



HAL
open science

Etude du captage du CO₂ par la cristallisation des hydrates de gaz : Application au mélange CO₂-N₂

Amina Bouchemoua

► **To cite this version:**

Amina Bouchemoua. Etude du captage du CO₂ par la cristallisation des hydrates de gaz : Application au mélange CO₂-N₂. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0656 . tel-00783876

HAL Id: tel-00783876

<https://theses.hal.science/tel-00783876>

Submitted on 1 Feb 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.

NNT : 2012 EMSE 0656

THÈSE

Présentée par

Amina BOUCHEMOUA épouse BENAÏSSA

**Pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne**

Spécialité : Génie des Procédés

**ETUDE DU CAPTAGE DU CO₂ PAR LA CRISTALLISATION DES
HYDRATES DE GAZ : APPLICATION AU MELANGE CO₂-N₂**

Soutenue à Saint-Etienne, le 16 juillet 2012

Membres du jury

Président :	Eric CHASSERIERE	Directeur de recherche, Université Paris Sud, ORSAY
Rapporteurs :	Nicolas von SOLMS	Maitre de Conférences, Université Technique du Danemark, Lyngby
	Didier DALMAZZONE	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Paris
Directeur(s) de thèse :	Jean-Michel HERRI	Professeur, ENS des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne
	Ana CAMEIRAO	Maitre Assistant, ENS des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne
	Yamina OUABBAS	Ingénieur de Recherche, ENS des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 F. GRUY Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Fayol
 E. TOUBOUL Ingénieur – Fayol
 O. BOISSIER Professeur – Fayol
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Fayol
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
Fayol	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

A Arris

Remerciements

Je tiens, dans un premier temps, à remercier Monsieur Jean-Michel HERRI, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, pour m'avoir confié ce travail de recherches si passionnant, ainsi que pour m'avoir conseillé, encouragé et soutenu tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'il m'a accordé. Je le remercie aussi pour sa bonté, sa générosité et son écoute.

Je remercie également Melle Ana Cameirao, co-encadrante de ce travail de thèse, pour sa sympathie, sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je tiens, bien sur, à remercier Monsieur Didier Dalmazzone professeur à l'Ecole Nationale de Techniques Avancée et Monsieur Nicolas von Solms, maître de conférence à l'Université Technique du Danemark, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur Eric Chassefière, Directeur de Recherches à l'Université Paris Sud pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de doctorat.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. J'adresse une pensée particulière aux techniciens Fabien Chauvy, Alain Lalmand, Richard Drogo et Albert Aboyer, pour leur disponibilité et réactivité à chaque fois que j'ai eu besoin de leurs aides. Je les remercie aussi pour leur gentillesse et bonne humeur et surtout pour tous les bons moments qu'on a partagé.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de l'équipe hydrate et des personnes du centre SPIN. Je pense particulièrement à Andrée-Aimé Toucas, Marc Rouvière, Aurélie Galfré, Pedro Brantuas, Mathias Kwaterski, Jean-Pierre Bigot, Marie-Claude Bertholin, Christine Vandeville et tous ceux que j'ai oublié de nommer.

Mes remerciements ne seraient pas complets sans une pensée à mes co-bureau Amara Fezoua et Jérôme Douzet, pour ces trois années agréables passées au C0-05.

Un immense merci à Yamina Ouabbas, ma très chère amie et co-encadrante de ce travail, qui m'a énormément soutenu dès le début et m'a aidé dans les périodes de doute et les moments difficiles. Mais également pour tous les très agréables moments passés ensemble « je te remercierais jamais assez Yamina »

Mes années à l'Ecole des Mines et à Saint-Etienne, en général, ont été très agréables grâce à mes très chers amis. Et plus particulièrement grâce à ma meilleure amie et sœur Nesrine, qui m'a offert une amitié exceptionnelle, ainsi que son mari Guillaume. Je les considère de ma famille, ils ont souvent été présents lors des moments importants de ma vie, je leurs suis des plus reconnaissante. Je remercie aussi mes chers amis Hanène, Benoit et Hung pour ces belles années.

Mes dernières pensées iront vers ma famille :

A Kamel, l'homme de ma vie, Je le remercie pour son amour, son soutien et tous les sacrifices qu'il a fait pour notre petite famille « je t'adore »

A mes parents, qui m'auront permis de poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui et qui m'ont toujours encouragé dans tout ce que j'ai entrepris «Papa, Mama, Bouzid et Asma, je vous aime ».

Je remercie mon oncle Mokhtar, qui m'a accueilli et a cru en moi et m'a toujours encouragé.

