

CRISTALLISATION D'HYDRATES DE GAZ DANS UNE COLONNE A BULLES

Jérôme DOUZET^{*}, Alain LALLEMAND¹, Fabien CHAUVY¹, Jean-Michel HERRI¹

1- Mines Saint-Étienne - Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels" (SPIN) - Département "Procédés pour l'Environnement et les Géo-ressources" (PEG) - 158, cours Fauriel - 42 023 Saint-Étienne Cedex 2.

^{*} jerome.douzet@mines-stetienne.fr

Mots clés : hydrates de gaz, cristallisation, colonne à bulles, intensification de procédé

Résumé

Initialement étudiée pour répondre à des problèmes de bouchages de conduites pétrolières, la cristallisation des hydrates investit depuis plusieurs années divers champs d'applications dont la séparation, la capture et le stockage de gaz, la génération de sorbets caloporteurs ou le traitement des eaux. Des études amont en laboratoire (détermination des conditions d'équilibre thermodynamique et des cinétiques de cristallisation) jusqu'aux études visant des applications industrielles (proof of concept ou pilotes), la question du design des réacteurs est primordiale.

Par rapport aux conditions ambiantes, la cristallisation d'hydrates s'opère le plus souvent en baissant la température et en augmentant la pression. Elle fait généralement intervenir une phase liquide (de l'eau) et une phase gazeuse. Les études les plus récentes font intervenir des additifs thermodynamiques solubles (THF : tétrahydrofurane), insolubles (cyclopentane) ou ioniques (TBAB : tétra-*n*-butyle ammonium) qui permettent d'abaisser notablement les pressions d'équilibre des hydrates de gaz. Il demeure que les auteurs successifs (références [1] à [7]) ont tous identifié que l'étape limitante de la cristallisation est le transfert gaz/liquide.

La présente communication (poster) a pour but de donner les grandes lignes du dimensionnement d'un réacteur de type « colonne à bulle » dans lequel nous cherchons à maximiser le transfert gazeux.

Dans ce type de réacteur, la phase gazeuse est injectée par le bas, elle traverse ensuite la colonne pour réagir avec le liquide et peut être récupérée / recyclée en haut du réacteur. Ce type de technologie, en plus d'améliorer le transfert gaz/liquide, présente donc également l'intérêt de pouvoir fonctionner en boucles ouvertes (liquide et/ou gaz). Ce réacteur peut être utilisé en laboratoire pour divers études de caractérisation. Il est également utilisé comme « brique technologique » d'un procédé plus complet qui nous permet de le tester pour des applications de séparation/captage de gaz ou de génération de matériaux à changement de phase. Nous présenterons ainsi la construction d'un nouvel appareillage (Figure 1) et de ses possibles utilisations au sein de petites unités pilotes.

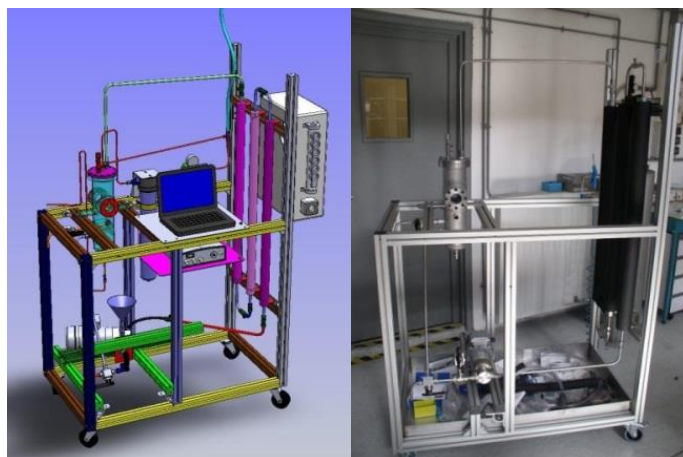


Figure 1. Conception et construction du réacteur de type colonne à bulles avec systèmes de régulation de circulation du gaz sous pression en boucle ouverte et de contrôle en température du liquide en boucle fermée.

Ce poster, à vocation très technologique décrit le prototype installé et les évolutions que nous proposons :

- Fonctionnement actuel de type étude de laboratoire (Figure 2) : gaz en boucle ouverte, liquide refroidi en boucle fermée. Rajout possible d'un système extérieur de recirculation du gaz (du haut de la colonne vers le bas).
- Exemple de fonctionnement au sein d'une unité pilote : ajout d'un finisher (réacteur de dissociation des hydrates) pour une application de traitement de gaz.

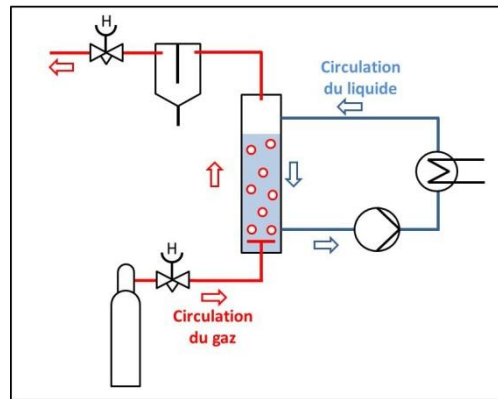


Figure 2. Schéma de fonctionnement actuel de l'appareillage de type colonne à bulles.

Remerciements :

L'appareillage construit lors de ce projet a reçu le soutien financier d'AVENE PME, Institut Carnot M.I.N.E.S.

Références :

- [1]. Vysniauskas A, Bishnoi P.R. A kinetic study of methane hydrate formation. Chemical engineering science. 1983, 38, No.7, 1061-1072.
- [2]. Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P, Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation of methane and ethane gas hydrates. Chemical engineering science 1987, 42, No.11:2647-2658.
- [3]. Englezos P, Dholabhai P, Kalogerakis N, Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. Chemical engineering science 1987, 42, No.11:2659-2666.
- [4]. Skovborg P, Rasmussen P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. Chemical engineering science 1994, 49, No.8:1131-1143.
- [5]. Herri J.M, Pic J.S, Gruy F, Cournil M. Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing. AIChE journal 1999, 49, Vol.45, No.3:590-602.
- [6]. Herri J.M, Gruy F, Pic J.S, Cournil M, Sinquin M. Interest of in-situ particle size determination for the characterization of methane hydrate formation. Application to the study of kinetic inhibitors. Chemical engineering science 1999, Vol.54, No.12:1849-1858.
- [7]. Pic J.S, Herri J.M, Cournil M. Mechanisms of methane hydrate crystallization in a semibatch reactor, influence of a kinetic inhibitor : Polyvinylpyrrolidone. Annals of the New York academy of sciences 2000, 912:564-575.