

Méthodes expérimentales pour réduire/rompre la métastabilité des systèmes dans la zone de stabilité des hydrates

C. Dicharry

LFC-R, UMR5150

Université de Pau et des Pays de l'Adour



Formation d'hydrates de gaz et zone de métastabilité

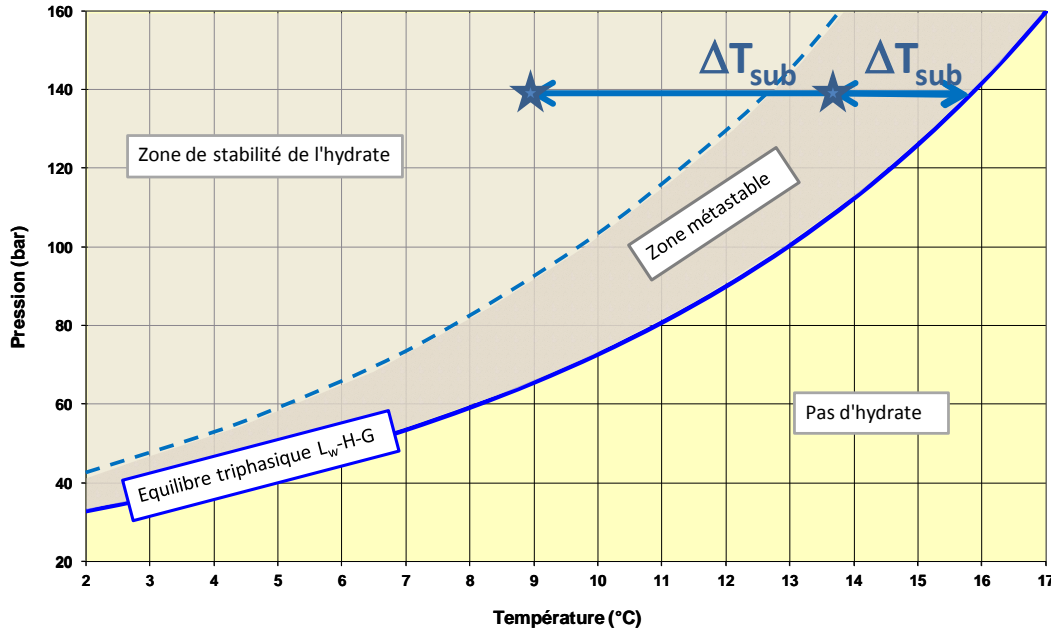


Figure 1. Diagramme de phase de l'hydrate de méthane

- ✓ La zone de métastabilité correspond à des sous-refroidissements ΔT_{sub} “relativement” faibles.
- ✓ Dans cette zone, la formation de nucléi d'hydrates de tailles suffisantes pour déclencher la cristallisation est peu probable.
- ✓ Pour les sous-refroidissements ΔT_{sub} élevés, la cristallisation est “immédiate”.

Effets de la zone de métastabilité

Problèmes induits par l'existence de la zone de métastabilité :

- temps d'induction souvent (très) longs \Rightarrow temps d'expérience (très) longs.
- temps d'induction aléatoires \Rightarrow difficultés pour programmer des mesures (de caractérisation cinétique par exemple)
 \Rightarrow difficultés pour comparer la performance de certains additifs (des inhibiteurs ou des promoteurs cinétiques en particulier)

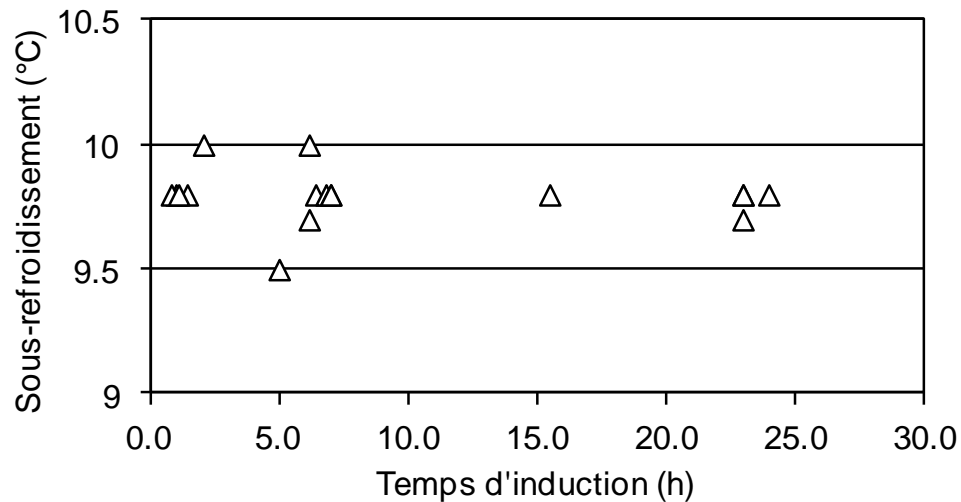


Figure 2. Exemple de temps d'induction

Système : $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$
 $\Delta T_{\text{sub}} \sim 10^\circ\text{C}$