Sommaire

Introduction	1
<i>CHAPITRE I</i>	5
1 Les hydrates de gaz	7
1.1 Structure des hydrates.....	8
1.2 Propriétés des hydrates de gaz.....	11
1.2.1 Le nombre d'hydratation	11
1.2.2 Masse volumique des hydrates de gaz	13
1.2.3 Volume molaire des hydrates de gaz.....	13
1.2.4 Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz.....	14
1.2.5 Diagrammes de phases	16
2 Les semi-clathrates (TBAB, gaz-TBAB et gaz mixtes-TBAB).....	20
2.1 Les semi-clathrates de TBAB.....	21
2.2 Les semi-clathrates gaz-TBAB.....	25
2.3 Les semi-clathrates gaz-mixtes-TBAB.....	30
3 Etat de l'art sur le mélange CO ₂ -N ₂	31
4 Conclusion.....	52
<i>CHAPITRE II</i>	53
1. Description des composés chimiques.....	55
2 Dispositif expérimental	56
3 Protocoles opératoires	61
3.1 Etalonnage du chromatographe gaz.....	61
3.1.1 Calcul des quantités de gaz injectées	63
3.2 Etalonnage du réfractomètre.....	66
3.3 Etalonnage du chromatographe ionique (Détermination de la concentration en Lithium).....	67
3.4 Mesure des conditions de stabilité des hydrates de gaz mixtes (CO ₂ +N ₂).....	68
3.5 Thermodynamique des semi-clathrates (CO ₂ -N ₂ -TBAB)	71
4 Détermination des compositions en gaz des phases existantes :	73
4.1 Détermination du nombre de mole de gaz dans la phase gaz :	73
4.2 Détermination de la composition de la phase liquide	74
4.2.1 Volume de la phase liquide	74
4.2.2 Composition en gaz de la phase liquide	74
4.3 Composition de la phase hydrate.....	75
<i>CHAPITRE III</i>	77
1 Thermodynamique des hydrates de gaz mixtes CO ₂ -N ₂	79

2	Thermodynamique des semi-clathrates CO ₂ -N ₂ -TBAB	83
2.1	Effet du TBAB sur la température et la pression de formation des semi-clathrates de CO ₂ -N ₂ -TBAB	86
2.2	Effet du TBAB sur la sélectivité et la capacité de stockage des semi-clathrates CO ₂ -N ₂ -TBAB	87
3	Cinétique des hydrates de gaz mixtes CO ₂ -N ₂	88
4	Conclusion.....	92
	<i>CHAPITRE IV</i>	93
1	Modélisation thermodynamique des hydrates.....	95
1.1	Description du modèle thermodynamique de van der Waals et Platteeuw	95
1.1.1	Détermination du taux d'occupation	97
1.1.2	Détermination de la constante de Langmuir	97
1.1.2.1	Modèle de McKoy et Sinanoglu- Paramètres de Kihara	98
1.1.2.2	Modèle de Parrish et Prausnitz	99
1.1.3	Détermination du potentiel chimique de l'eau	100
1.1.3.1	Détermination des conditions de références	102
1.2	Modification du modèle de van der Waals et Platteeuw	104
1.2.1	Modification de John et Holder.....	104
1.2.2	Modification de Sloan <i>et al</i>	107
1.2.3	Approche de Chen et Guo	107
1.2.4	Le modèle de Klauda et Sandler.....	110
1.3	Méthode d'ajustement des paramètres du modèle.....	112
2	Résultats et discussions :.....	115
2.1	Optimisation des paramètres internes du modèle	115
2.1.1	Etape 1 - Détermination du meilleur jeu de paramètres internes	116
2.1.1.1	Détermination des paramètres du modèle	118
2.1.1.2	Validation du meilleur jeu de paramètres internes	123
2.1.2	Etape 2 – Validation du modèle	125
2.2	Détermination du nombre d'hydratation de l'hydrate à l'équilibre.....	138
2.3	Détermination de l'enveloppe de phase.....	139
3	Conclusion :.....	141
	<i>Conclusion et Perspectives</i>	142
	<i>Références</i>	144
	<i>Annexes</i>	153
	<i>Annexe A</i>	154
1	Calcul du facteur de compressibilité	154
2	Calcul du facteur de compressibilité d'un mélange de gaz :.....	156
	<i>Annexe B</i>	157

1	Détermination de la fugacité des gaz	157
2	Modélisation de l'Equilibre Liquide-Vapeur	157
3	Modèles de solution liquide - Le coefficient d'activité γ	163

