HAL
open science

Cristallisation des hydrates de gaz de CO2/N2 en émulsion cyclopentane/eau : Etude expérimentale et modélisation de la cristallisation

Aurélie Galfré, Ana Cameirão, Baptiste Bouillot, Jean-Michel Herri

To cite this version:

Aurélie Galfré, Ana Cameirão, Baptiste Bouillot, Jean-Michel Herri. Cristallisation des hydrates de gaz de CO2/N2 en émulsion cyclopentane/eau : Etude expérimentale et modélisation de la cristallisation. Cristal 7, May 2013, Toulouse & Albi, France. pp.N° Article- 1 à 8. hal-00850099

HAL Id: hal-00850099

https://hal.science/hal-00850099v1

Submitted on 5 Aug 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Cristallisation des hydrates de gaz de CO_2/N_2 en émulsion cyclopentane/eau : étude expérimentale et modélisation de la cristallisation

GALFRE Aurélie[a]*, CAMEIRAO Ana[a], BOUILLOT Baptiste[a], HERRI Jean Michel[a]

[a] Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
158 cours Fauriel, F-42023 St-Etienne Cedex 2, France

Résumé

Une nouvelle voie de captage du CO_2 par cristallisation d'hydrates de gaz dans une émulsion CP/eau à partir d'une fumée de combustion est proposée dans cette étude. Les premières expériences se sont focalisées sur l'étude des équilibres quadri phasiques (Gaz CO_2/N_2, eau liquide, cyclopentane liquide et Hydrate). Le cyclopentane est un promoteur thermodynamique de cristallisation et permet d'abaisser la pression d'équilibre des hydrates mixtes jusqu'à 97%, par rapport à la pression d'équilibre des hydrates de gaz formés sans promoteur. La sélectivité de captage du CO_2 dans les hydrates mixtes ($CP/CO_2/N_2$) est augmentée. La capacité de stockage du gaz est d'environ 40 m^3gaz/m^3hydrate (STP : Conditions Standards Température Pression). La modélisation cinétique de la cristallisation repose tout d'abord sur la recherche du régime limitant. Les constantes cinétiques de solubilisation des gaz dans l'eau pure et en émulsion ont été déterminées. La phase dispersée (cyclopentane) ne semble pas affecter le transfert gaz/liquide qui est contrôlé par la diffusion du gaz au sein de la phase porteuse (l'eau) puis au sein des gouttes. En régime permanent, la cristallisation est limitée par la diffusion du gaz à l'interface gaz/liquide. En régime non permanent, au démarrage de la cristallisation, on observe que l'apport du réactif gazeux est pris dans le gaz dissout dans le liquide. Une sonde de mesure granulométrique (Focused Beam Reflectance Measurements) a été ajoutée à l'appareillage et permet de visualiser la cristallisation et l'apparition de l'agglomération des hydrates mixtes.

Mots-clés : Hydrates de gaz, émulsion, thermodynamique, cinétique, cristallisation

1. Introduction

Les émissions de gaz à effet de serre anthropiques ont été identifiées comme une des principales sources responsables du changement climatique. Parmi ces gaz, le dioxyde de carbone est responsable de 55% des émissions. Les sources d'émissions industrielles et la production d'énergie représentent à elles seules 22% et 39% , respectivement, des émissions en dioxyde de carbone au niveau mondial. Une des voies envisagées pour réduire ces émissions est de capter le dioxyde de carbone à sa source puis de le stocker par la suite, par exemple dans des aquifères salins profonds. Dans une centrale thermique, les fumées de combustions contiennent une faible fraction molaire en dioxyde de carbone allant de 5 % à 15 %. Ces fumées sont émises à de forts débits et sont composées de dioxyde de carbone, d'azote, d'eau et d'impuretés (SO_2, NO_x). Le procédé d'extraction le plus couramment utilisé est l'absorption chimique du CO_2 par solvant à base d'amines. Il s'agit d'un procédé coûteux en matière première et en énergie, qui pénaliserait le rendement énergétique des centrales thermiques de 30% environ. Les travaux de recherche sont donc orientés vers de nouveaux procédés de captage dont le procédé de captage du CO_2 postcombustion par formation d'hydrates de gaz (Duc *et al.* 2007; Li *et al.* 2010; Linga *et al.* 2007). Les hydrates de gaz sont des composés cristallins où les molécules de gaz (CO_2, N_2…) sont piégées au centre de cavités formées par les molécules d'eau (Sloan et Koh, 2007). Le réseau cristallin est stabilisé thermodynamiquement par la présence du gaz selon des forces de van der Walls. Ils se forment à haute pression (2-20 MPa) et à basse température (273.15 K - 283.15 K) et possèdent une grande capacité de stockage de gaz (172 m^3 gaz (STP)/ m^3 hydrate). La séparation d'un mélange de gaz (par exemple, CO_2 +

