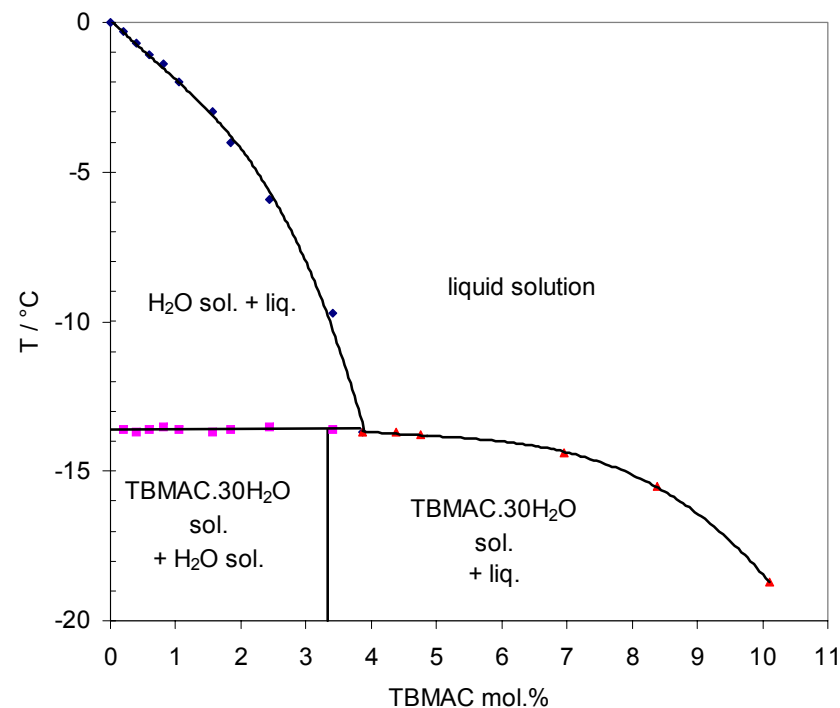
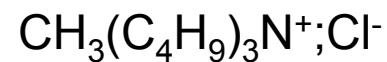
Diagrammes  $T$ - $p$  de stabilité des hydrates de méthane

On observe un très bon accord avec les mesures  $p$ - $V$ - $T$

# Diagramme de phases $x$ - $T$ : TBMAC - H<sub>2</sub>O



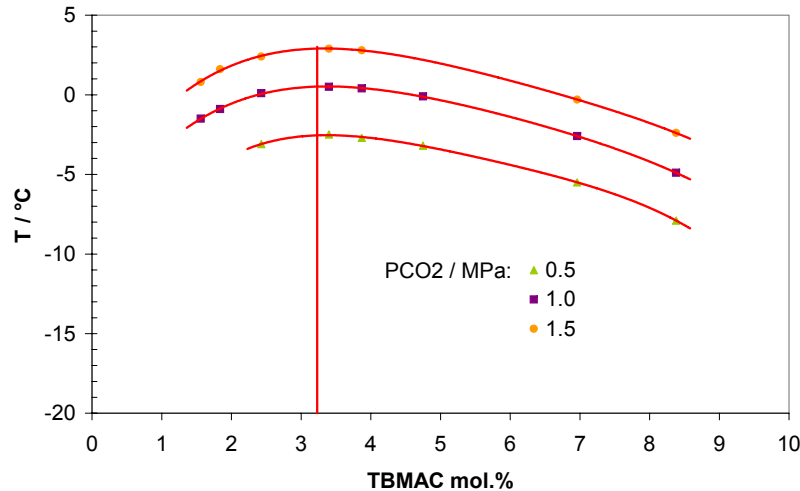
## Chlorure de tri-*n*-butylm thyl ammonium



Hydrate à fusion non congruente  
 TBMAC.30H<sub>2</sub>O,  $T_{\text{peri}} = -13.6 \text{  C}$

