



HAL
open science

Suivi cinétique de la cristallisation des hydrates de CO₂ par mesure thermique – Effet de l’agitation

Véronique Osswald, Pascal Clain, Didier Dalmazzone, Anthony Delahaye,
Laurence Fournaison

► **To cite this version:**

Véronique Osswald, Pascal Clain, Didier Dalmazzone, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison. Suivi cinétique de la cristallisation des hydrates de CO₂ par mesure thermique – Effet de l’agitation. CRISTAL 10 - Cristallisation et précipitation industrielles, Jun 2022, Lyon, France. hal-04222131

HAL Id: hal-04222131

<https://hal.inrae.fr/hal-04222131>

Submitted on 28 Sep 2023

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.

Suivi cinétique de la cristallisation des hydrates de CO₂ par mesure thermique – Effet de l'agitation

Véronique Osswald¹, Pascal Clain^{1,2}, Didier Dalmazzone³, Anthony Delahaye¹, Laurence Fournaison¹

¹Université Paris-Saclay, INRAE, FRISE, Antony, 92761, France

²Léonard de Vinci Pôle Universitaire, Research Center, Paris la Défense, 92916, France

³ENSTA-Paris, UCP, Palaiseau 91120, France

veronique.osswald@inrae.fr

RESUME

Les coulis d'hydrates de CO₂ constituent un matériau à changement de phase prometteur pour la distribution du froid en réfrigération secondaire [1], en raison de leur chaleur latente élevée (environ 500 kJ.kg⁻¹ d'eau, supérieure à celle de la glace: 333 kJ.kg⁻¹) et de leur large plage de température de fusion adaptée aux applications de climatisation. Ce sont des structures cristallines proche de la glace, au sein desquelles sont enclathrées des molécules de dioxyde de carbone. Si les propriétés thermodynamiques des hydrates de CO₂ sont désormais bien établies, la connaissance des phénomènes cinétiques de cristallisation reste parcellaire [2]. Comprendre et contrôler la formation des hydrates de gaz est un défi depuis leur découverte dans les bouchons de pipeline par Hammerschmidt [3]. Mais contrairement à ce cas, où l'on cherche à retarder l'apparition des hydrates, l'objectif ici est de favoriser leur cristallisation. La plupart des réacteurs dans lesquels est étudiée la cristallisation des hydrates à l'échelle du laboratoire sont équipés d'enregistreurs de pression et de température, et c'est à partir d'un bilan matière sur le CO₂, en faisant des hypothèses sur la concentration de CO₂ en phase liquide et le nombre d'hydratation, que le suivi de la cinétique est réalisé [4].

L'objet des travaux présentés ici est l'étude de la cinétique de cristallisation des hydrates de CO₂ pour différents types d'agitateurs et différentes conditions de vitesse d'agitation dans un réacteur batch agité à double enveloppe. Le bilan thermique est obtenu expérimentalement en utilisant un capteur spécialement développé et installé sur la double enveloppe du réacteur. La fraction massique cristallisée est déterminée directement à partir du bilan thermique sur la double-enveloppe. Des essais sur les étapes de chauffage et de refroidissement de l'eau et la cristallisation de la glace ont permis de valider la méthode avant de l'appliquer à la cristallisation des hydrates de CO₂. Les résultats expérimentaux sont décrits à partir d'un modèle empirique et comparés à d'autres déterminations cinétiques basées sur le bilan de matière. Enfin, le développement d'un modèle thermique simplifié du réacteur a permis d'améliorer cette détermination cinétique en estimant les flux de chaleur au sein du réacteur et avec l'environnement.

MOTS-CLES

Hydrates de CO₂, cinétique, bilan thermique, réfrigération secondaire, matériau à changement de phase

REFERENCES

- [1] Wang, X., F. Zhang and W. Lipiński (2020) Carbon dioxide hydrates for cold thermal energy storage: A review, *Solar Energy*, 211:11-30, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.035>
- [2] Warrior, P., M.N. Khan, V. Srivastava, C.M. Maupin and C.A. Koh (2016) Overview: Nucleation of clathrate hydrates, *Journal of Chemical Physics*, 145(21)10.1063/1.4968590
- [3] Hammerschmidt, E.G. (1934) Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines, *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(8):851-855,
- [4] Englezos, P., N. Kalogerakis, P.D. Dholabhai and P.R. Bishnoi (1987) Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates, *Chemical Engineering Science*, 42(11):2647-2658, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)87015-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-X)