Liste des Figures

- Figure I.1 Géométrie des différentes structures d'hydrates à partir des cavités et exemples de molécules de gaz pouvant être piégés (Sloan 2003)*
- Figure II.2 Taille des molécules et structure des hydrates (Sloan 2003)*
- Figure I.3 Diagramme de phase pour les composés condensables (Holder et al.1988)*
- Figure I.4 Diagrammes de phases de quelques hydrates (Holder et al. 1988)*
- Figure I.5 Structure d'un semi-clathrates de TBAB (type B)(Shimada et al. 2005)*
- Figure I.6 Structure d'un semi-clathrates de gaz+TBAB (Shimada et al. 2005)*
- Figure I.7 Diagramme de phase des semi-clathrates de TBAB, (a) domaine de concentration molaire de 0-10%, (b) domaine entier de concentration molaire (Lipkowski et al. 2002)*
- Figure I.8 Diagramme d'équilibre des semi-clathrates de TBAB (Darbouret et al. 2005)*
- Figure I.9 Diagramme d'équilibre des semi-clathrates de TBAB (Oyama et al. 2005)*
- Figure I.10 Différents hydrates formés à partir d'une solution Eau-TBAB et CO₂ à 7°C (Thiam 2007)*
- Figure I.11 Données d'équilibre P et T à différentes fraction molaire en TBAB mesurées par (Li, Fan, et al. 2010) comparées aux données de la littérature.*
- Figure I.12 Points d'équilibres P, T du système CO₂+N₂+H₂O mesurés à différentes fractions molaire de CO₂ (Kang, Lee, et al. 2001)*
- Figure I.13 Diagramme P-x_{CO2} du système CO₂+N₂+H₂O déterminés à trois températures 274, 277, 280 K (Kang, Lee, et al. 2001)*
- Figure I.14 Conditions d'équilibre des semi-clathrates CO₂-N₂-THF mesuré à 1 et 3 % mol de THF (Kang, Lee, et al. 2001)*
- Figure I.15 Evolution de la consommation des gaz et du rapport de nombre de mole de CO₂ et N₂ en fonction du temps pour les expériences 3 (a) et 7 (b)*
- Figure I.16 Isothermes d'équilibre H-L-V pour le système CO₂-N₂-Eau. Pression d'équilibre en fonction de la fraction molaire de N₂ dans la phase gaz (y₁).*
- Figure I.17 Effet de la pression initiale sur les facteurs de séparation et de conversion du CO₂ à 4.5°C et 5% de TBAB (Li et al. 2009)*
- Figure I.18 Evolution de la pression en fonction du temps à 4.5 °C pour : (a) les semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB (0.293 % mol TBAB) et (b) CO₂-N₂-TBAF (0.293 % mol TBAF) (Fan et al. 2009)*
- Figure I.19 ΔP (MPa) en fonction de la pression initiale en MPa en présence du TBAB et du TBAF (Fan et al. 2009)*

Figure I.20 Températures de dissociation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ et $\text{N}_2\text{-TBAB}$ en fonction de la pression ($x_{\text{N}_2}=0.751\%$ - 40 % mass TBAB) (Deschamps et Dalmazzone 2009)

Figure I.21 Temps d'induction de formation de semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ en présence de différentes concentrations de DTAC et pour différentes pressions initiales (X. Li, Xu, et al. 2010)

Figure I.22 : Concentration du CO_2 dans la phase hydrate en fonction de la pression initiale pour différentes concentrations de DTAC à 274.95 K (teneur initiale en $\text{CO}_2=17\%$ mol et 0,029 %mol de TBAB) (Li, Xu, et al. 2010)

Figure I.23 Pression en fonction de la composition en CO_2 pour l'hydrate de gaz mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à l'équilibre V-L-H à différentes températures (Belandria et al. 2010)

Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental

Figure II.2 Schéma descriptif de l'échantillonneur ROLSI

Figure II.3 Principe de la chromatographie double colonne

Figure II.4 Refractomètre

Figure II.5 Chromatogramme d'un échantillon d'un mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Figure II. 6 Algorithme de détermination des compositions molaires

Figure II.7 Courbe d'étalonnage du chromatographe pour le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Figure II.8 Courbe d'étalonnage du chromatographe pour le mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$

Figure II.9 Courbe d'étalonnage du réfractomètre

Figure II.10 Chromatogramme d'un échantillon de lithium ($T_r = 3.50$ min)

Figure II.11 Courbe d'étalonnage du chromatographe liquide

Figure II.12 Evolution de la pression et de la température pendant la cristallisation des hydrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Figure II.13 Evolution de la pression et de la température pendant la dissociation des hydrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Figure II.14: Evolution de la pression et de la température pendant la formation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$

Figure II.15 Evolution de la pression et de la température pendant la dissociation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$

Figure III.1 Enveloppe de phase théorique et points expérimentaux pour l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Figure III.2 Evolution du nombre d'hydratation en fonction du temps pour les expériences 1 et 2

Figure III.3 Variation du nombre d'hydratation par rapport au gaz en fonction de la concentration de TBAB

Figure III.4 Evolution du nombre d'hydratation par rapport au TBAB en fonction de la concentration du TBAB

Figure III.5 Evolution de la capacité de stockage du semi-clathrates CO_2-N_2-TBAB en fonction de la concentration en TBAB