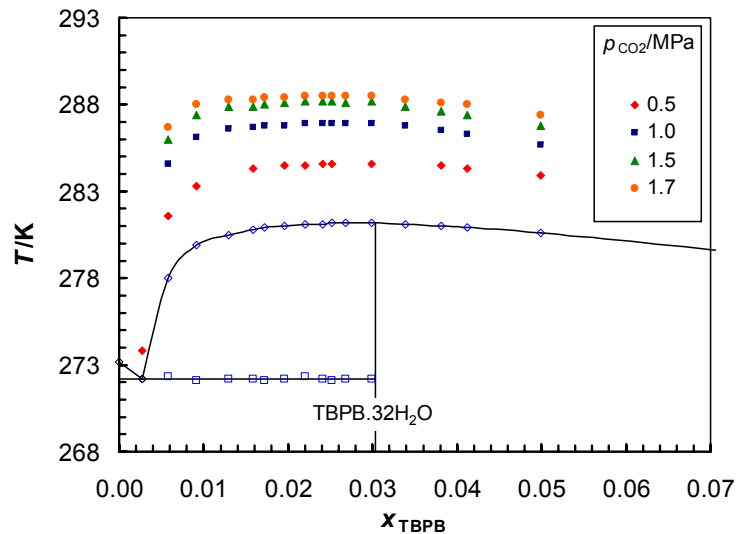


# Diagrammes de phases $x-T$ : TBMAC - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> TBPB - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>



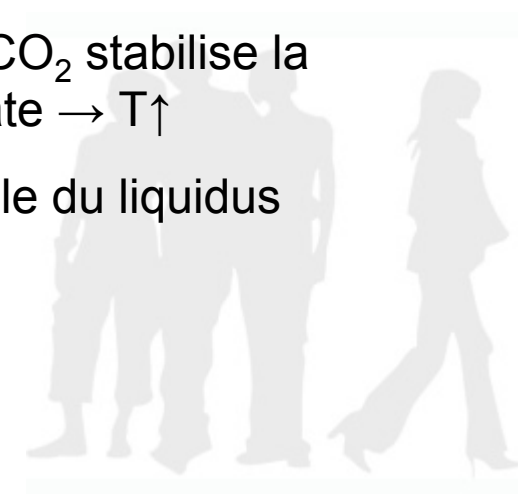
L'insertion de CO<sub>2</sub> stabilise la structure hydrate → T↑

Contrairement à l'hydrate de TBMAC l'hydrate mixte TBMAC + CO<sub>2</sub> est à fusion congruente