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : galfre@emse.fr

N_2) repose sur la différence d'affinité existant entre le dioxyde de carbone et l'azote pour les cavités de l'hydrate. Selon la pression (2-10 MPa) et la température en jeu (273.15 K-283.15 K), les cavités ont plus d'affinité pour le dioxyde de carbone et l'hydrate s'enrichit en CO_2 tandis que le gaz s'en appauvrit. En dépressurisant ou en augmentant la température du système, le gaz enrichi en CO_2 se retrouve alors sous forme gazeuse. Dwain F. Spencer (1997) fût le premier à breveter le concept du procédé. Par la suite, des études technico-économiques préliminaires démontrèrent la viabilité du procédé (Duc *et al*., 2007; Tajima *et al*., 2004). Les améliorations à effectuer pour rendre le procédé plus compétitif se portent sur la diminution de la pression des étages de compression et sur la réduction du nombre d'étages de séparation. Les promoteurs thermodynamiques de cristallisation sont ainsi étudiés. Le promoteur va stabiliser la structure en occupant partiellement les cavités. Les hydrates se forment alors dans des conditions (pression, température) plus douces. On constate aussi que la sélectivité de captage en CO_2 peut aussi être modifiée favorablement. Parmi les promoteurs thermodynamiques listés dans la littérature, le cyclopentane (CP), est décrit comme le promoteur organique le plus performant pour abaisser la pression de formation (Mohammadi and Richon, 2009; Tohidi *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2009). L'hydrate formé possède des grandes cavités au nombre de 8 pouvant être occupées par le CP tandis que les petites cavités au nombre de 16 peuvent piéger des petites molécules (CO_2, N_2).

Dans notre étude, les premières expériences ont permis de déterminer les points d'équilibre des hydrates mixtes de $CP/CO_2/N_2$ pour une température comprise entre [283.5, 287.5 K], une pression dans l'intervalle [0.76, 2.23 MPa] et pour une fraction molaire en CO_2 du gaz variant de 8.8% à 80.7 %.

L'aspect cinétique a aussi été étudié. Les constantes cinétiques de solubilisation des gaz dans l'eau pure et en émulsion ont été mesurées, puis le régime limitant la cristallisation a été déterminé. Une sonde de mesure granulométrique (Focused Beam Reflectance Measurements) a été ajoutée à l'appareillage et permet de visualiser la cristallisation et l'apparition de l'agglomération des hydrates mixtes.

2. Matériels et méthodes

2.1. L'appareillage

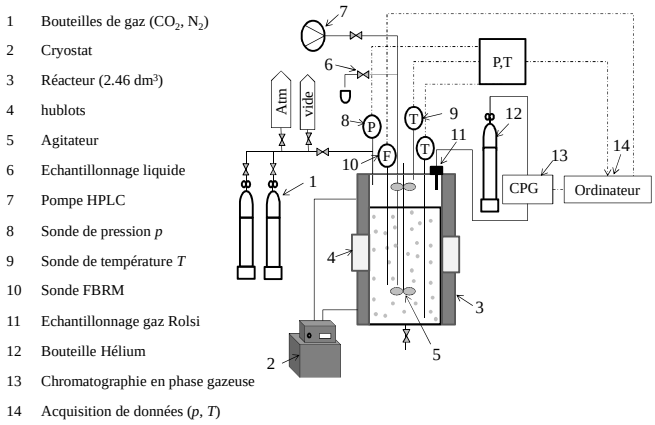

Figure 1. Schéma de l'appareillage

Le dispositif expérimental (Figure 1) comprend un réacteur batch (P_{max}=130 bars à 100°C- 2,46l), muni d'une double enveloppe alimentée par un cryostat HUBER CC3-K6. Deux hublots, de part et d'autre du réacteur, permettent de visualiser l'apparition des cristaux. L'agitation est assurée par deux turbines Rushton (ciel gazeux et liquide). Le réacteur est équipé de deux capteurs de température (sondes Pt100, précision 0,1 K) pour mesurer les températures de la phase liquide et de la phase gazeuse et d'un capteur de pression (0-10 MPa ou 0-2 MPa selon le besoin, précision 0,01 MPa ou 0,001 MPa). L'acquisition de ces grandeurs au cours du temps est effectuée par un programme sous Labview. La phase gazeuse est alimentée par des bouteilles de gaz. Elle est analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (modèle Varian 450 GC) en ligne, après échantillonnage par une vanne Rolsi©. L'émulsion peut être introduite dans le réacteur par l'intermédiaire d'une pompe haute pression PU-1587 (JASCO). Un tube

plongeant et une vanne permettent d'effectuer un prélèvement de liquide sous pression. Une sonde FBRM recueille la distribution en longueurs de corde du système étudié (émulsion, cristaux).