Figure IV.1 Forme typique de l'écart moyen entre les résultats expérimentaux de la pression d'équilibre et le modèle en fonction des paramètres de Kihara. Les axes des x et y , correspondent respectivement au paramètres de Kihara σ et ε

Figure IV.2 Diagramme de phase du mélange CO_2-CH_4 à 277K (l'axe des x est la compositions de la phase gaz ou la phase hydrate $x_{CH_4}+x_{CO_2}=1$ et l'axe des y représente la pression d'équilibre)

Figure IV.3 Diagramme de phase du mélange CO_2-N_2 à pression de [5,9-6,1 MPa]. L'axe des x est la composition molaire de la phase gaz, et la phase hydrate ($x_{CO_2}+x_{N_2}=1$) et l'axe des y représente la température d'équilibre

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Propriétés des structures I, II et H (Sloan 2003)

Tableau I.2 Comparaison des ΔH calculées et mesurées (Sloan 1998)

Tableau I.3 Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz purs ($\Delta H = a + bT$)

Tableau I.4 Coordonnées des points quadruples (Sloan 1998)

Tableau I.5 Paramètres de corrélations des courbes d'équilibre de phases (Kamath 1984)

Tableau I.6 Coordonnées des points quadruples (Sloan 1998)

Tableau I.7 Propriétés des semi-clathrates de TBAB (McMullan et Jeffrey et 1959)

Tableau I.8 Pressions d'équilibre des hydrates de CO_2 et des semi-clathrates CO_2 -TBAB (Nguyen et al. 2007)

Tableau I.9 Pressions d'équilibre des hydrates de N_2 et des semi-clathrates N_2 -TBAB (Nguyen et al. 2007)

Tableau I.11 Enthalpies et températures de dissociation des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB et CO_2 - CH_4 -TBAB (pour une concentration massique de 40% en TBAB) (Deschamps et D. Dalmazzone 2009)

Tableau I.12 Conditions de formation des hydrates de CO_2 - N_2 en présence d'eau et une solution de NaCl (Fan et Guo 1999)

Tableau I.13 Données expérimentales d'équilibre de l'hydrate de gaz mixte CO_2 - N_2 (Olsen et al. 1999)

Tableau I.14 Conditions expérimentales et résultats cinétiques de formation d'hydrate de CO_2 - N_2 - H_2O à 273.7K (Linga et al. 2007)

Tableau I.15 Pressions et températures d'équilibre des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB (Nguyen et al. 2007)

Tableau I.16 Concentrations du CO_2 dans l'alimentation et dans les phases gaz et hydrate à l'équilibre (Nguyen et al. 2007)

Tableau I.17 Constantes de vitesse de formation des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB en fonction de la pression initiale (Tel que a : la surface interfaciale ; k_f : le coefficient de diffusion dans le liquide) (Li et al.. 2009)

Tableau I.18 Concentration du CO_2 dans la phase gaz à l'état initiale et dans la phase hydrate en fonction de la pression initiale (Shifeng Li et al.. 2009)

Tableau I.19 : Composition des phases hydrate et gaz à l'équilibre pour les semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB (0.293% TBAB) à 4.5°C (Fan et al. 2009)

Tableau I.20 Données expérimentales d'équilibre de l'hydrate CO_2-N_2 (Belandria et al. 2010) et comparaison avec les résultats de simulation

Tableau I.21 récapitulatif des auteurs et des conditions de pression et de température pour les hydrates de gaz mixte CO_2-N_2

Tableau II.1 Pureté des différents gaz utilisés dans nos les expériences

Tableau II.2 Paramètres de calcul de la constante d'Henry avec la corrélation de Holder (G. D. Holder et al. 1980)

Tableau III.1 Conditions initiales de formation de l'hydrate de gaz mixte CO_2-N_2

Tableau III.2 Données d'équilibre thermodynamique de l'hydrate mixte CO_2-N_2

Tableau III.3 Conditions initiales de formation des semi-clathrates CO_2-N_2-TBAB

Tableau III. 4 Données d'équilibre de dissociation des semi-clathrates CO_2-N_2-TBAB

Tableau III.5 : Pressions d'équilibre des semi-clathrates CO_2-N_2-TBAB et de l'hydrate mixte CO_2-N_2

Tableau III.6 Comparaison de la composition de la phase hydrate théorique et expérimentale des semi-clathrates CO_2-N_2-TBAB

Tableau IV.1 : Coefficients pour le calcul des constantes de Langmuir (Munck et al. 1988)

Tableau IV.2 Propriétés macroscopiques des hydrates et de la glace (Sloan 1998)(Sloan et Koh 2007)

Tableau IV.3 Propriétés de référence des hydrates (Sloan 1998)(Sloan et Koh 2007)

Tableau IV.4 Caractéristiques des cavités selon la modification de Holder et John (Holder et John 1983)

