




Open Archive Toulouse Archive Ouverte

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/21957>

To cite this version:

Torré, Jean-Philippe  and Plantier, Frédéric and Dicharry, Christophe and Diaz, Joseph and Broseta, Daniel and Guerton, Fabrice and Marlin, Laurent and Péré, Eve and Grenet, Jean-Paul and Haillot, Didier and Bedecarrats, Jean-Pierre *CATHY : une plateforme expérimentale multi-échelles pour l'étude et la CARacTérisation d'HYdrates de gaz.* (2013) In: Congrès CRISTAL 7 - Cristallisation et Précipitation Industrielles, 16 et 17 mai 2013, 16 May 2013 - 17 May 2013 (Toulouse, France). (Unpublished)

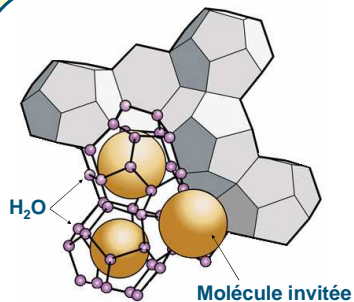
Any correspondence concerning this service should be sent
to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

CATHY : une plateforme expérimentale multi-échelles pour l'étude et la Caractérisation de clathrates HYdrates

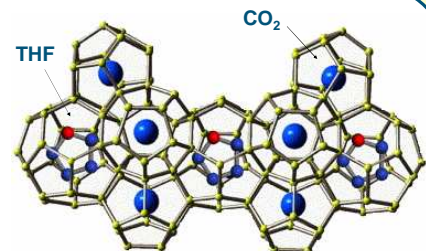
Torré J.-P.^a, Plantier F.^a, Dicharry C.^a, Diaz J.^a, Broseta D.^a, Guerton F.^a,
Marlin L.^b, Péré E.^c, Grenet J.-P.^c, Haillot D.^d, Bédécarrats J.-P.^d

Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 PAU, France : (a) LFC-R – UMR5150; (b) IPRA; (c) IPREM-ECP – UMR 5254; (d) LaTEP - ENSGTI

Clathrates hydrates



Les clathrates hydrates sont des structures solides, constituées de molécules d'eau formant un réseau tridimensionnel de cages, à l'intérieur desquelles peuvent être emprisonnées d'autres molécules de petite taille (< 10 Å) comme le méthane, le CO₂, l'acétone, le tetrahydrofurane, etc.



Représentation schématique d'un hydrate mixte THF+CO₂ (formule théorique) inspiré de Kim et al. (2007) [1]

Domaines d'applications : flow-assurance; captage/stockage du CO₂; environnement; industrie du froid; procédés de séparation; énergie.

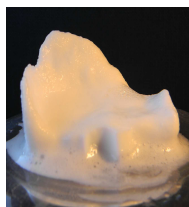
Appareillages & techniques de caractérisation

Synthèse sous pression (LFC-R)

- échelle pilote : (V < 300 ml et P < 200 bar), bilans G/L couplés
- études procédés, cinétique, sélectivité, tests d'additifs



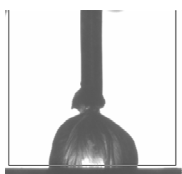
Réacteur agité pour la synthèse d'hydrates



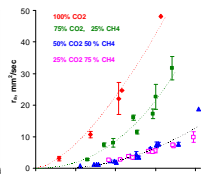
Photographie d'hydrates en cours de dissociation (mélange d'hydrate de CO₂ et d'hydrate mixte THF+CO₂ obtenu après synthèse)

Études interfaciales (LFC-R)

- mesures sous pression à l'échelle de la goutte
- cinétique, rhéologie interfaciale, additifs



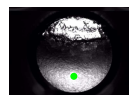
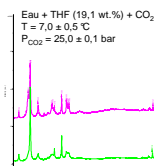
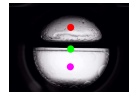
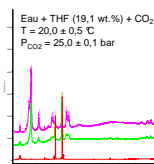
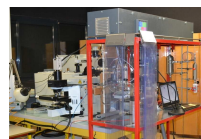
Film d'hydrate de CO₂ à la surface d'une goutte posée (27 bar; 5 °C)