2.3. Protocole : étude thermodynamique des hydrates mixtes

Dans un premier temps, le réacteur vide et les canalisations de gaz sont purgées afin d'éliminer la présence de gaz. Le premier gaz (CO_2 ou N_2) est introduit dans le réacteur à la pression désirée par l'intermédiaire du jeu de vannes. On attend les stabilisations de la température (282 K) et de la pression (réalisée rapidement par agitation du mélange) pour ensuite vérifier la composition du gaz par CPG. Après avoir purgé les canalisations de gaz de nouveau, le second gaz est ajouté dans le réacteur, le mélange est de nouveau stabilisé en température et en pression et analysé par CPG. La composition du mélange de gaz initiale est alors connue. L'agitation est stoppée. L'émulsion (environ 1000 g d'eau, 6,67 % en masse de cyclopentane, 10 ppm de lithium dans l'eau, 0,04 % masse eau de Tween80®) est introduite dans le réacteur par l'intermédiaire de la pompe haute pression, ce qui se traduit par une augmentation de la température et de la pression au sein du réacteur. L'agitation est ensuite remise en route (N = 400 rpm). On observe une diminution rapide de la pression (Figure 2a) due en grande partie à la solubilisation des gaz. Après un certain temps, un changement de pente de la pression et une forte exothermie indiquent la nucléation des hydrates. La pression et la température diminuent par la suite jusqu'à atteindre un palier qui traduit un pseudo-équilibre. L'étape de dissociation (Figure 2b) est alors mise en œuvre. La température est augmentée par palier de 1 K. A chaque palier de température et de pression, le gaz est analysé et un échantillon d'émulsion est prélevé. L'opération est renouvelée jusqu'à dissociation complète des hydrates mixtes.

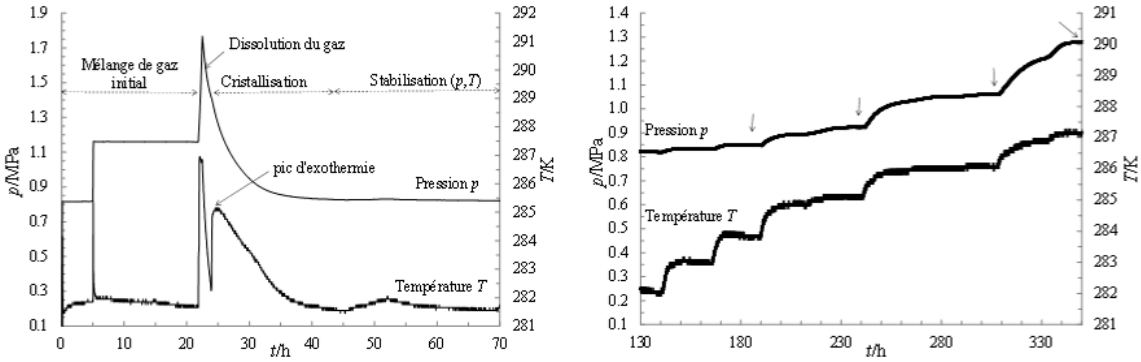

Figure 2. Etape de cristallisation des hydrates mixtes de CO_2/N_2/CP (a, à gauche) et étape de dissociation (b, à droite). Pour les deux figures sont illustrées les évolutions de la pression p et de la température liquide T en fonction du temps t. Remarque : Pour plus de lisibilité, les données entre 70 h et 130 h n'ont pas été indiquées et constituent simplement un palier de (température, pression). Après 340 h, il n'y a plus d'hydrates dans le système.

2.4. Protocole expérimental : étude cinétique des hydrates mixtes

Dans l'étude cinétique, l'émulsion contient environ 1000 g d'eau, de 0 à 27,8 % en masse de cyclopentane en solution, 10 ppm de lithium dans l'eau et 0,04 % à 1 % en masse d'eau de Tween80®. Le Tween80® est un émulsifiant qui permet d'éviter la coalescence des gouttes à 600 rpm et n'a aucun effet cinétique: quelle que soit la concentration en Tween80® (0 à 1 %), la cinétique de cristallisation ne change pas.

2.4.1. Etude de la solubilisation d'un gaz pur (CO_2 ou N_2) dans l'eau ou dans une émulsion CP/eau.

Le gaz pur (CO_2 ou N_2) et le liquide sont introduits dans le réacteur de la même façon que dans le paragraphe 2.3. A l'instant t = 0, l'agitation est mise en route (N = 200 à 600 rpm) et une forte diminution de la pression est observée jusqu'à saturation du liquide en gaz, ce qui se traduit par une stabilisation de la pression (Figure 2a). Ce protocole permet de déterminer la quantité de gaz consommée par solubilisation, sans formation d'hydrate mixte.

2.4.2. Protocole expérimental-Etude de la cinétique de la cristallisation

Le protocole expérimental (uniquement l'étape de cristallisation) décrit dans le paragraphe 2.3. est repris quasiment à l'identique (Figure 2a). Pour simplifier l'étude, dans un premier temps, seul le CO_2 pur est étudié. La sonde FBRM est par ailleurs utilisée pour suivre l'évolution de la distribution en longueurs de

corde de l'émulsion avant cristallisation, puis des particules et de l'émulsion partiellement consommée durant la cristallisation. Il s'agit ici d'étudier la cinétique de la cristallisation dans les premières heures où celle-ci apparaît et de mettre en évidence les étapes de nucléation, croissance et agglomération du système.