Tableau IV.5 Paramètres de Kihara du modèle de Holder et John (Holder et John 1983)

Tableau IV.6 Constantes pour l'évaluation de la fugacité du gaz dans l'hydrate (G.-J. Chen et Guo 1998)

Tableau IV.7 Constantes pour l'évaluation de la constante de Langmuir (G.-J. Chen et Guo 1998)

Tableau IV.8 Paramètres de Kihara de (Tee et al. 1966) – modèle de (Klauda et Sandler 2000)

Tableau IV.9 Calcul de la pression de vapeur saturante de la phase β (Klauda et Sandler 2000)

Tableau IV.10 Coefficients de calcul du volume molaire de la phase β – modèle de Klauda et Sandler

Tableau IV.11 Paramètres de Kihara issus des résultats expérimentaux de cette étude et paramètres de Kihara issus de la littérature

Tableau IV.12 Comparaison des résultats expérimentaux au modèle pour l'hydrate de CO₂, l'hydrate de CH₄ et CO₂-CH₄

Tableau IV.13 Donnée expérimentales et comparaison au modèle pour l'hydrate de gaz CO₂-N₂

Tableau IV.14 Comparaison des résultats de (van Cleeff et Diepen 1960) au modèle pour l'hydrate de N₂

Tableau IV.15 Comparaison des résultats de (Jhaveri et Robinson 1965) aux résultats de la simulation pour l'hydrate de N₂-CH₄

Tableau IV.16 Comparaison des données de (Seo et al. 2000) aux résultats du modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂

Tableau IV.17 Données expérimentales de (S. -P. Kang et al. 2001) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂

Tableau IV.18 Données expérimentales de (Belandria et al. 2010) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂

Tableau IV.19 Données expérimentales de (Seo et al. 2000) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-CH₄

Tableau IV.20 Données expérimentales de (Belandria et al. 2011) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-CH₄

Tableau IV.21 Données expérimentales de (Ohgaki et al. 1996) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-CH₄

Tableau IV.22 Données expérimentales de (Olsen et al. 1999) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂

Tableau IV.23 Données expérimentales de (Bruusgaard et al. 2008) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂

Tableau IV.24 Données expérimentales de (Unruh et Katz 1949) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-CH₄

Tableau IV.25 Données expérimentales de (Hachikubo et al. 2002) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-CH₄

Tableau IV.26 Nombres d'hydratation théoriques et expérimentaux

Notations

Symbole	Description	Unité
n_{hyd}	Nombre d'hydratation,	-
n_{eau}	Nombre de mole d'eau par maille	mole
v_i	Nombre de cavités de type i	-
θ_i^j	Taux d'occupation de la cavité de type i par le gaz j	-
N_{eau}	Nombre de molécules d'eau dans une maille élémentaire	-
V_{maille}	Volume de la maille élémentaire	m^3
M_{eau}	Masse molaire de l'eau, g/mol	g/mole
N_a	Nombre d'Avogadro	
M_{gaz}	Masse molaire du gaz piégé	g/mole
M_j	Masse molaire du gaz j	g/mole
x_j	Fraction molaire du gaz j	-
v_m^{H-eau}	Volume molaire de l'hydrate par rapport au nombre de moles d'eau	$m^3/mole$
a	Paramètre de la maille élémentaire qui dépend de la structure	A°
v_m^{H-gaz}	Volume molaire de l'hydrate par rapport au nombre de moles de gaz piégé	$m^3/mole$
P	Pression	MPa
T	Température	K
ΔH	Variation d'enthalpie	J/mole
R	Constante des gaz parfaits.	-
n_j^0	Nombre de moles initiales du gaz j ($j= CO_2$ ou N_2)	mole
n_j^G	Nombre de moles du gaz j dans la phase gaz	mole
n_j^L	Nombre de moles du gaz j dans la phase liquide	mole
n_j^H	Nombre de moles du gaz j dans la phase hydrate	mole
z_j	Fraction molaire du gaz j dans la phase gaz.	-
y_j	Fraction molaire du gaz j dans la phase liquide	-
x_j	Fraction molaire du gaz j dans la phase hydrate.	-
V	Volume total de la phase gaz.	m^3
Z	Facteur de compressibilité du mélange de gaz	
n^G	Nombre total de moles de gaz dans la phase gaz	mole
Z_j	Facteur de compressibilité du gaz i dans le mélange	
V^L	Volume de la phase liquide	m^3
$[Li^+]$	Concentration molaire du lithium dans la phase liquide	mole/l
$f(P, T)$	Fugacité du gaz	Pa
V^∞	Volume à dilution infinie. $V^\infty = 32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	