Vitesses de propagation du film d'hydrate sur la goutte en fonction de la différence de température entre la T_{exp} et la T_{équilibre} et ce pour différentes compositions du gaz

Spectroscopie Raman (IPREM-ECP)

- détermination des structures et suivi cinétique in-situ aux échelles macro et micro



Couplage réacteur – caméra CCD et spectromètre Raman (JOBIN YVON T64000)

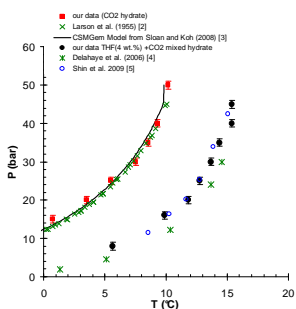
Calorimétrie sous pression (LATEP et LFC-R)

- équilibres de phases, enthalpies, propriétés thermophysiques (chaleur spécifique), effets d'additifs

Micro calorimétrie (LaTEP)

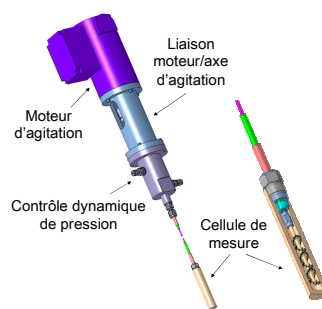


HP μ-DSC (SETARAM DSC-7) P < 400 bar ; -45 °C < T < 120 °C

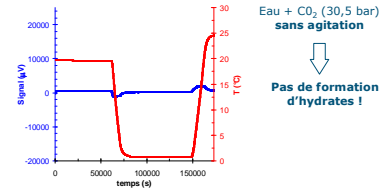


Détermination des courbes d'équilibre H-L-V pour l'hydrate de CO₂ et l'hydrate mixte CO₂+THF (4wt.% en THF)

Macro calorimétrie (LFC-R)

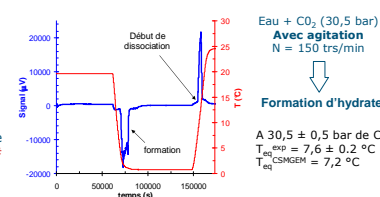


Prototype de cellule de mesure agitée pour calorimétrie Setaram BT3.15 (brevet UPPA/CNRS 2012 # FR/2012/57319)



Eau + CO₂ (30,5 bar) sans agitation

Pas de formation d'hydrates !



Eau + CO₂ (30,5 bar) Avec agitation N = 150 trs/min

Formation d'hydrates

A 30,5 ± 0,5 bar de CO₂ :
T_{exp} = 7,6 ± 0,2 °C
T_{eq} CSMGEM = 7,2 °C

Références

- [1] Kim et al., 2007. Tuning clathrate hydrates: Application to hydrogen storage. *Catalysis Today*, 120, 257-261.
- [2] Larson, D., 1995. Phase studies of the two-component carbon dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate. PhD Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, USA.
- [3] Sloan, E.D., Koh, C.A., 2008. Clathrate hydrates of natural gases, 3rd edition. CRC Press, New York.
- [4] Delahaye, A., 2006. Effect of THF on the equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 391-397.
- [5] Shin, H.J. et al., 2009. Thermodynamic stability, spectroscopic identification and cage occupation of binary CO₂ clathrate hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 64(24), 5125-5130.

Autres participants

- LaTEP: S. Gibout ; E. Franquet; P. Cezac, S. Rigal; H. Akbar
- IPREM-ECP: H. Cardy, E. Témé
- LFC-R: D. Wisniam; V. Cabrol; M. Ricaurte
- IPRA: M. Mangin; P. Gelze; A. Cotel
- Aquitaine Science Transfert: D. Beausant; C. Cozik
- Université de Pau et des Pays de l'Adour: A. Moutane
- Institut Carnot ISIFoR: V. Bull
- AEA: D. Faroux

Contacts

- virginie.bull@univ-pau.fr (Inst. Carnot ISIFOR)
- Jean-philippe.torre@univ-pau.fr (LFC-R)
- c.cozik@ast-innovations.com (SATT)