3. Résultats et discussions

3.1. Données d'équilibre des hydrates mixtes de $CP/CO_2/N_2$

Les gaz initialement introduits dans le réacteur se répartissent au sein des quatre phases en présence (gaz (G), eau liquide (L_w), cyclopentane liquide (L_{hc}), hydrate (H)). Par l'intermédiaire de bilans de matière et de mesures expérimentales (*p*, *T*, fraction molaire du gaz y'_{CO2}, mesure de la concentration en lithium : traceur chimique qui permet de calculer le nombre de moles d'eau consommée par la cristallisation), la quantité de gaz piégé au sein des hydrates mixtes et la fraction molaire en dioxyde de carbone z'_{CO2} des hydrates mixtes sont estimées (détails dans Herri *et al.*, (2011)). Les données à l'équilibre (*p*, *T*, z'_{CO2}) des hydrates mixtes de $CP/CO_2/N_2$ sont comparées à celles du système tertiaire (CO_2, N_2, H_2O) où les hydrates de gaz de CO_2/N_2 sont formés sans promoteur. Ces dernières sont simulées à l'aide du programme GazHyDyn (Herri *et al.*, 2011).

Le cyclopentane diminue la pression d'équilibre des hydrates mixtes de ($CP/CO_2/N_2$) de 95 % à 97 % (par rapport à la pression d'équilibre des hydrates de gaz formés sans promoteur) (Figure 3b). La sélectivité de captage du CO_2 dans les hydrates mixtes ($CP/CO_2/N_2$) est favorisée au détriment de l'azote (Figure 3a). La capacité de stockage (*GSC*) (Duc *et al.*, 2007) est comprise entre [30 - 60] m^3 gaz (STP) /m^3 hydrate et sa moyenne se situe à 40 m^3 gaz (STP) /m^3 hydrate. La *GSC* est diminuée de 65 % par rapport à un hydrate de gaz formé essentiellement de CO_2 /N_2 et de 77 % si on considère théoriquement un hydrate formé de cyclopentane et de gaz dont l'ensemble des petites cavités est occupé par le gaz. Cela démontre que les cavités sont partiellement remplies.

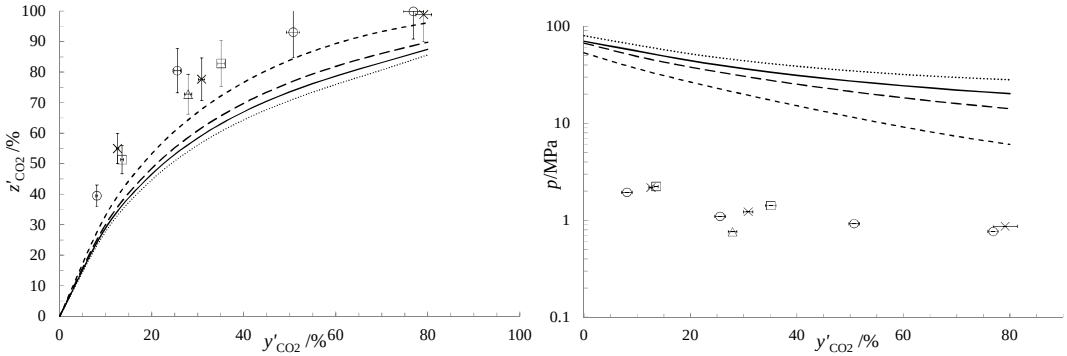

Figure 3. A gauche (a): Fraction molaire du CO_2 dans l'hydrate en fonction de la fraction molaire du CO_2 dans le gaz à l'équilibre. A droite (b): Evolution de la pression d'équilibre en fonction de la fraction molaire du CO_2 dans le gaz. Points expérimentaux, hydrates mixtes de $CP/CO_2/N_2$: (Δ) 282.5 K, (○) 285.3 K, (×) 286.2 K, (□) 287.3 K. Simulations, hydrates de CO_2/N_2 sans promoteur : 282.5 K (---), 285.3 K (– – –), 286.2 K (—) et 287.3 K (·····)

3.2. Etude cinétique

3.2.1. Evolution de la constante de transfert de dissolution en fonction de la vitesse d'agitation et de la fraction massique en cyclopentane.