H	Constante d'Henry	Pa
$\Delta\mu_w^{L-\beta}$	Différences entre les potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide et le potentiel chimique de l'eau dans la phase hypothétique β .	J/mole
$\Delta\mu_w^{H-\beta}$	Différences entre les potentiels chimiques de l'eau dans la phase hydrate et le potentiel chimique de l'eau dans la phase hypothétique β .	J/mole
C_j^i	Constante de Langmuir de la molécule j dans la cavité i en Pa^{-1}	Pa^{-1}
W(r)	Potentiel d'interaction entre la cavité et la molécule de gaz, en fonction de la distance r	J
r	Distance entre la molécule et les molécules d'eau qui l'entourent	Å°
k	Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$	J.K^{-1}
z	Nombre de coordination de la cavité	
R	Rayon de la cavité	Å^0
a	Rayon du noyau sphérique représentant la molécule de gaz comme une sphère dure	Å^0
σ	Distance par rapport au centre de la cavité où le potentiel d'interaction $w(r)$ est nul	Å^0
x_w	Fraction molaire de l'eau dans la phase liquide	-
ϵ	Potentiel d'attraction maximal	J
γ_w^L	Coefficient d'activité de l'eau dans la phase liquide	-

Introduction

Le 20^{ème} siècle a connu une croissance rapide de la population et un rythme d'inventions et de nouvelles technologies sans précédent, comme le transport et les centrales électriques. Ceci a engendré une augmentation de la consommation des énergies comme le montre le tableau 1 (Song, 2006). En 2001, les énergies fossiles représentaient 85 % de la demande énergétique mondiale alors qu'on était à 58% en 1900.

Tableau 1 : Consommation mondial des énergies

Energie	1900		2001	
	Source	MTOE	% ou unité	MTOE
Charbon	501	55	2395	24
Pétrole	18	2	3913	39
Gaz naturel	9	1	2328	23
Nucléaire	0	0	662	6
Renouvelables	383	42	750	8
Totale	911	100%	10048	100%
Population	1.762	Millions	6153	Millions
Utilisation par personne	0.517	TOE	1.633	TOE
Emissions globale de CO ₂	534	MMTCE	6607	MMTCE
Emissions de CO ₂ par personne	0.30	MTCE	1.07	MTCE
CO ₂ atmosphérique	295	ppmv	371	ppmv
Espérance de vie	47.3	ans	77.2	ans

TOE: Tonnes of Oil Equivalent/ **MTOE**: Million Tonnes of Oil Equivalent/ **MMTCE**: Million Metric Tons of Carbon Equivalent/ **MTCE**: Metric Tons of Carbon Equivalent/**ppmv** : part par million by volume.

Les questions environnementales dues à la combustion des différentes sources d'énergie (charbon, gaz naturel et pétrole) sont devenues des problèmes majeurs à l'échelle mondiale. Ces problèmes englobent la pollution de l'air par les NO_x et les SO_x et les gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone CO₂ et le méthane CH₄.

Les études menées durant les deux dernières décennies, ont montré que les gaz à effet de serre sont responsables du réchauffement climatique. Le CO₂ est le gaz qui contribue le plus à l'effet de serre, il représente à lui seul 60 % du pouvoir de réchauffement climatique (Yamazaki, 2003). Le IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) prévoit en 2100 que l'atmosphère contiendrait 570 ppmv de CO₂ ce qui causera une augmentation globale de la température de 1.9°C et une augmentation du niveau de la mer de 38 cm (Stewart et Hessami, 2005).

Il existe trois options pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère (Yang et Xu, 2008). La première est de réduire l'intensité de l'énergie par une utilisation plus efficace de l'énergie, la seconde est de réduire la quantité de CO₂ en utilisant d'autres sources d'énergie comme les énergies renouvelable, et enfin le troisième est de développer des technologies de captage et stockage du CO₂

Le captage et le stockage du CO₂ sont devenus progressivement des concepts importants pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. En 1997, un accord historique a été élaboré « protocole de Kyoto », il prévoit la réduction de 5.2% des émissions de gaz à effet de serre pour 39 pays développés sur la période de 2008 à 2012. Avec cet accord, l'union européenne s'est engagée à réduire des émissions de 8% répartis entre ses états selon leurs situations démographiques, économiques et énergétiques.

Le captage du CO₂ est une technologie utilisée depuis déjà quelques années, notamment dans les industries du pétrole et du gaz naturel. En revanche il s'agit d'une technologie consommatrice d'énergie. Elle représente 75% du coût globale du procédé captage et stockage du CO₂ (CCS) et augmentera donc le coût de la production de l'électricité, peut-être jusqu'à 50% (Feron et Hendriks, 2005). Ces chiffres sont différents selon le schéma de captage et de stockage de CO₂.

Réduire le coût du captage de CO₂ devient donc une question importante afin que le CCS soit un procédé acceptable dans le secteur de l'énergie. Il existe déjà plusieurs procédés de séparation et captage de CO₂, comme l'absorption, l'adsorption, les membranes et la biotechnologie. L'absorption aux amines est la solution la plus aboutie sur le plan industriel, elle est commercialisée depuis 60 ans dans l'industrie du gaz naturel. Le taux de capture du CO₂ dans ce procédé est de 98% (Yamazaki, 2003).