L'insertion de CO<sub>2</sub> stabilise la structure hydrate → T↑

L'allure générale du liquidus est inchangée



# Screening d'additifs pour la réfrigération

## Additifs :

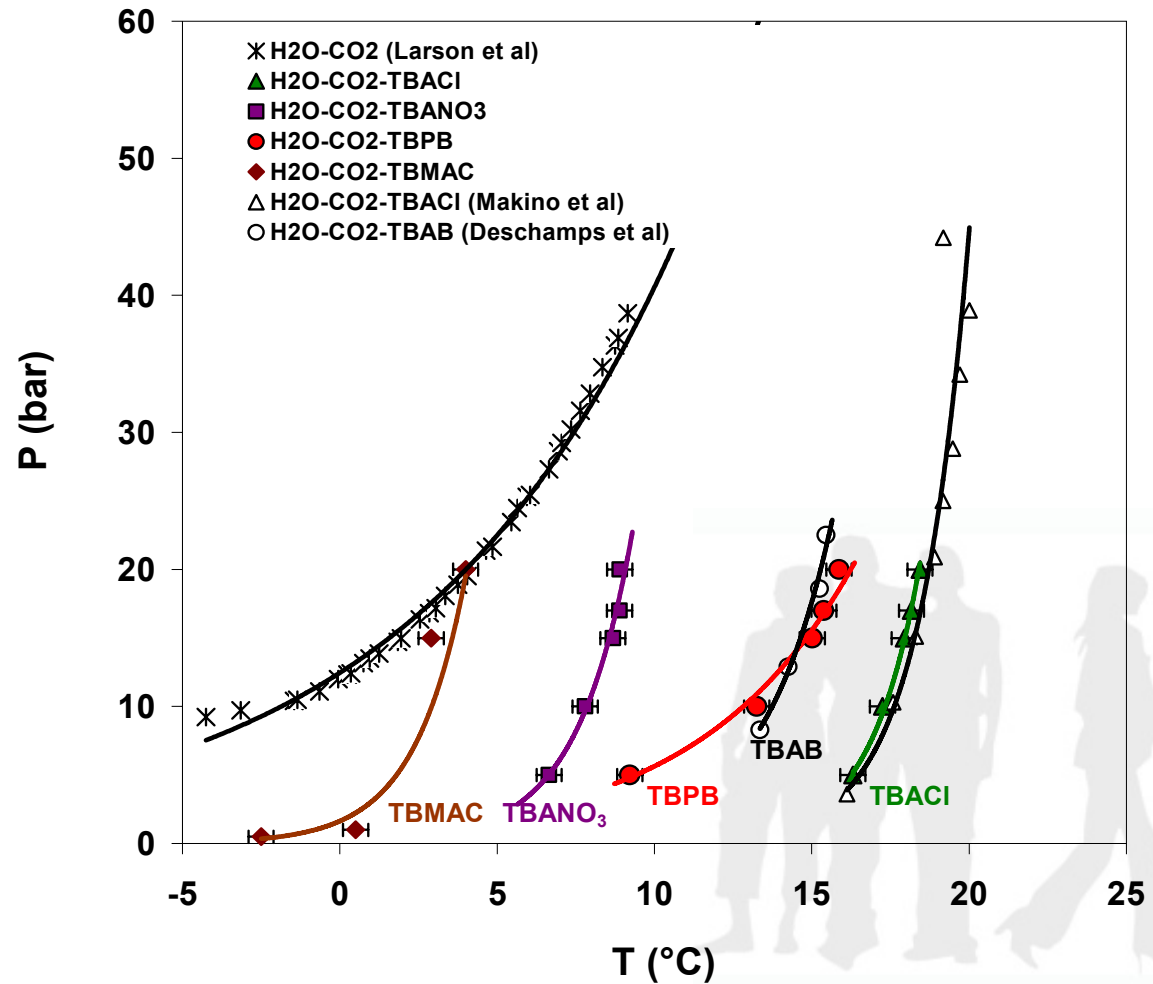
TBMACI :  $(\text{Bu})_3\text{MeN}^+ ; \text{Cl}^-$

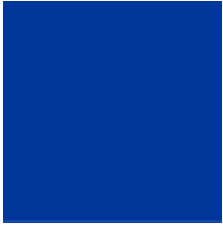
TBANO<sub>3</sub> :  $(\text{Bu})_4\text{N}^+ ; \text{NO}_3^-$