$t_{\text{min}} = 50 \text{ min}$

$t_{\text{min}} = 24 \text{ h}$

$t_{\text{induc, moy}} = 9,4 \text{ h}$

Quelques méthodes expérimentales pour limiter/rompre la métastabilité des systèmes :

- travailler avec de grands volumes
- agitation intensive et/ou intermittente des phases
- addition de particules (ex : silice)
- utilisation d'ultrasons
- **travailler à des sous-refroidissements suffisamment élevés**
- **utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau**
- **addition de produits chimiques**

FAVORISER LA NUCLÉATION HÉTÉROGÈNE

Formation d'hydrates pour des sous-refroidissements élevés

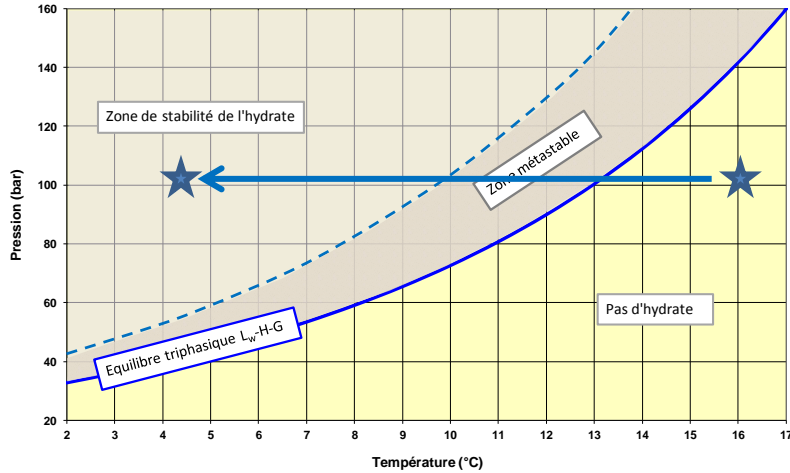


Figure 3. Formation d'hydrates par refroidissement continu du système

Système : $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$

Vitesse de refroidissement : $\sim 24 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$

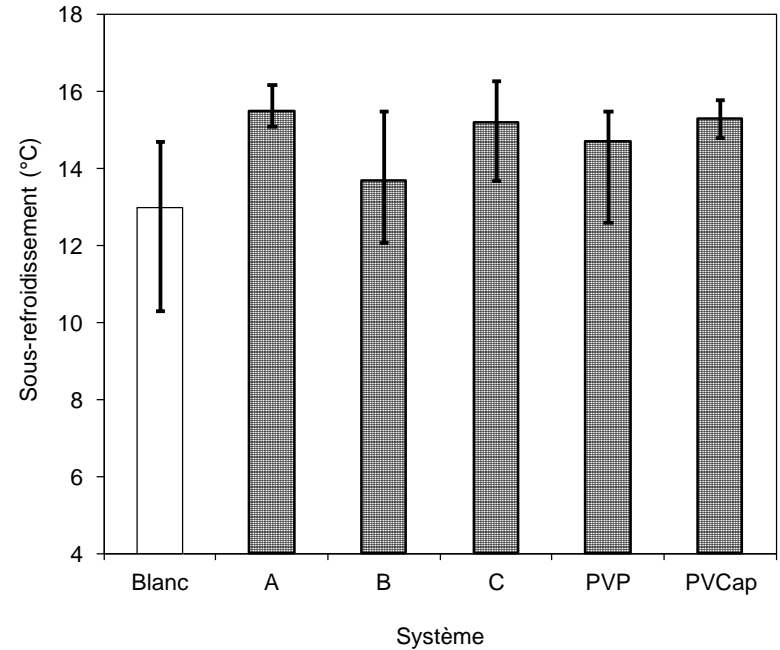


Figure 4. Valeur du sous-refroidissement au moment de la cristallisation pour différents systèmes (avec ou sans inhibiteur)

Les sous-refroidissements élevés facilitent la cristallisation des systèmes ($t_{\text{induc}} \sim 0$), mais dans le cas d'une comparaison entre additifs, nivellent leur performance.

Par ailleurs, suivant l'application envisagée, il n'est pas toujours possible/souhaitable de travailler avec des sous-refroidissements élevés.

Utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau

Travailler avec une eau ayant subi au préalable une formation/décomposition d'hydrates favorise les formations suivantes.