Nous pouvons distinguer trois voies principales pour le captage du CO₂ (figure 1) :

- Le captage en précombustion. Le dioxyde de carbone est capté avant la combustion en convertissant le combustible en entrée d'installation en gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène à pression élevée (15 à 40 bar) et une composition de CO₂ entre 15 et 40 % (Feron et Hendriks, 2005).
- Le captage par oxycombustion. Cette méthode vise à augmenter la teneur en CO₂ des fumées de combustion en utilisant de l'oxygène à la place de l'air dans la combustion.
- Le captage en postcombustion. Dans ce procédé le dioxyde de carbone est capté dans les fumées de combustion qui sont à basse pression (1bar) et ont une faible teneur en CO₂ (3 à 20 %). Ces fumées sont composées principalement d'azote, d'oxygène et aussi d'impuretés comme les SO_x et les NO_x.

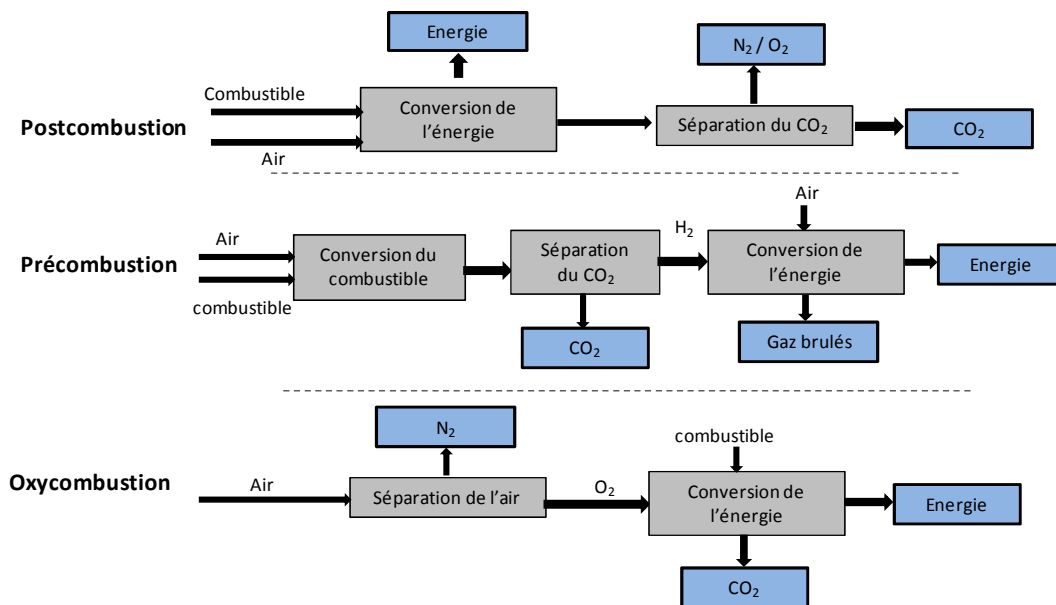


Figure 1 : diagrammes de postcombustion, précombustion et oxycombustion (Yang et Xu, 2008)

Ce travail est réalisé dans le cadre d'un projet ANR « SECOHYA ». Ce projet développe un procédé de rupture, pour la capture du CO₂ en postcombustion, sur un principe de piégeage par hydrates de gaz. Il s'agit d'un procédé réversible où l'eau et le gaz sous pression se combinent pour former un solide. L'eau se solidifie pour former un réseau absorbant dans lequel la séparation se produit entre une phase gaz libre et une phase gaz piégée. Deux études préliminaires ont montré la validité économique du concept. Le projet SECOHYA est porteur de la deuxième phase du développement du procédé en constituant une base de données

expérimentale en thermodynamique et cinétique, pour une large gamme de mélange de gaz, CO_2 , N_2 , CH_4 et H_2 . Le projet SECOHYA participe également à la recherche d'additifs, de nature thermodynamique pour abaisser les pressions opératoires, et de nature cinétique pour accélérer les processus de cristallisation. A partir de ces données, et de données complémentaires sur la rhéologie des coulis d'hydrates, l'objectif final du projet est de proposer et de dimensionner quelques concepts technologiques pour cristalliser le CO_2 dans des quantités industrielles.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de séparation du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ par formation d'hydrates de gaz. Pour cela, nous avons réalisé :

- Une étude expérimentale sur la thermodynamique et cinétique des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$.
- Une étude expérimentale sur la thermodynamique des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$. La présence de cet additif thermodynamique (TBAB) permet de réduire les pressions de formation des hydrates.
- Une modélisation de la thermodynamique des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ pour prédire des conditions d'équilibre de l'hydrate et pouvoir établir les diagrammes de phases indispensables pour juger de la faisabilité de cette technique de séparation.