TBACI :  $(\text{Bu})_4\text{N}^+ ; \text{Cl}^-$

TBAB :  $(\text{Bu})_4\text{N}^+ ; \text{Br}^-$

TBPB :  $(\text{Bu})_4\text{P}^+ ; \text{Br}^-$





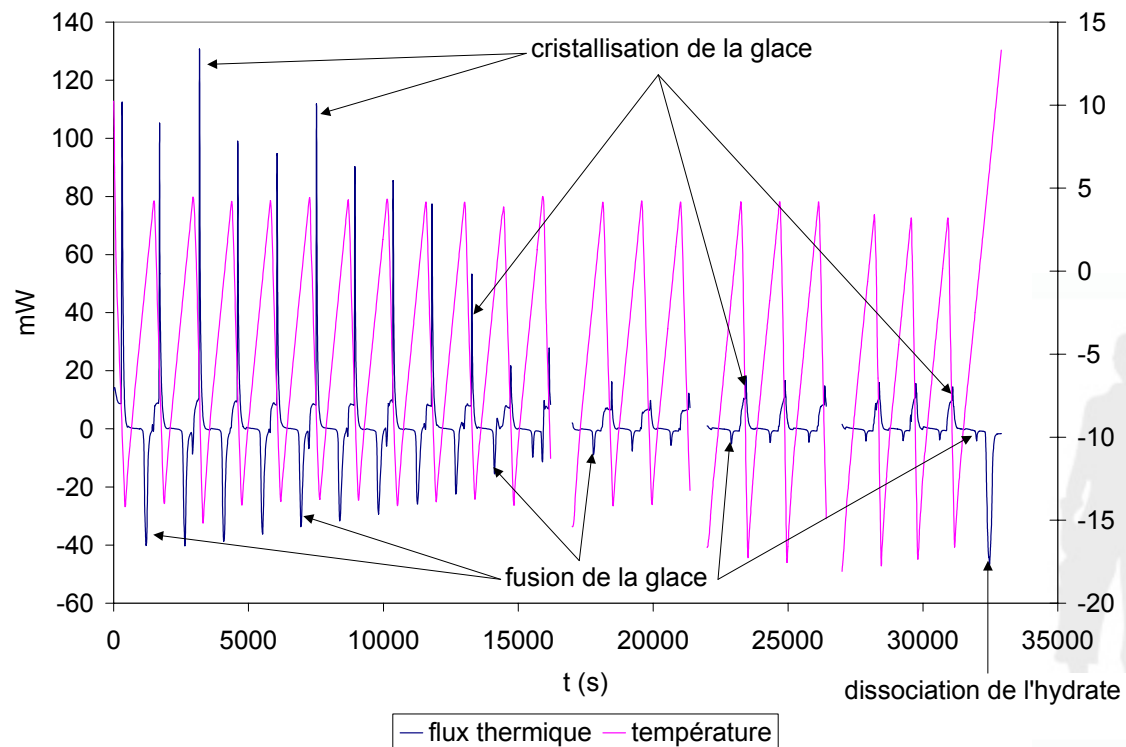
# PROPRIETES THERMO PHYSIQUES



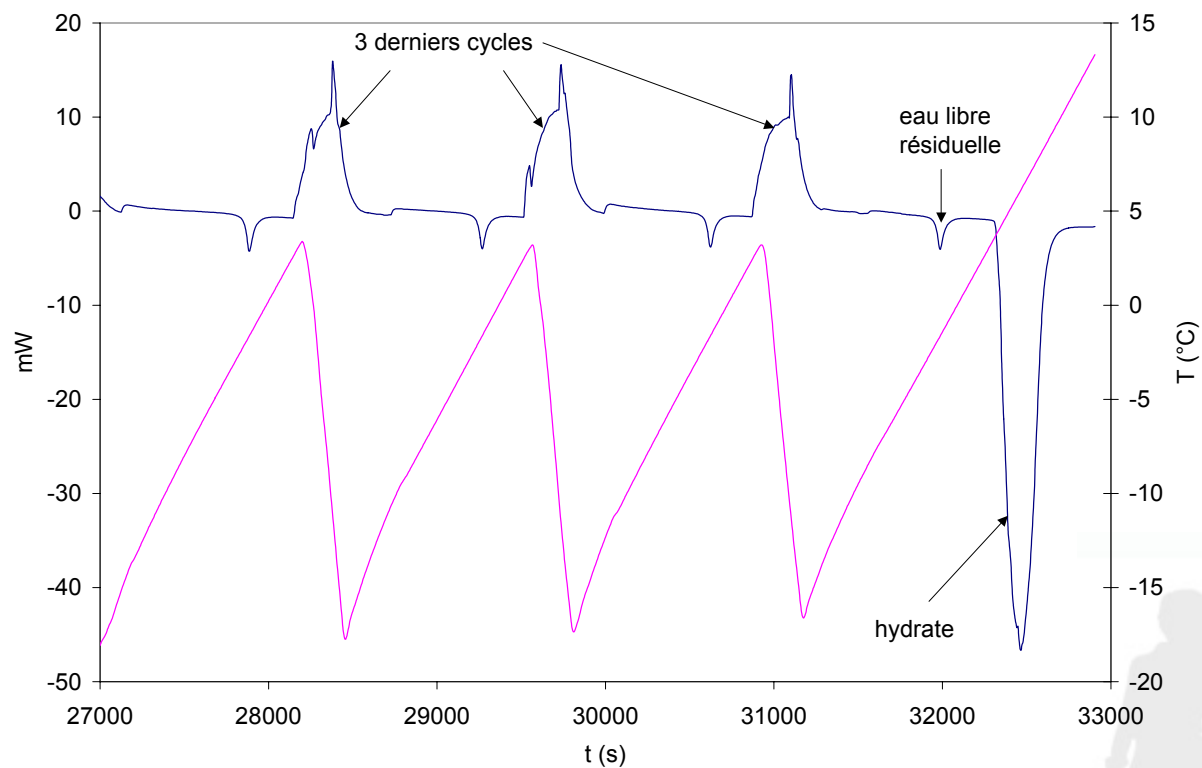
# Mesure des enthalpies de dissociation

## Suivi de la conversion par cyclage thermique :

- Succession de fusion / cristallisation des phases métastables
- Accumulation d'hydrates → disparition progressive de l'eau libre