Lors de la dissolution d'un gaz dans un liquide, la vitesse de transfert *r* [mol.s^{-1}] coté liquide peut être exprimée par la relation :

$$r = k_{Lw} a \cdot V_w \frac{\rho_w}{M_w}\left[x_{ext,j}^{L_w} - x_{w,j}^{L_w}\right] \; ; j = CO_2 \text{ or } N_2 \qquad (1)$$

a désigne la surface spécifique d'échange, $x_{ext,j}^{L_w}$ est la fraction molaire du gaz au voisinage immédiat de l'interface dans l'eau tandis que $x_{w,j}^{L_w}$ désigne la fraction molaire du gaz dans le volume liquide porteur (c.-à-d. l'eau). On utilise l'approximation suivante dans toutes les équations: $n_{w,j}^{L_w} << n_w^{L_w}$; $n_{CP,j}^{L_{hc}} << n_{CP}^{L_{hc}}$, ce qui revient à confondre fraction et rapport molaire. Le réacteur opère en mode fermé : la baisse de pression du

gaz est directement reliée à la quantité consommée exprimée selon la loi de comportement du gaz $pV_G = ZnRT$. La vitesse de consommation du gaz ($\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -r$) peut donc être directement dérivée des mesures de pression et de température. On considère, en première approximation, que la fraction molaire à l'interface gaz/liquide est à l'équilibre physique et qu'elle peut s'exprimer selon la loi de Henry $x^{\mathrm{L_w}}_{\mathrm{ext,CO_2}} = \phi hp$. Par ailleurs, on suppose que l'équilibre entre la phase dispersée et l'eau est atteint très rapidement ($x^{\mathrm{L_{hc}}}_{\mathrm{CP,CO_2}} = \alpha x^{\mathrm{L_w}}_{\mathrm{w,CO_2}}$) où α désigne le coefficient de partage entre la phase porteuse et la phase dispersée. Dans l'eau pure, la constante de transfert $k_{\mathrm{Lw}}a$ dépend essentiellement de la vitesse d'agitation (Figure 4a). Sa valeur paraît constante à faible vitesse d'agitation puis un changement du régime hydrodynamique est observé pour une vitesse supérieure à 400 rpm. Cette valeur semble correspondre à l'apparition d'un vortex (et de bulles de gaz). Notons que la pression n'a pas d'influence sur la valeur de la constante de transfert (Chang et Morsi, 1991) : une seule pression a donc été testée. Par ailleurs, les constantes de transfert $k_{\mathrm{Lw}}a$ du CO_2 et du N_2 sont légèrement différentes : les diffusivités du dioxyde de carbone et de l'azote étant très proches, le $k_{\mathrm{Lw}}a$ ne dépend que du caractère hydrodynamique et de la géométrie du système, la différence observée est donc attribuée à la précision de la mesure expérimentale au niveau de l'azote. Dans une émulsion CP/eau, la vitesse de consommation du gaz n'est pas affectée par la présence de la phase dispersée : la constante de transfert gaz/liquide $k_{\mathrm{Lw}}a$ reste constante pour des fractions molaires de CP inférieures à 8 % en masse (Figure 4b) et ce jusqu'à la transition de l'émulsion vers une émulsion eau/CP (proche de 27 % en masse en CP). Cette invariance de la constante de transfert $k_{\mathrm{Lw}}a$ indique par ailleurs la non-participation des gouttes de cyclopentane au transfert du gaz à l'interface gaz/liquide. Une dissolution de type gaz dans l'eau puis de l'eau vers la phase organique (Dumont and Delmas, 2003; Linek and Beneš, 1976) est donc très probable.

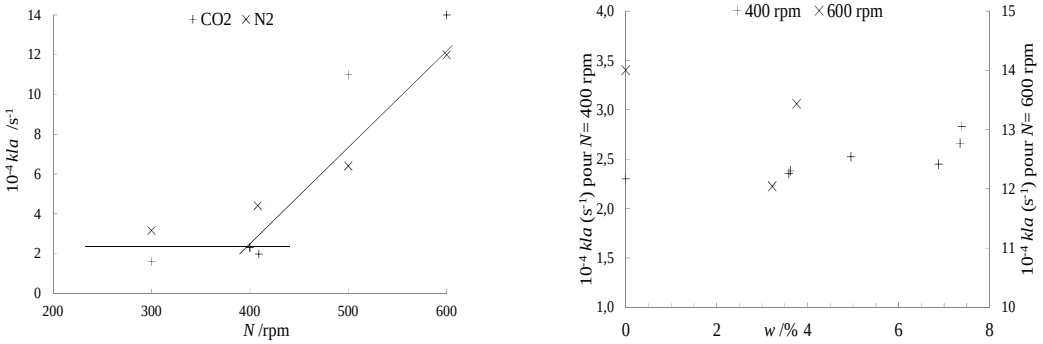

Figure 4. Evolution de la constante de transfert à l'interface gaz/liquide $k_{lw}a$ en fonction de la vitesse d'agitation N dans l'eau pure (a, à gauche) et en fonction de la fraction massique du cyclopentane w à N=400 rpm et à N=600 rpm pour le CO_2 (b, à droite)

<u>Remarque :</u> L'azote n'a montré aucune affinité pour le cyclopentane lors d'expériences de solubilité pratiquées dans notre laboratoire : sa dissolution en émulsion n'a donc pas été testée.