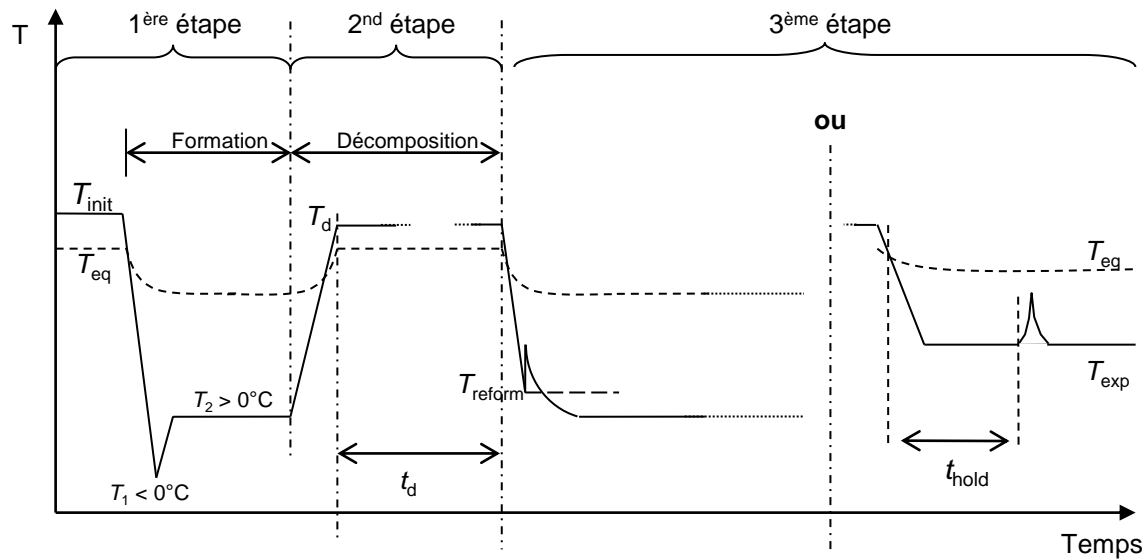
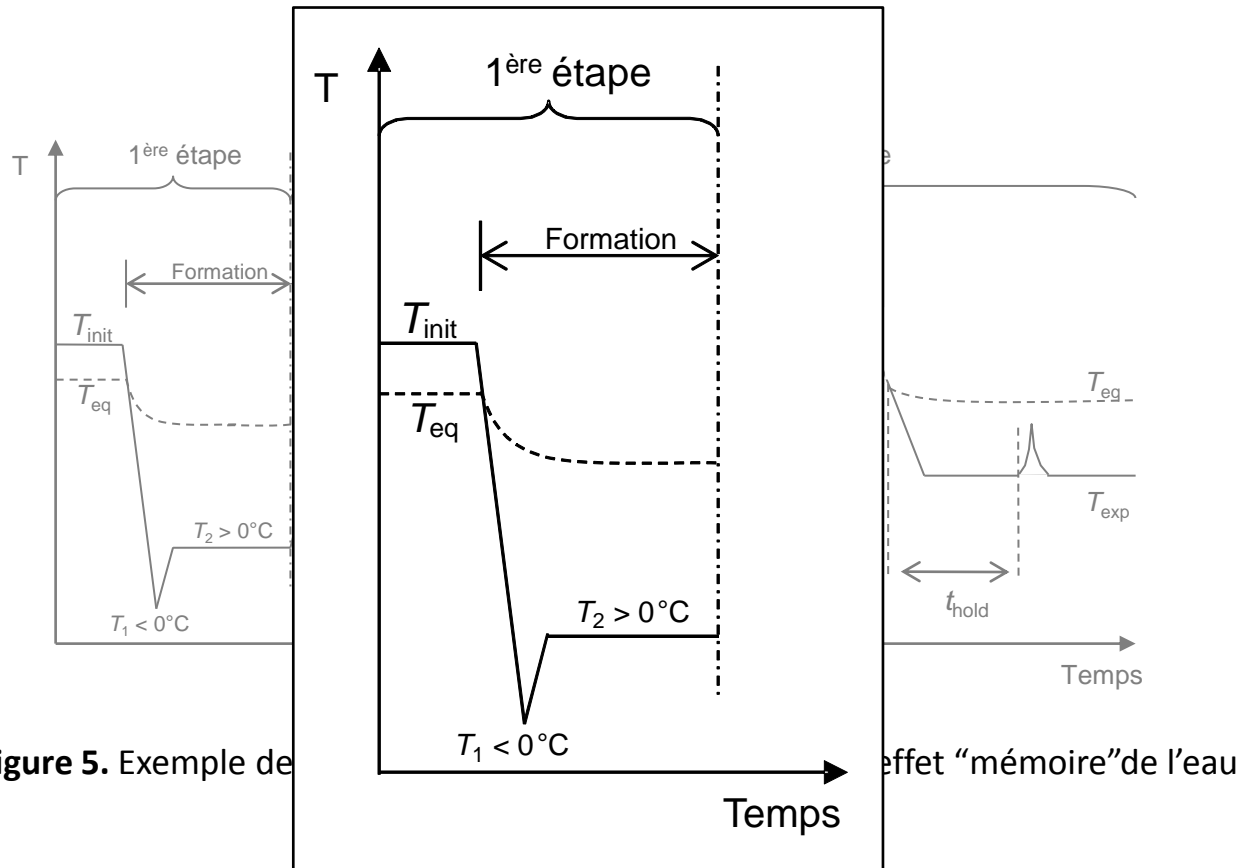


Figure 5. Exemple de protocole expérimental utilisant l'effet "mémoire" de l'eau
Protocole développé pour évaluer la performance d'inhibiteurs cinétiques.

Utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau

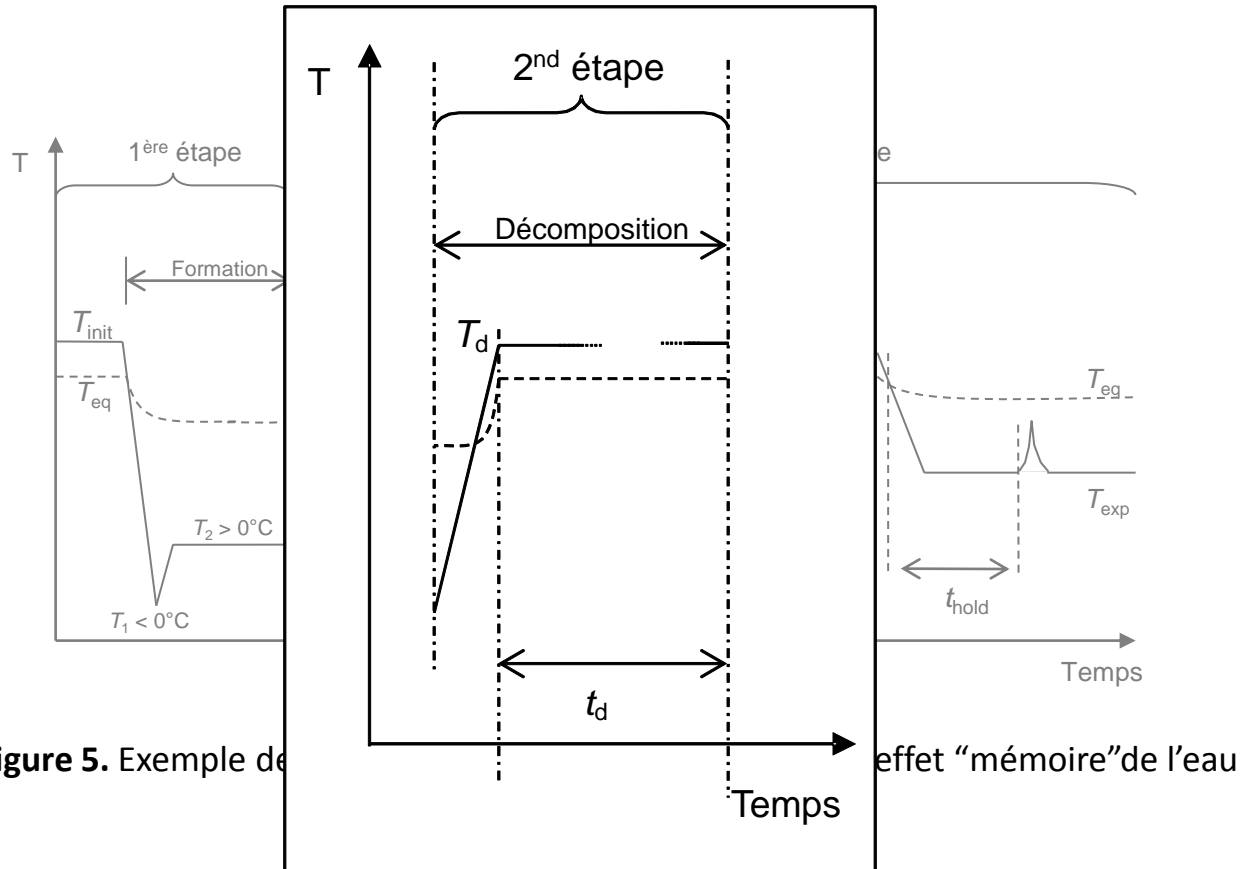
Travailler avec une eau ayant subi au préalable une formation/décomposition d'hydrates favorise les formations suivantes.



