



# Influence de surfactants dispersifs sur les coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub>.

María del Carmen MARTÍNEZ, Salem JERBI, Anthony DELAHAYE, Laurence FOURNAISON

Cemagref – GPAN,  
Parc de Tourvoie BP 44 – 92163 Antony Cedex  
\*(auteur correspondant : anthony.delahaye@cemagref.fr)

**Résumé** – Ce travail concerne la caractérisation en boucle dynamique des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactants en vue d'une valorisation comme fluides frigoporteurs diphasiques. Deux approches ont été retenues pour cette étude : une approche multicritère permettant de caractériser les conditions optimales d'utilisation du surfactant sélectionné ; une caractérisation rhéologique de coulis d'hydrates générés à partir du système eau-CO<sub>2</sub>-surfactant et une comparaison de ces résultats avec de précédents résultats obtenus sans surfactant.

## Nomenclature

|           |                                     |                             |                                  |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| $C$       | concentration en surfactant, $wt\%$ | <i>Symboles grec</i>        |                                  |
| $HB$      | Herschel-Bulkley                    | $\Delta P$                  | surpression, $MPa$               |
| $k$       | indice de consistance, $Pa.s$       | $\dot{\gamma}$              | taux de déformation, $s^{-1}$    |
| $n$       | indice de comportement              | $\phi$                      | fraction volumique, $m^3.m^{-3}$ |
| $t$       | temps, $min$                        | $\tau$                      | contrainte de cisaillement, $Pa$ |
| $T$       | température, $K$                    | <i>Indices et exposants</i> |                                  |
| $P$       | pression, $MPa$                     | $0$                         | minimale                         |
| $PS$      | pompe seringue                      | <i>cons</i>                 | consigne                         |
| $\dot{V}$ | debit volumique, $l.h^{-1}$         | $h$                         | hydrate                          |
|           |                                     | $p$                         | paroi                            |

## 1. Introduction

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse aux fluides frigoporteurs diphasiques solide-liquide (FFD), dont l'utilisation permet d'améliorer l'efficacité énergétique des systèmes de réfrigération indirecte. En effet, ces fluides sont constitués de particules solides en suspension capables de stocker de grande quantité de froid sous forme de chaleur latente de fusion. Les coulis de glace sont déjà utilisés comme FFD, mais leur développement à l'échelle industrielle se heurte à la limitation en puissance des générateurs actuellement employés reposant sur des procédés mécaniques (échangeurs à surface brossée). Les résultats des travaux réalisés au Cemagref montrent que les hydrates de CO<sub>2</sub> (clathrates) peuvent également être des candidats intéressants pour une utilisation en réfrigération indirecte, en particulier grâce à leur chaleur latente de fusion élevée [1]. Ces cristaux semblables à la glace sont constitués de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène formant des cages autour de molécules de gaz stabilisatrices [2, 3]. Leur procédé de fabrication peut ainsi reposer sur l'injection de gaz dans une solution aqueuse refroidie, s'affranchissant par conséquent de tout procédé mécanique. De plus, les hydrates sont stables à température positive donc adaptés à des applications de climatisation.

Les études en boucle dynamique [4] montrent que les coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> présentent des viscosités apparentes comparables voire inférieures à celles des coulis de glace. Ceci pourrait être lié à la taille des particules solides en suspension, globalement plus faibles dans

le cas des hydrates [5]. L'énergie nécessaire à la circulation des coulis d'hydrates ne serait donc pas supérieure à celle généralement utilisée pour le pompage des coulis de glace. Toutefois, ces travaux montrent des phénomènes d'instabilité thermodynamique au-delà de quelques heures de circulation du coulis d'hydrates ainsi que des phénomènes d'agglomération comparables à ceux observés dans le cas des hydrates de gaz naturel responsable du bouchage des pipelines.

En s'inspirant des travaux réalisés en milieu pétrolier, l'utilisation de surfactants dispersifs peut être envisagée afin d'améliorer la stabilité du coulis et de réduire les phénomènes d'agglomération. Cependant, si les études d'impact des surfactants en milieu organique sont nombreuses, elles sont beaucoup plus rares en milieu aqueux. Un premier travail concernant les surfactants a donc été mené afin d'évaluer leur impact sur le système eau-CO<sub>2</sub>, en particulier sur la cinétique de dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau, elle-même liée à la cinétique de formation des hydrates de CO<sub>2</sub> [6]. Cette étude a été mise en œuvre au moyen d'un dispositif statique d'ATD (analyse thermique différentielle) et a montré que les additifs employés pouvaient nettement augmenter la vitesse de dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau, en particulier lors de l'étape transitoire de mise sous pression.