# Finalemment...



$M_{\text{init}} \text{H}_2\text{O} : 17,54 \text{ mg}$

Eau résiduelle : 0,51 mg

Taux de conversion : 97 %

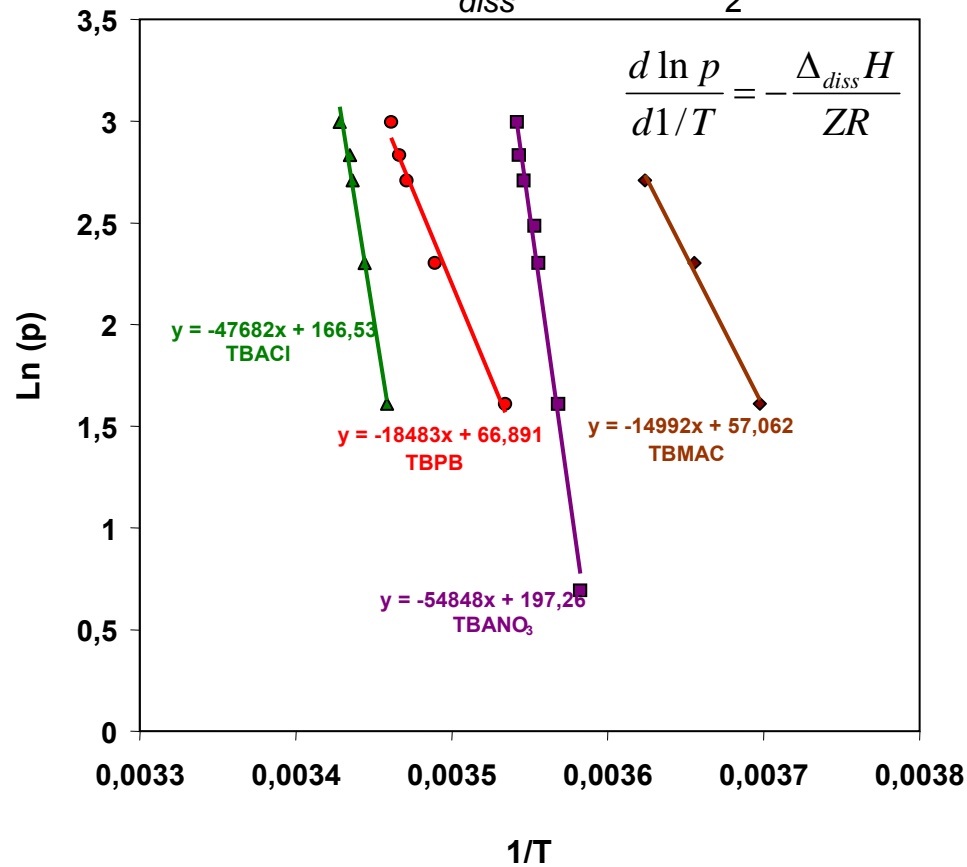
$\Delta H_{\text{diss}} = 500,11 \text{ J/g H}_2\text{O} = 9,01 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$

D'après Kang et al. (2001)  $\Delta H_{\text{diss}} = 9,02 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$