La 1^{ère} étape consiste à forcer la cristallisation

Utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau

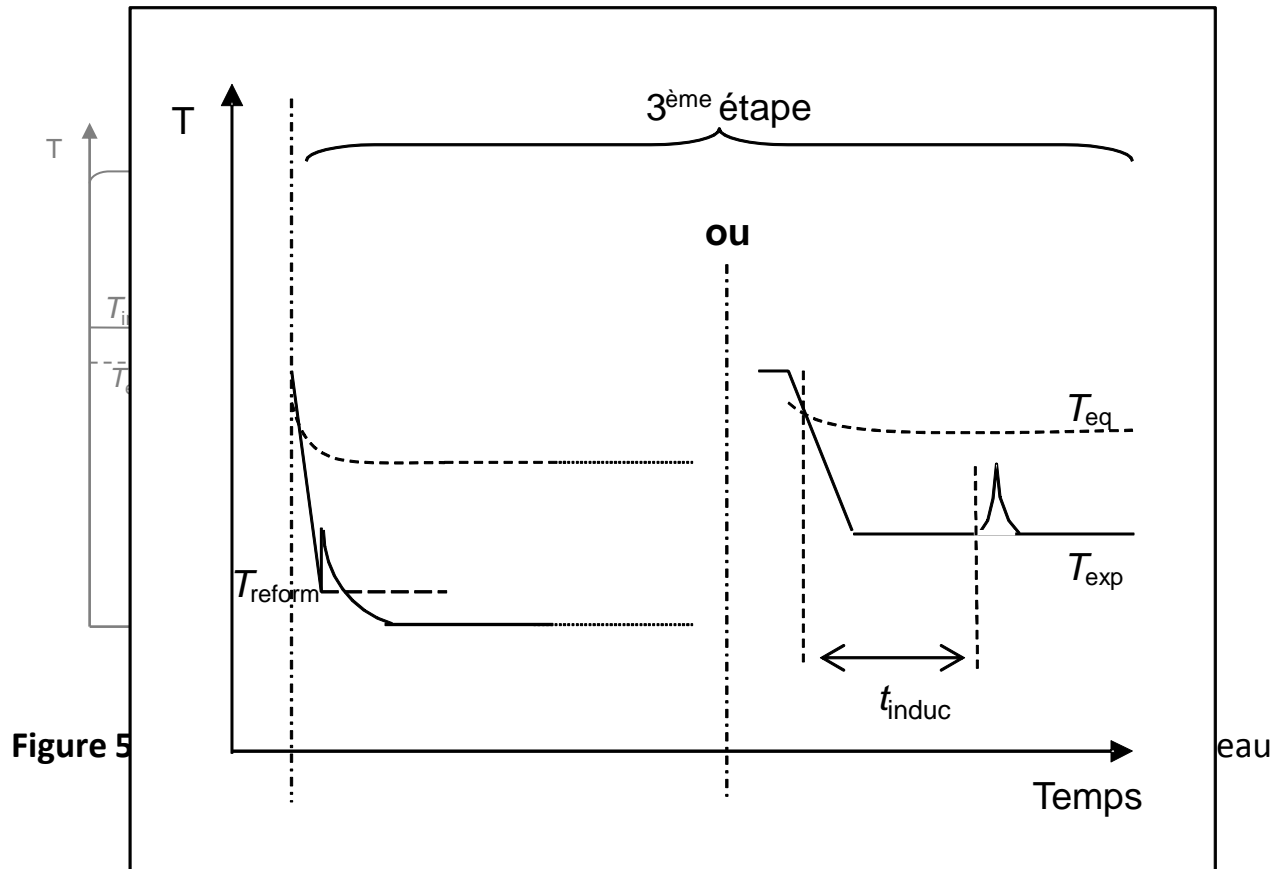
Travailler avec une eau ayant subi au préalable une formation/décomposition d'hydrates favorise les formations suivantes.



La 2nd étape sert à décomposer les hydrates formés

Utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau

Travailler avec une eau ayant subi au préalable une formation/décomposition d'hydrates favorise les formations suivantes.



L'évaluation des performances est étudiée dans la 3^{ème} étape

Exemple d'utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau

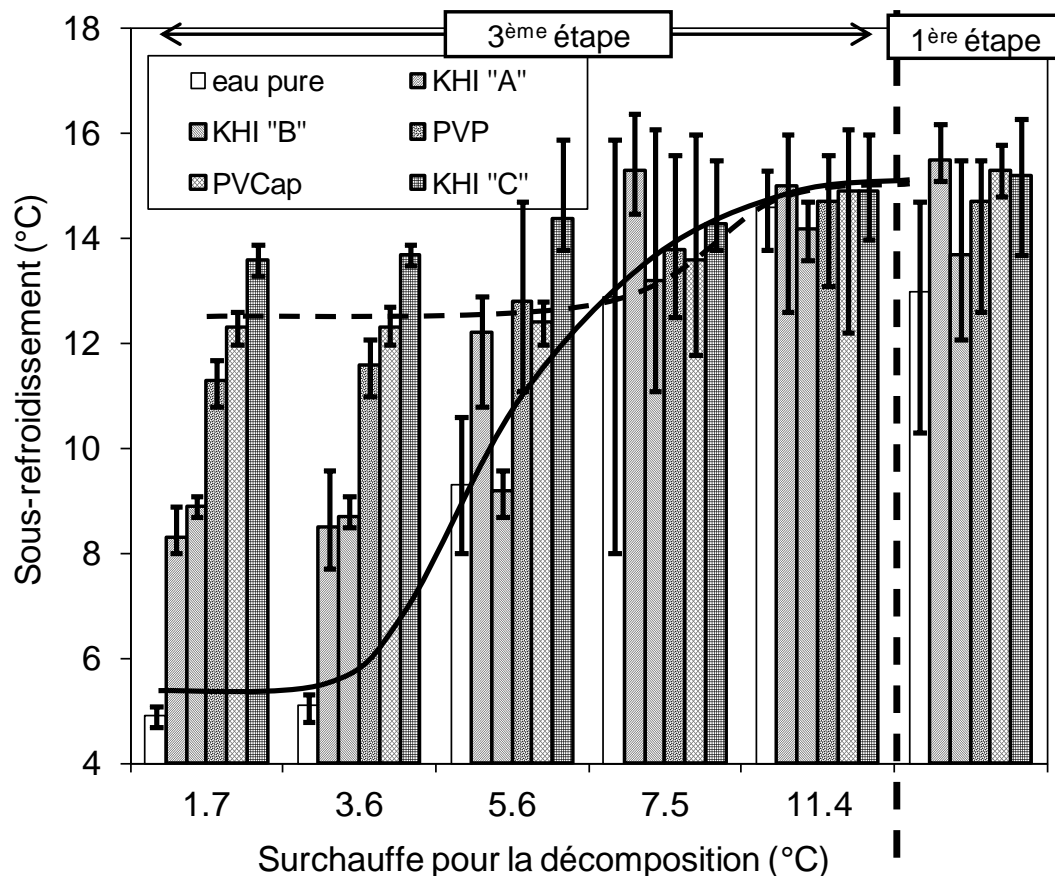


Figure 6. Sous-refroidissements à la reformation mesurés pour différentes "surchauffes" imposées pour décomposer les hydrates formés lors de la 1^{ère} étape

L'effet "mémoire" disparaît pour les surchauffes "élevées".