La présente étude fait suite à ce premier travail, puisqu'il s'agit d'une caractérisation des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactants mais cette fois en boucle dynamique. Dans une première partie, on présente le dispositif expérimental, le protocole de formation des coulis d'hydrates, les modèles et enfin les matériaux utilisés. Puis, les deux approches retenues pour cette étude sont présentées. On propose tout d'abord une approche multicritère permettant de caractériser l'efficacité du surfactant sélectionné parmi plusieurs autres surfactants, les critères retenus étant la stabilité des pressions d'injection, les phénomènes de métastabilité et l'agglomération des hydrates. Il s'agit dans une seconde approche de mettre en place une caractérisation rhéologique de coulis d'hydrates générés à partir du système eau-CO<sub>2</sub>-surfactant et de comparer cette caractérisation aux résultats obtenus précédemment sur le même système sans surfactant [4, 6]. L'ensemble des résultats présentés dans ce papier doit permettre d'apporter les premiers éléments de réponse concernant l'influence de surfactants sur les coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en écoulement.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Boucle expérimentale**

La boucle expérimentale, décrite dans de précédents travaux [4, 6], est constituée de conduites en acier inoxydable de diamètre intérieur de 8 mm et de diamètre extérieur de 10 mm, pour un volume interne total de 294 ml. Différents thermocouples ainsi que deux capteurs de pression, un capteur de pression différentielle posé sur une section droite et un débitmètre électromagnétique équipent le circuit. La boucle est placée à l'intérieur d'un caisson thermo-régulé. Le système est équipé d'une pompe seringue (PS) permettant de gérer le débit de gaz introduit dans la boucle.

### **2.2. Protocole de formation des hydrates**

Le protocole de formation des hydrates dans la boucle dynamique a également été décrit dans de précédents travaux [4]. Il consiste à former les hydrates par injection de CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse qui s'écoule dans la boucle dynamique précédemment refroidie. L'injection de gaz se fait à débit constant par déplacement du piston de la pompe seringue. Une pression de consigne est maintenue constante dans la pompe seringue. La figure 1 illustre ce protocole.

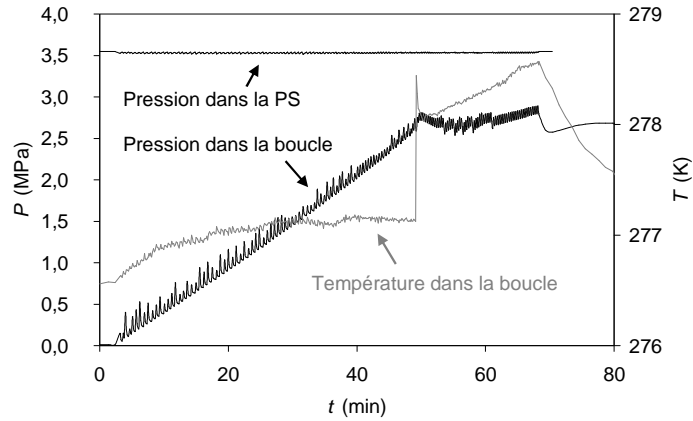


Figure 1 : Exemple de formation de coulis d'hydrate de  $\text{CO}_2$  par injection.

On distingue deux étapes principales lors de cette injection de  $\text{CO}_2$  à débit constant : une pressurisation durant laquelle la pression augmente dans la boucle avec une légère augmentation de la température due aux phénomènes exothermiques de compression et de dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau ; puis la formation des hydrates accompagnée d'une rupture de surfusion illustrée par le saut de température. La pente de la courbe de pression change à partir de la formation des cristaux d'hydrates, puisque les hydrates sont capables d'emmagasiner de plus grandes quantités de gaz que la phase liquide par dissolution.