3.2.2. Etude du régime limitant de la cristallisation : le cas du CO_2

Le modèle cinétique repose sur la théorie de la cristallisation et sur les lois régissant les transferts de matière aux interfaces. De façon simplifiée, on peut résumer la formation des hydrates de gaz en trois étapes :

- Le gaz se diffuse depuis le ciel gazeux jusqu'au cœur du liquide appelé « bulk » (constante de transfert k_{Lw}). La résistance au transfert dans la couche limite côté gaz est supposée négligeable.
- Le gaz solubilisé dans le bulk diffuse au travers de la couche limite côté liquide entourant les particules (constante de transfert k_{d}).
- A l'interface du cristal, il se passe une adsorption de type Langmuir entre l'eau, le cyclopentane ou les molécules de gaz, qui permet de les incorporer dans le cristal (constante de transfert k_{r}). De nombreuses études ont démontré que la nucléation apparaissait à l'interface huile (c.-à-d. CP) /eau (Taylor *et al.*, 2007).

De nombreux auteurs dont (Herri *et al.*, 1999; Skovborg et Rasmussen, 1994) ont identifié le transfert du gaz à l'interface gaz/liquide comme étant l'étape limitante (dans des systèmes comportant une seule phase

d'eau pure). Les constantes réactionnelles et diffusionnelles deviennent alors non mesurables sauf à utiliser des outils de mesure granulométrique. L'objet du travail est donc d'identifier la nature du régime limitant la cristallisation.

Quels que soient les processus de cristallisation (germination, croissance, agglomération), l'équation (1), régissant la cinétique de transfert du gaz à l'interface gaz-liquide, peut être mesurée. La fraction molaire du gaz $x_{w,j}^{L_w}$ dans l'eau est intimement liée aux processus de cristallisation qui consomment le gaz, et à l'apport de gaz *via* l'interface gaz/liquide. La constante de transfert $k_{Lw}a$ est quant à elle liée à l'encombrement de la surface d'échange et à une diminution de celle-ci lorsque des hydrates viennent y flotter. Lors de la cristallisation, en étudiant l'évolution de la consommation gazeuse au cours du temps, on s'aperçoit que celle-ci est parfaitement linéaire pour des vitesses d'agitation comprises entre 400 et 600 rpm (Figure 5 a) lorsque la nucléation est rapide ($t_{induction}$<1h). Cette linéarité correspond à une limitation diffusionnelle à l'interface gaz/liquide : à l'apparition de la nucléation, la fraction molaire dans la phase liquide $x_{w,j}^{L_w}$ chute brutalement du fait de la consommation rapide du gaz dans la phase liquide pour former des hydrates. Sa valeur chute à celle de la fraction molaire d'équilibre de la phase hydrate $x_{j,eq}^{H}$. L'équation (1) devient donc : $r = \left(k_{Lw}a\right)_{eq} \cdot V \frac{\rho_w}{M_w}\left[x_{ext,CO_2}^{L_w} - x_{CO_2,eq}^{H}\right]$

La constante de transfert $\left(k_{Lw}a\right)_{eq}$ est alors accessible et est représentée sur la Figure 5b : sa valeur maximale atteint celle de la constante de transfert de dissolution $k_{Lw}a$ (Figure 4a).

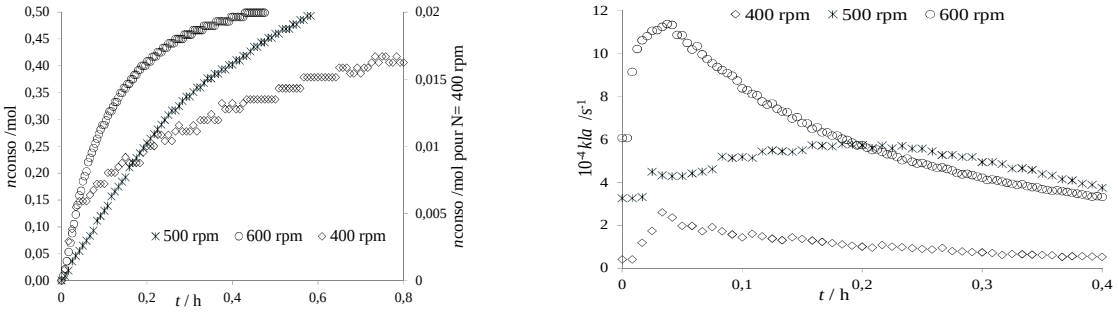

Figure 5. Nombre de mole consommée (a, à gauche) et constante de transfert à l'interface gaz/liquide $(kla)_{eq}$ (b, à droite) en fonction du temps au cours de la cristallisation du CO_2 dans une émulsion CP/ eau à 3,6 % massique.

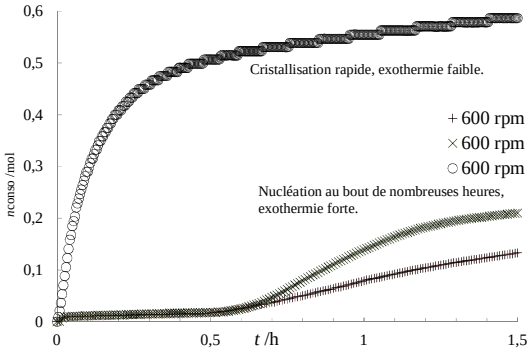

Figure 6. Nombre de mole consommée en fonction du temps au cours de la cristallisation .Gaz pur (CO_2), émulsion cyclopentane/ eau à 3,6 %.