Pour les surchauffes faibles, les expériences sont reproductibles et permettent de discriminer les performances des inhibiteurs.

Exemple d'utilisation de l'effet "mémoire" de l'eau

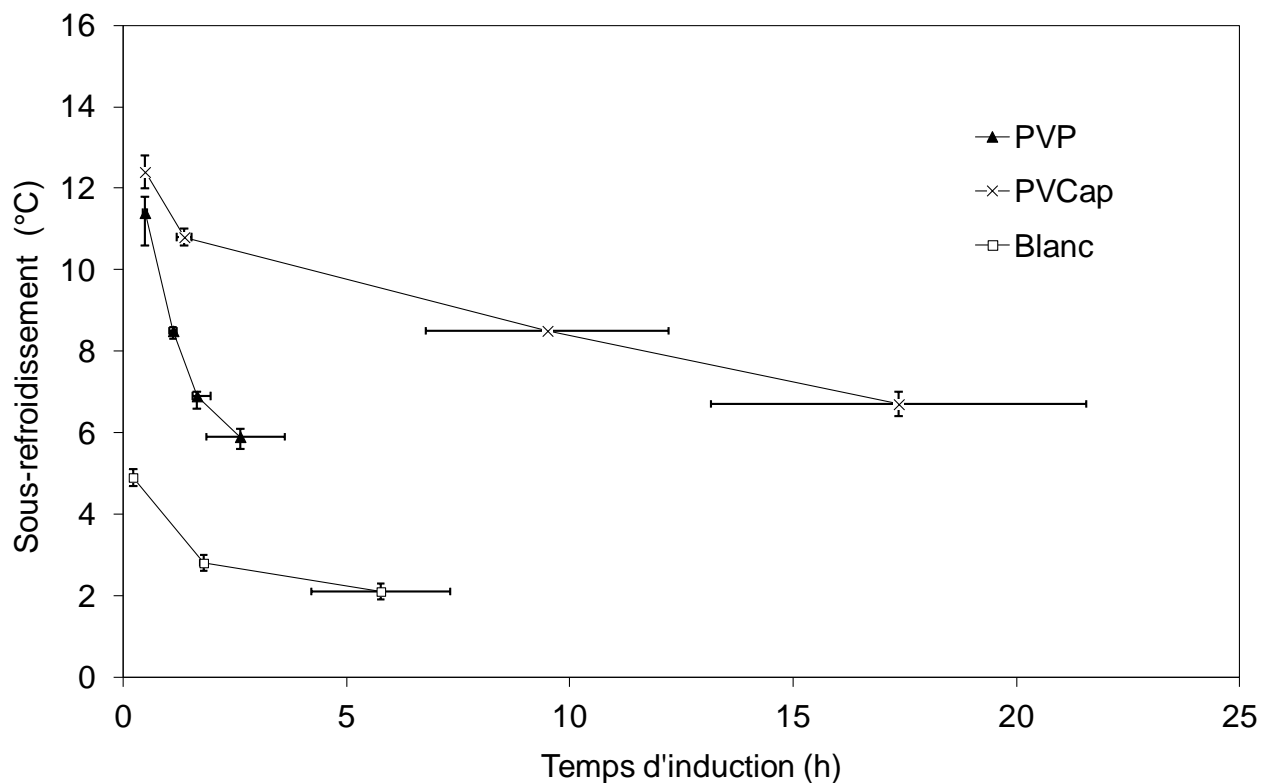


Figure 7. Temps d'induction mesurés pour différents sous-refroidissements

Dispersion des temps d'induction : max 40% et en général < 20% (contre plus de 150% pour les expériences sans utilisation de l'effet "mémoire" (vues slide#3)).

Addition de produits chimiques

Addition d'une faible quantité d'un produit chimique servant d'auxiliaire à la cristallisation de l'hydrate.

Exemple : tétrahydrofurane (THF).

Cet additif forme lui-même un hydrate.