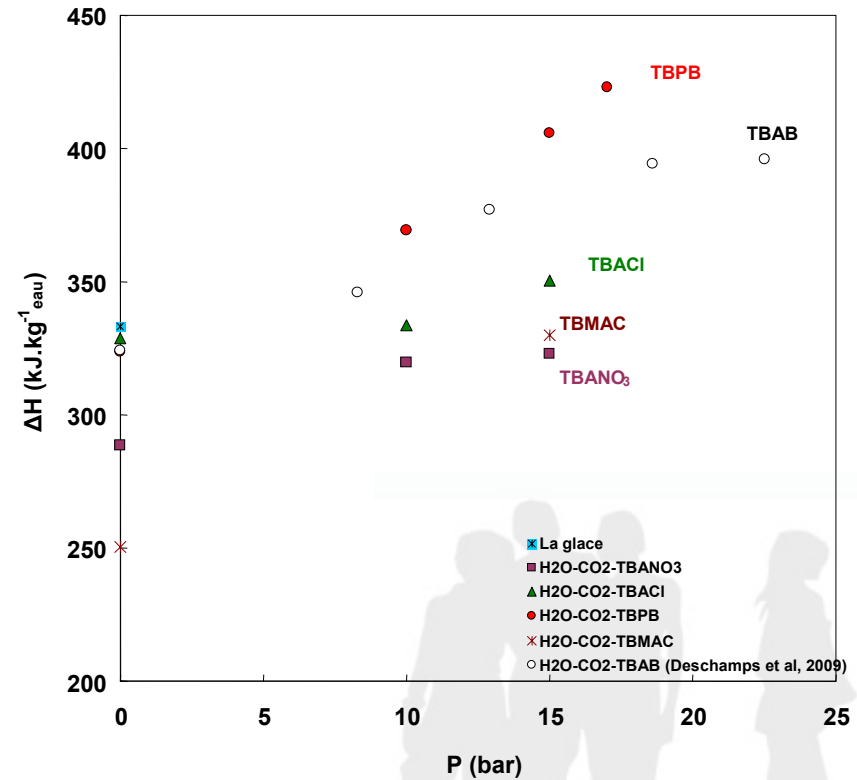
# Enthalpie de dissociation et nombre d'hydratation

Clapeyron :  $\Delta v dp = (\Delta H/T) dT$

En négligeant le volume des phases condensées  $\rightarrow \Delta_{diss} H/mol CO_2$