La constante de transfert apparente $\left(k_{Lw}a\right)_{eq}$ croît en début de cristallisation puis diminue rapidement du fait de la consommation du cyclopentane et de l'encombrement de l'interface gaz/liquide par les hydrates. Les expériences ont par ailleurs démontré que sa valeur ne dépend pas de la fraction massique initiale en CP. Enfin, dans le cas d'une cristallisation qui apparaît au bout de nombreuses heures et dont l'émulsion est alors complètement saturée en gaz, on observe une exothermie réactionnelle très forte, qui traduit un processus de cristallisation intense. Cependant aucune consommation gazeuse n'a été notée (Figure 6). Ce phénomène a été aussi observé dans les travaux de Subramanian et Sloan (2002) et de Taylor *et al.*

(2007). Dans ce second cas, dans les premières minutes de la cristallisation, la formation des hydrates est seulement alimentée par le gaz présent au sein du liquide. Comme la force motrice de la cristallisation est la différence existant entre la fraction molaire du gaz dans le liquide $x_{w,j}^{L_w}$ et la fraction molaire de l'hydrate à l'équilibre $x_{j,eq}^{H}$ (Englezos *et al.*, 1987) et que l'exothermie réactionnelle porte la température jusqu'à la valeur de l'équilibre thermodynamique, on observe un arrêt de la consommation gazeuse. Ensuite, lorsque la température re-diminue, la valeur de $x_{w,j}^{L_w} - x_{j,eq}^{H}$ augmente, et la cristallisation peut se remettre en route, et provoquer une consommation de gaz. L'apport de gaz par l'interface gaz/liquide devient ensuite nécessaire pour poursuivre la cristallisation et un régime permanent s'établit, sous un contrôle diffusionnel (Figure 6) dont la constante de transfert à l'interface gaz/liquide peut être estimée.

3.2.2. Mise en évidence de la cristallisation à l'aide d'une sonde FBRM

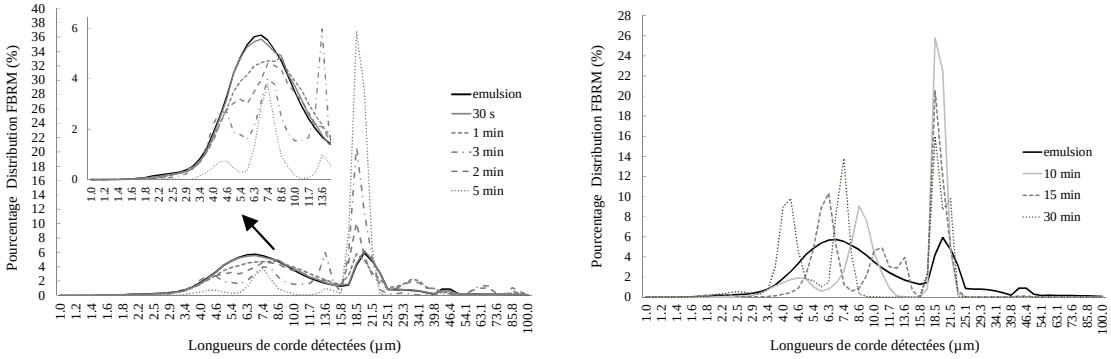

Figure 7. Distribution en pourcentage des longueurs de corde: signal de l'émulsion (moyenne sur 1h) puis de la cristallisation sur 30 min. Gaz pur (CO_2), émulsion cyclopentane/ eau à 3,6 %, 600 rpm.

Une sonde FBRM est utilisée pour suivre l'évolution de la distribution en longueurs de corde de l'émulsion avant et durant la cristallisation. Les avantages de ce type de sonde sont de pouvoir être utilisé dans un milieu à haute pression, concentrée en cristaux et d'obtenir une mesure directe de la population sans échantillonnage. Par contre, le signal nécessitent d'être transformée mathématiquement en distribution de tailles de particules, ce qui n'est pas évident puisqu'on est obligé de supposer la forme acquise par les particules. Sur la figure 7, les distributions en longueurs de corde au sein de l'émulsion à différents temps de cristallisation sont illustrées. Avant la cristallisation, la distribution est constante et est représentative de la polydispersité de l'émulsion. Puis, la nucléation apparaît (t = 0s) : les longueurs de corde en dessous de 15 µm disparaissent dès les premières minutes. La distribution en longueurs de corde se décale sur les plus grandes tailles, ce qui est caractéristique d'une agglomération. Enfin, lorsque les agglomérats deviennent trop imposants, la distribution se modifie : de l'attrition et de la cassure semblent apparaître mais aussi à une compaction des agglomérats.