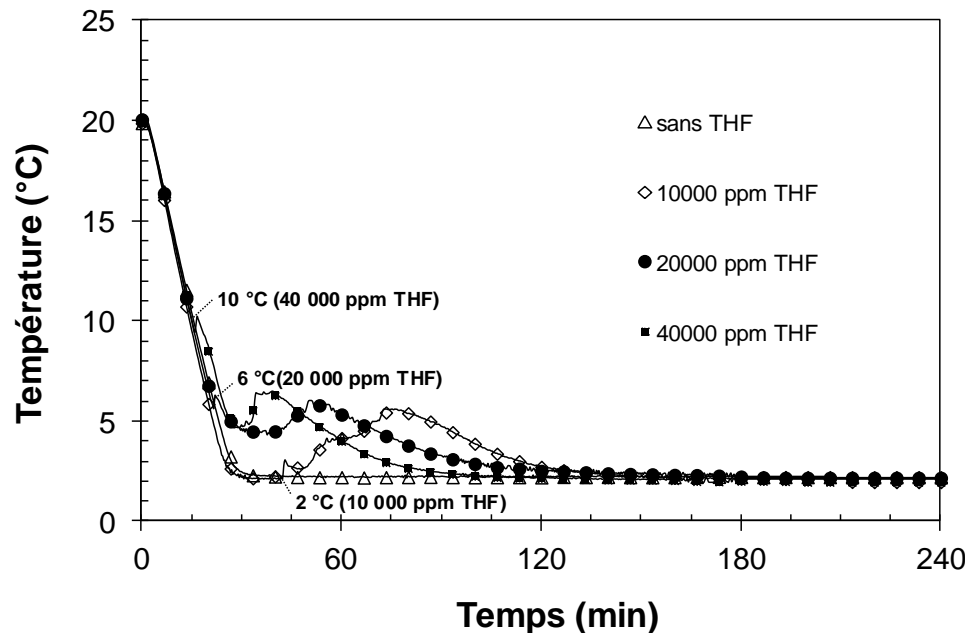


Figure 8. Température du système en fonction du temps pour différentes concentrations de THF.

Gaz : CO₂/CH₄

$\Delta T_{\text{sub}} = 5^\circ\text{C}$

Dans cette expérience, le système sans THF a été maintenu plus de 24h sous agitation (600 trs/min) sans que l'hydrate ne se forme.

Selon la quantité de THF présente la cristallisation se produit avant ou après que la température cible soit atteinte

→ d'où l'idée d'injecter le THF quand T_{cible} est atteinte

Ricaurte et al. *Fuel* **2014** 122 206-217

Ricaurte et al. *I&EC Research* **2013** 52 899-910

Torré et al. *Chem. Eng. Sci.* **2012** 82 1-13

Torré et al. *Energy Procedia* **2011** 4 621-628

Dispositif et protocole expérimentaux

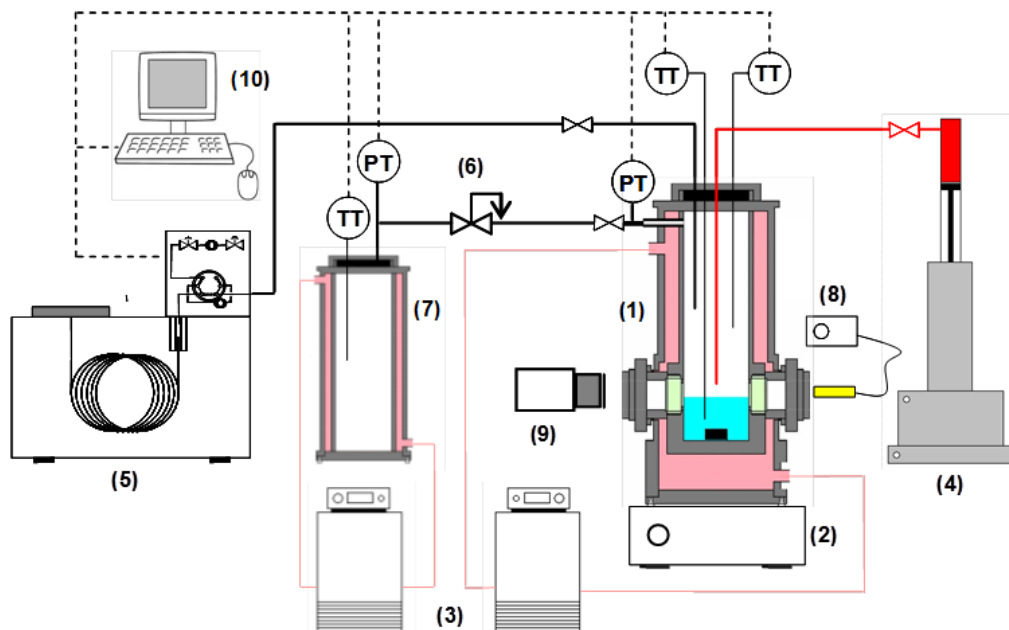


Figure 9. Dispositif expérimental

- (1) Réacteur HP (300 cc)
- (2) Agitateur magnétique
- (3) Bains thermostatés
- (4) Pompe seringue
- (5) Chromatographe à phase gazeuse
- (6) Détendeur
- (7) Réservoir HP
- (8) Source lumineuse
- (9) Webcam
- (10) Ordinateur (capture P, T)

Produits :

- (1) Eau déionisée
- (2) Gaz
- (3) Tensioactif

Protocole expérimental :

- (1) Pressurisation du réacteur (1), chargé de la solution, à partir de (7) via (6) et à $T = 20\text{ °C}$,
- (2) Fermeture des vannes, démarrage de l'agitation et abaissement de la température à 2 °C ,
- (3) Quand $P = \text{cte}$ à $T = 2\text{ °C}$, arrêt de l'agitation et injection du THF via (4),
- (4) Quand P atteint une valeur constante à $T = 2\text{ °C}$, remontée de la température à 20 °C .