### 2.3. Modèle de fraction solide et modèle rhéologique

Le modèle rhéologique employé pour la caractérisation du coulis d'hydrates de  $\text{CO}_2$  est celui de Herschel-Bulkley, choisi pour sa formulation générale :

$$\tau_p = \tau_0 + k\dot{\gamma}_p^n \quad (1)$$

Dans un premier temps, on détermine  $\tau_p$ ,  $\dot{\gamma}_p$  et  $n$  à partir des valeurs expérimentales de perte de charge et de vitesse du fluide en s'appuyant sur la méthode du viscosimètre capillaire (ou d'Oswald) dérivée de la relation générale de Rabinowitsch, en considérant le fluide pseudo-homogène. Puis une régression linéaire permet de déterminer les paramètres  $k$  et  $\tau_0$ . Dans le cadre des premiers travaux sur les hydrates de  $\text{CO}_2$  sans additif [4], le modèle empirique proposé fut paramétré en fonction de la fraction volumique en hydrate  $\phi_h$  :

$$\tau_p = 1900 \left[ 2\phi_h^{3,6} + \phi_h^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln\phi_h)} \right] \quad (2)$$

La fraction  $\phi_h$  est calculée par le modèle utilisé dans les précédents travaux [4]. Ce modèle, basé sur un bilan sur le  $\text{CO}_2$ , permet d'obtenir  $\phi_h$  directement à partir des volumes initiaux des phases gazeuse et liquide, de la quantité totale de  $\text{CO}_2$  dans le système (donnée par la PS) et du couple  $T$ - $P$  dans la boucle. La connaissance de  $\phi_h$  est essentielle non seulement pour l'étude rhéologique mais également pour le pilotage de l'installation.

### 2.4. Surfactants

De nombreuses études sur l'emploi de surfactants en milieu organique concerne l'inhibition des hydrates de gaz naturel [7]. Ces études concernent dans une moindre part l'utilisation de surfactants comme promoteurs [8] d'hydrates. Toutefois, la plupart des

surfactants efficaces en milieux organiques ne le sont pas en milieu aqueux comme dans notre cas. On trouve parmi les études en milieu aqueux celle de Rogers et al. [9] concernant des biosurfactants anioniques capables de promouvoir la formation d'hydrates de gaz, sauf dans le cas du CO<sub>2</sub>, en raison de sa faible affinité pour les groupes hydrophobiques du surfactant. Dans le domaine des coulis de glace, différents additifs ont par ailleurs été étudiés pour limiter l'agglomération des cristaux de glace, ce qui nous rapproche de notre problématique [4]. On peut citer parmi les surfactants étudiés les protéines antigel, le silane coupling agent, les blocs copolymères [6] ainsi que d'autres surfactants de type anionique ou non-ionique.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Analyse multicritère

Parmi les différents surfactants envisagés, le surfactant sélectionné pour cette étude est un composé non-ionique soluble dans l'eau de type bloc copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène. Ce surfactant a été choisi en raison de l'affinité de l'oxyde de propylène pour le CO<sub>2</sub> et de l'oxyde d'éthylène pour l'eau. Les tests ont été effectués pour former des hydrates à une fraction volumique de 15% à 276,5 K.

Les précédentes études en boucle dynamique sans surfactants [4, 6] ont pu montrer des phénomènes d'instabilité lors de la formation des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> tels que des variations de pression d'injection, des périodes de surfusion/surpression dans la boucle ou encore des agglomérations prématurées. Ces trois phénomènes d'instabilité ont été choisis comme critères pour l'analyse de l'efficacité du surfactant sélectionné. Le tableau 1 présente les résultats de cette analyse sur 7 expérimentations représentatives de formation de coulis réalisées pour deux concentrations en surfactant et différents débits d'écoulement du fluide.

On constate tout d'abord que l'usage du surfactant permet d'obtenir plusieurs conditions favorables, soit une pression d'injection stable, des phénomènes de surpression réduits et une agglomération plus lente que dans les études précédentes sans surfactants. Les tests montrent en particulier que la pression d'injection de la pompe seringue devient instable en dessous d'un certain débit d'écoulement, d'autant plus bas que la concentration en surfactant est plus faible. On voit également que ces instabilités de pression à bas débit correspondent aux degrés de surfusion/surpression les plus importants. Dans ces conditions, la sursaturation en CO<sub>2</sub> de la solution dans la boucle devient plus importante ce qui entraîne une agglomération des hydrates plus rapide (voire en bloc) au moment de la rupture de surfusion/surpression.