Conclusion

Le cyclopentane a été étudié en tant que promoteur thermodynamique : la pression d'équilibre des hydrates mixtes ($CP/CO_2/N_2$) est diminuée de 95 à 97 %, la sélectivité de captage du CO_2 est favorisée au détriment de l'azote et la capacité de stockage approche 40 m^3gaz (STP)/m^3hydrate. Les constantes cinétiques de vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau pure et en émulsion ont été déterminées. L'émulsion ne semble pas affecter le transfert gaz/liquide qui est contrôlé par la diffusion du gaz au sein de la phase porteuse (l'eau) puis dans la phase dispersée. Aux différentes vitesses d'agitation testées, la cristallisation semble être limitée par la diffusion du gaz à l'interface gaz/liquide. Par contre, lorsque le système est saturé en gaz et pour une exothermie réactionnelle très forte, on observe une cristallisation différente : l'alimentation en gaz des hydrates est assurée par la phase liquide lors des premières minutes de la cristallisation. Une sonde de mesure granulométrique (Focused Beam Reflectance Measurements) permet de visualiser la cristallisation et l'apparition de l'agglomération des hydrates mixtes mais l'exploitation des données s'avère difficile.

Bibliographie

Duc, N.H., Chauvy, F., Herri, J.-M., 2007. Energy Conversion and Management 48, 1313–1322.
Dumont, E., Delmas, H., 2003. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 42, 419–438.
Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., 1987. Chemical Engineering Science 42, 2659–2666.
Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A., 2011. Fluid Phase Equilibria 301, 171–190.
Herri, J.M., Pic, J.S., Gruy, F., Cournil, M., 1999. AIChE Journal 45, 590–602.
Kang, S.P., Lee, H., Lee, C.S., Sung, W.M., 2001. Fluid Phase Equilibria 185, 101–109.
Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, X., Wang, Y., 2010. Chinese Journal of Chemical Engineering 18, 202–206.
Linek, V., Beneš, P., 1976. Chemical Engineering Science 31, 1037–1046.
Linga, P., Kumar, R., Englezos, P., 2007. Journal of hazardous materials 149, 625–629.
Mohammadi, A.H., Richon, D., 2009. Chemical Engineering Science 64, 5319–5322.
Skovborg, P., Rasmussen, P., 1994. Chem. Eng. Sci. 49, 1131–1143.
Sloan, D.E., Koh, C.A., 2007. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd Revised edition. ed. CRC Press Inc.
Spencer, D.F., 1997. Methods of selectively separating CO.sub.2 from a multicomponent gaseous ...
Subramanian, S., Sloan, E.D., 2002. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hdyrate. Yokohama, pp. 856–861.
Tajima, H., Yamasaki, A., Kiyono, F., 2004. Energy 29, 1713–1729.
Taylor, C.J., Miller, K.T., Koh, C.A., Sloan Jr., E.D., 2007. Chemical Engineering Science 62, 6524–6533.
Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., Burgass, R.W., Ostergaard, K.K., 1997. Fluid Phase Equilibria 138, 241–250.
Zhang, J., Yedlapalli, P., Lee, J.W., 2009. Chemical Engineering Science 64, 4732–4736.

Crystallisation of gas hydrate in oil-in-water emulsion: experimental and modelling studies

GALFRE Aurélie[a]*, CAMEIRAO Ana[a], HERRI Jean Michel[a]
[a] Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
158 cours Fauriel, F-42023 St-Etienne Cedex 2, France

ABSTRACT

A new technology for CO_2 separation and capture from flue gases by gas hydrates crystallization is studied in an emulsion of CP in water. Preliminary studies investigated the determination of the equilibrium data of the quaternary system (Gas (CO_2/N_2), aqueous phase, cyclopentane phase and Hydrate). Cyclopentane, which is a very good hydrate former, allows decreasing the equilibrium pressure to 95 % up to 97 % (relative to the equilibrium pressure without cyclopentane), enhances the CO_2 selectivity in hydrates and gas storage approaches 40 m^3gas (STP) /m^3hydrate. Kinetic constants of dissolution of gases in pure water and in the emulsion were determined. The cyclopentane droplets do not seem to participate in the gas/ liquid mass transfer: the gas diffuses through the continuous phase (water), then into the droplets. Crystallization seems limited by diffusion of the gas at the gas/ liquid interface, which gets in the way in the determination of the intrinsic kinetic constants of crystallization. But when the system reaches saturation point and after that the crystallisation processes with a large exothermic peak, the crystallization is different. The gas for the formation of hydrates is provided by the gas dissolved in the liquid phase during the first stage of the crystallization (no pressure drop). This could allow the measurement of intrinsic kinetic constants of the crystallization in a further work. A Focused Beam Reflectance Measurements (FBRM) probe allows evidencing the crystallization and the agglomeration phenomenon by a sharp change in the mean chord length and a spread of the Chord Length Distribution.

Keywords: gas hydrates, emulsion, thermodynamic, kinetic, crystallization

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : galfre@emse.fr