Exemple d'expérience

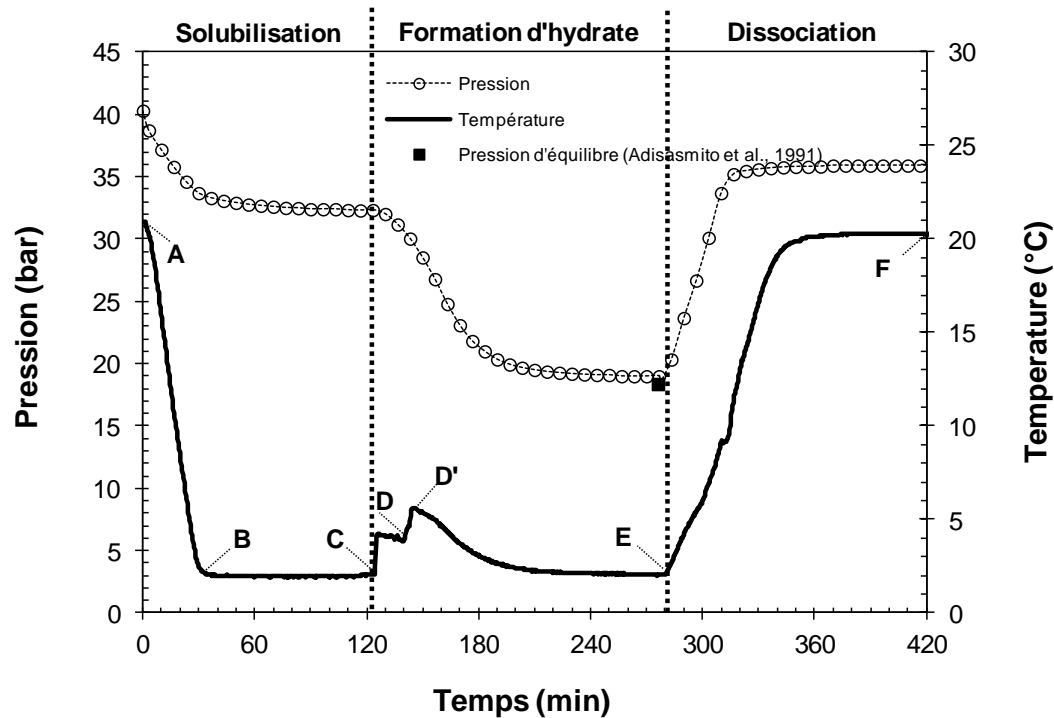


Figure 10. Variation de P et T au cours d'une expérience

Gaz : CO₂/CH₄

Tensioactif : SC₁₁S

$\Delta T_{\text{sub}} = 5 \text{ } ^\circ\text{C}$

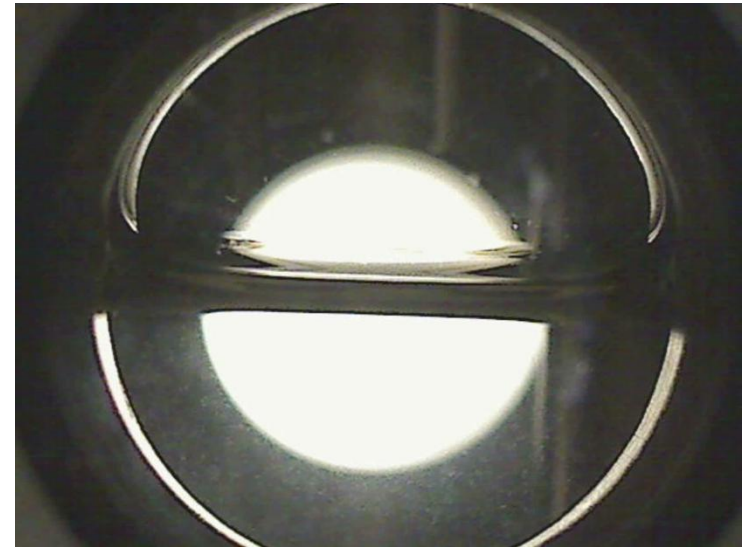


Figure 11. Vidéo du déclenchement de la cristallisation par injection de THF

Conclusions



- La zone de métastabilité entraîne des retards importants à la cristallisation et rend l'instant de la cristallisation aléatoire, en particulier pour les sous-refroidissements "faibles".



- L'utilisation de l'effet "mémoire" d'une eau ayant subi au préalable une formation d'hydrates permet de réduire la métastabilité du système.

Fonctionne pour la formation d'hydrates en milieux bulk et en milieux poreux.

Inconvénient : nécessite souvent un grand nombre d'expériences préliminaires pour déterminer les conditions adaptées au système étudié.



- L'injection d'une faible quantité de THF permet de rompre la métastabilité du système à un instant contrôlé.

MERCI DE VOTRE ATTENTION