| Paramètres |            | Critères   |            |                             |
|------------|------------|------------|------------|-----------------------------|
| $C$        | $\dot{V}$  | $P_{cons}$ | $\Delta P$ | Agglomérations des hydrates |
| wt%        | $l.h^{-1}$ | MPa        | MPa        | -                           |
| 0,05       | 116        | instable   | 0,92       | Bloc rapide                 |
| 0,05       | 131        | stable     | 0,72       | Accumulation lente          |
| 0,05       | 145        | stable     | 0,11       | Accumulation lente          |
| 0,1        | 102        | instable   | 1,01       | Bloc rapide                 |
| 0,1        | 116        | stable     | 0,27       | Accumulation lente          |
| 0,1        | 131        | stable     | 0,77       | Accumulation lente          |
| 0,1        | 145        | stable     | 0,18       | Accumulation lente          |

Tableau 1 : Récapitulation des effets du surfactant sur le coulis d'hydrate de CO<sub>2</sub>

### 3.2. Caractérisation rhéologique

La méthode de détermination du rhéogramme des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant est identique à celle décrite dans les précédents travaux en boucle dynamique sans additif [4, 6]. En s'appuyant sur le modèle de fraction solide (1) ainsi que sur le modèle de Herschel-Bulkley (2) et sur la méthode d'identification des paramètres présentés dans la partie 2.3, on obtient le modèle empirique suivant :

$$\tau_p = 0,0116e^{44,87\phi_h} + 0,11046e^{14,1\phi_h} \dot{\gamma}_p^{-0,7555\phi_h+0,4947} \quad (4)$$

Les valeurs de l'indice de comportement  $n$  ( $= -0,7555\phi_h + 0,4947$ ) sont inférieures à 1 quelle que soit la valeur de la fraction solide, ce qui permet de classer le coulis d'hydrate parmi les fluides non newtoniens, avec une tendance rhéofluidifiante, contrairement au cas précédent sans surfactant [4, 6] où les coulis avaient une tendance rhéoépaississante ( $n > 1$ ) quand la fraction solide en hydrates était inférieure à 10%. Toutefois, dans les deux cas avec et sans surfactant, la contrainte de cisaillement minimale n'est pas systématiquement nulle. Les valeurs obtenues par le modèle (4) sont comparées aux résultats expérimentaux bruts sur la figure 2. On constate un bon accord entre le modèle et l'expérience.

A partir du modèle (4), on peut déduire la viscosité apparente du coulis ( $\tau_p / \dot{\gamma}_p$ ). La figure 3 représente les résultats de viscosité apparente obtenus pour  $\dot{\gamma}_p = 800 \text{ s}^{-1}$  dans le cas présent avec surfactant et dans les travaux précédents sans surfactant [4, 6]. Tout d'abord, on remarque que la viscosité apparente augmente avec la fraction en hydrate dans les deux cas. En outre, dans l'exemple de la figure 3, la viscosité apparente obtenue dans le cas avec surfactant est supérieure à celle obtenue sans surfactant. Ce résultat peut sembler surprenant sachant que ce type d'additif permet en général de baisser les viscosités. Toutefois, dans le cas sans surfactant, certains phénomènes locaux d'agglomération prématurés voire de colmatage dans certaines parties non-linéaires du circuit peuvent diminuer la charge en hydrate effective du fluide en écoulement. Si l'on considère que le surfactant améliore l'homogénéité du coulis et ralentit les phénomènes d'agglomération et de colmatage, le coulis d'hydrate produit en présence de surfactant pourrait présenter une charge en écoulement, et donc une viscosité apparente, plus importante que dans le cas sans surfactant.