Mesures DSC  $\rightarrow \Delta_{diss} H/mol H_2O$



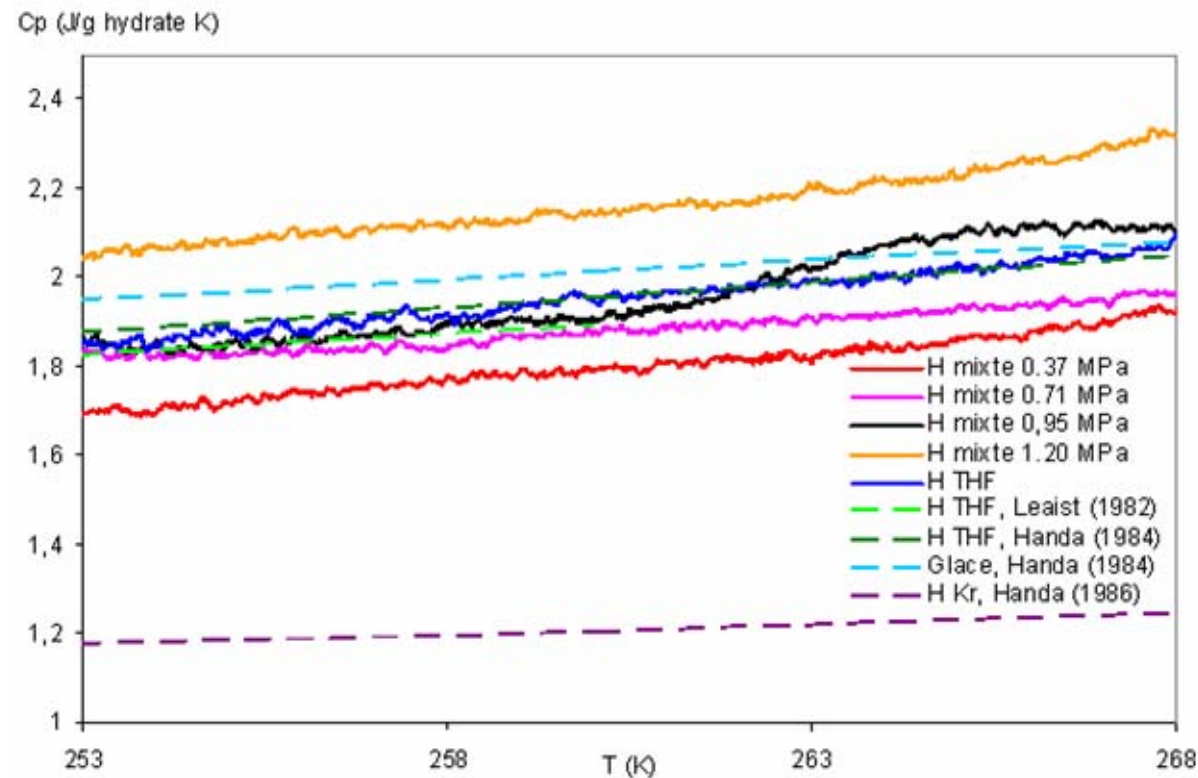
En combinant les deux  $\rightarrow$

$$n_{H_2O} / n_{gaz}$$

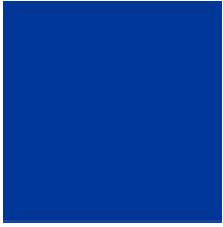
# Mesure des capacités calorifiques

Mesure très sensible aux variations de pression et à la stabilité du programme thermique

Doit être faite loin du point de dissociation



*Cp des hydrates de THF et des hydrates mixtes THF + CO<sub>2</sub>*



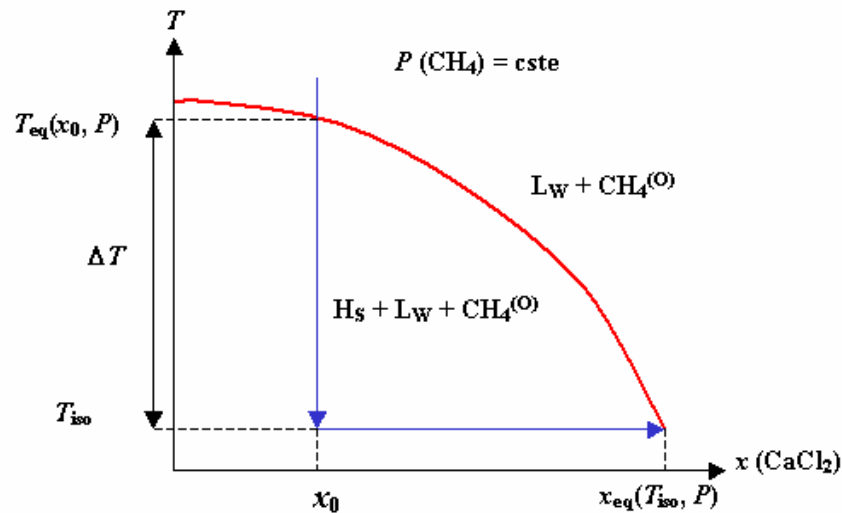
# ETUDES CINETIQUES



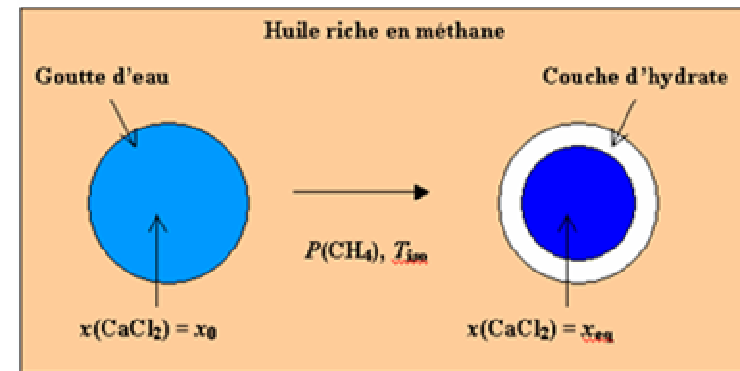


# Cinétique de formation des hydrates de gaz en émulsion eau - dans - huile

Dispersion de la phase aqueuse dans une phase organique riche en gaz dissous  
 Chaque gouttelette est un micro réacteur → réponse statistique  
 Permet de s'affranchir du problème de reproductibilité