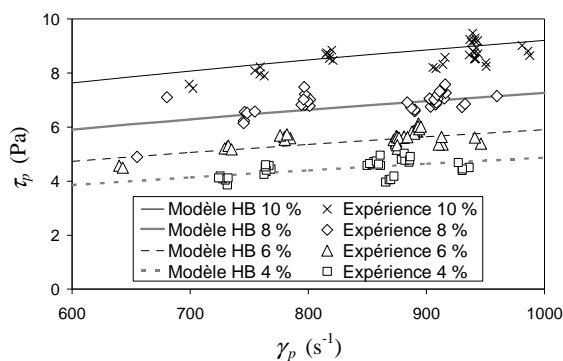


Figure 2 : Rhéogramme des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant : comparaison modèle de Herschel-Bulkley (HB) - expérience

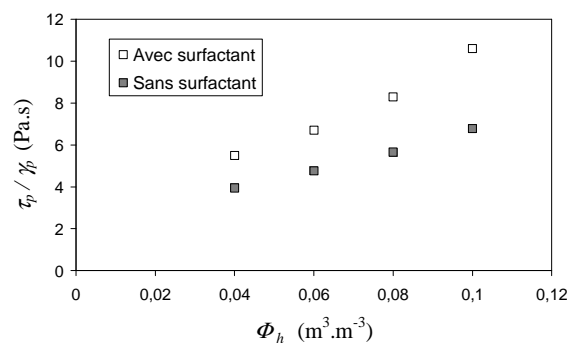


Figure 3 : Valeurs de viscosité apparente des coulis d'hydrates de CO<sub>2</sub> avec et sans surfactant calculées par le modèle de HB à  $\dot{\gamma}_p = 800 \text{ s}^{-1}$

## 4. Conclusion

Ce travail est une première étape de caractérisation en boucle dynamique d'un coulis d'hydrate de CO<sub>2</sub> en présence de surfactant. L'analyse multicritère proposée a permis de montrer que même si les phénomènes d'agglomération n'étaient pas évités, l'usage d'un surfactant non-ionique dans des conditions appropriées permettait d'améliorer la stabilité de l'injection du CO<sub>2</sub> et de ralentir l'agglomération des hydrates au moins jusqu'à la fin de l'injection. On a ainsi obtenu des coulis avec "une durée de vie" plus importante que dans le cas sans additif, durée comparable au temps nécessaire pour effectuer un échange thermique efficace dans le cadre d'une application en réfrigération indirecte. Par ailleurs, un modèle rhéologique de caractérisation du coulis d'hydrate généré à partir du système eau-CO<sub>2</sub>-surfactant a été proposé. Les comparaisons avec et sans surfactant montrent des différences de viscosités apparentes, a priori attribuables aux phénomènes d'hétérogénéité du système. En perspective de ce travail, une approche de type screening permettant de comparer l'influence de différents additifs est à envisager afin d'améliorer les durées de stabilité de l'écoulement.

## Références

- [1] S. Marinhas, A. Delahaye, L. Fournaison, D. Dalmazzone, W. Furst and J.-P. Petitet, Modelling of the available latent heat of a CO<sub>2</sub> hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration, *Chem. Eng. Process.*, 45-3 (2006), 184-192.
- [2] P. Englezos, Clathrate hydrates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32-7 (1993), 1251-1274.
- [3] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, Marcel Dekker, 2<sup>nd</sup> (1998).
- [4] A. Delahaye, L. Fournaison, S. Marinhas and M. C. Martínez, Rheological study of CO<sub>2</sub> hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration, *Chem. Eng. Sci.*, 63-13 (2008), 3551-3559.
- [5] A. Delahaye, L. Fournaison, J. Guilpart, E. Stamatidou and C. Thil, Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation device, *J. Cryst. Growth*, (2009), submitted.
- [6] M. C. Martínez, A. Delahaye, L. Fournaison and A. Faucompré, Caractérisation de coulis d'hydrate de CO<sub>2</sub> en présence d'additifs, *Congrès Français de Thermique, SFT 2008*, (Toulouse, France, 3-6 juin 2008),
- [7] R. Rogers, G. Zhang, J. Dearman and C. Woods, Investigations into surfactant/gas hydrate relationship, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56 (2007), 82-88.
- [8] H. Inaba, T. Inada, A. Horibe, H. Suzuki and H. Usui, Preventing agglomeration and growth of ice particles in water with suitable additives, *International Journal of Refrigeration*, 28 (2005), 20-26.
- [9] Y. Mastai, J. Rudloff, H. Cölfen and M. Antonietti, Control over the structure of ice and water by block copolymer additives, *Chem Phys Chem*, 3-1 (2002), 119-123.

## Remerciements

Nous remercions l'ADEME pour son soutien financier dans le cadre de ce projet.