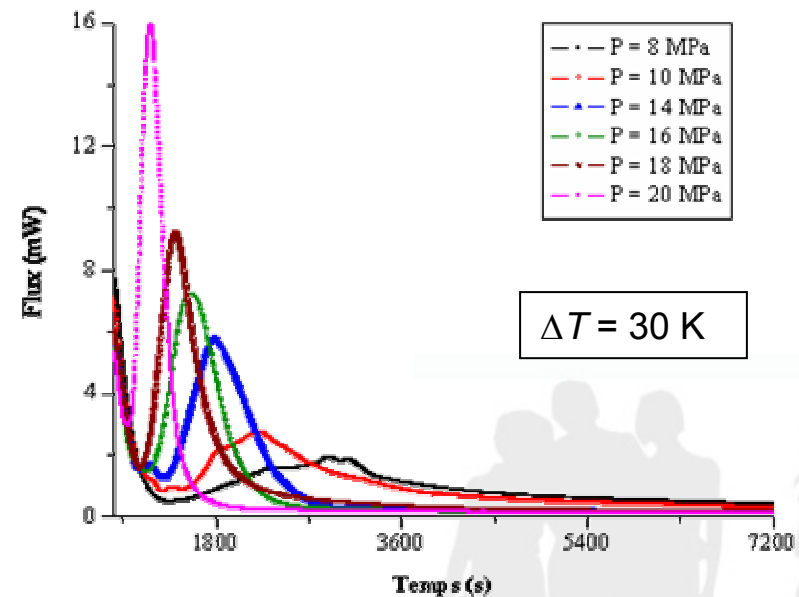
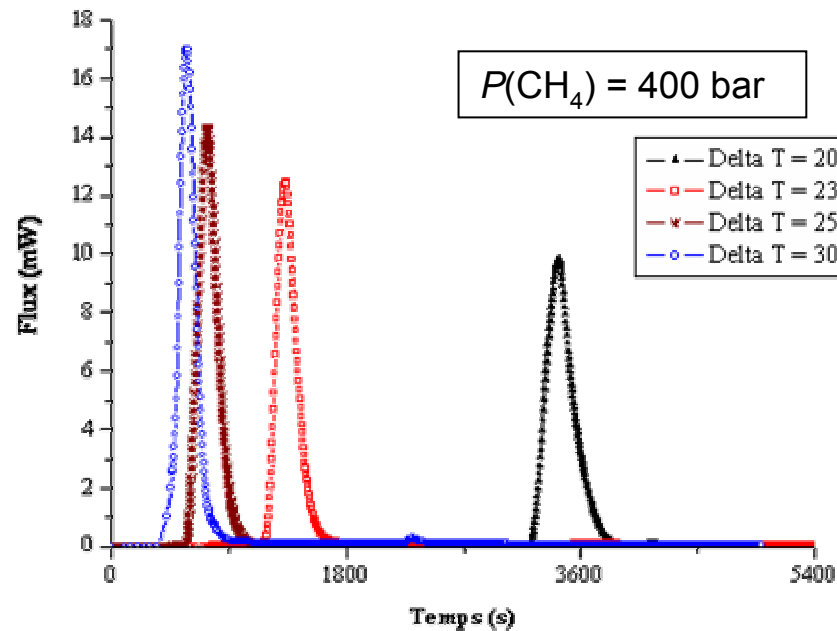
*Limite thermodynamique due à la présence d'inhibiteur*



*Représentation schématique du processus*

# Cinétique de formation des hydrates

Les influences de la pression et du sous refroidissement sont clairement mises en évidence



Les résultats peuvent se représenter par un modèle couplant :

Une équation de croissance cristalline :  $\frac{dV_{cristal}}{dt} = G \cdot A_{cristal}$

Une distribution des temps d'induction suivant une loi normale

## 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 ( $\Delta H, C_p$ )
  - 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 :
  - Chromatographique
  - Spectroscopique
  - Visualisation...





# Bilan

## Thèses

- Mamdouh Kharrat (2004)
- Néjib Hamed (2006)
- Carmen Martinez (2009)
- Nadia Mayoufi (2010)
- Wassila Bouchafaa (2011)
- Amir Karimi (2013)
- Luiz Paulo Sales Silva (2016)

## Postdoc

- Adel Seguatni
- Johnny Deschamps
- Ołksandr Dolotko
- Wei Lin
- Ayako Fukumoto

## Collaborations

- Total
- IFP
- Cemagref/Irstea
- iCarnot MINES
- Fraunhofer UMSICHT
- Air Liquide
- AREVA

## Projets

- Stock-Hydrate (CNRS énergie)
- Dynamhydrates (ADEME)
- SECOHYA (ANR)
- Stockage H<sub>2</sub> (DGA)
- Mixhyté (ADEME)
- Crisalhyd (ANR)