Le manuscrit se présente en quatre chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les hydrates de gaz et les semi-clathrates et les travaux réalisés dans ce domaine, ainsi qu'un état de l'art des travaux réalisés sur le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental et le protocole suivi pour réaliser l'étude expérimentale. Le troisième chapitre donne les différents résultats thermodynamiques et cinétiques de cette étude. Enfin le chapitre quatre, présente une revue bibliographique sur la modélisation thermodynamique et les avancés des travaux dans ce domaine ainsi que le modèle thermodynamique proposé.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

Chapitre I

Revue Bibliographique

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les hydrates de gaz, et plus particulièrement, ceux formés à partir du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Une première partie est consacrée à la description des hydrates de gaz, l'étude de leur structure moléculaire ainsi que leurs propriétés (nombre d'hydratation, volume molaire ou masse volumique). Nous présenterons aussi les diagrammes de phases permettant de définir les domaines de pression et de température relatifs à la formation de ces hydrates.

Nous décrivons en seconde partie, les semi-clathrates formés à partir du Tétra Butyl Ammonium Bromide (TBAB). Nous présenterons les semi-clathrates de TBAB, les semi-clathrates gaz-TBAB ainsi que les semi-clathrates gaz mixtes TBAB.

Nous concluons par un état de l'art des différentes études menées sur les hydrates de gaz formés à partir du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

1 Les hydrates de gaz

Les hydrates de gaz, sont des composés cristallins de la famille des clathrates dans lesquels des molécules d'eau se relient entre elles par des liaisons hydrogène pour former des cavités. Ces cavités peuvent contenir différents types de molécules et l'ensemble est stabilisé par les forces de van der Waals entre les molécules piégées et les molécules d'eau.

Les hydrates se forment naturellement sous le pergélisol (sols gelés) et dans les sédiments sous-marins où les pressions et les températures permettent leur stabilité thermodynamique (Sloan 1998).

Les hydrates de gaz ont été découverts en 1810 par Sir Humphry Davy, quand il observa qu'un composé solide se formait lorsqu'il refroidit une solution de chlore à 9°C. Cette observation a été confirmée ultérieurement par Faraday, qui a conclu que le ratio entre les molécules d'eau et les molécules de chlore est d'environ 10/1 dans ce composé solide.

Les premiers travaux concernant les hydrates de gaz consistaient à identifier des molécules susceptibles d'être piégées pour former les hydrates (exemples typiques : CO₂, CH₄, C₃H₈ et H₂S) et définir les conditions de pression et température auxquelles se forment ces hydrates.

En 1934, avec la croissance de l'industrie pétrolière et du gaz naturel aux Etats Unis, il a été observé que le bouchage des conduites de gaz est souvent dû à la formation d'hydrates de gaz. A cette époque, plusieurs recherches industrielles et académiques sur les hydrates de gaz ont été entamées en mettant particulièrement l'accent sur les équilibres de phases pour empêcher la formation des hydrates de méthane dans les conduites de gaz naturel (P Englezos 1993).

La structure cristalline des hydrates de gaz a été découverte à l'aide de la Diffraction des Rayons X (DRX) au début des années 50, ce qui a permis à van der Waals et Platteew de modéliser la formation et l'équilibre des hydrates de gaz en se basant sur la thermodynamique statistique (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959). Ce modèle est toujours utilisé bien qu'il ait été révisé plusieurs fois durant les 50 dernières années.

La découverte des hydrates de gaz naturel (Y. F Makogon 1981) en grandes quantités dans la croûte terrestre sous l'océan et dans le pergélisol des régions du monde, fut le début de grands efforts de recherche. Bien que la quantité exacte d'hydrates de méthane piégés dans les sous sols soit incertaine, on estime qu'environ 10¹⁶ kg de carbone sont piégés dans les sédiments océaniques sous forme d'hydrates, ce qui dépasse de loin toutes les réserves d'hydrocarbures existantes (Buffett 2000).

Ces ressources de méthane ont stimulé la recherche sur l'extraction de cette source d'énergie et ont également soulevé des questions sur le rôle des hydrates dans le passé et le présent du changement climatique.

En effet la question se pose sur la possibilité que ces réserves de méthane deviennent instables et libèrent de grandes quantités de méthane dans l'atmosphère sachant que celui-ci est connu pour être un gaz à effet de serre avec un fort potentiel de réchauffement planétaire, 21 fois supérieure à celui du dioxyde de carbone (P Englezos 1993).

Les hydrates de dioxyde de carbone représentent aussi un intérêt pour les chercheurs pour deux raisons principales. Premièrement, la présence de CO₂ et d'eau dans les réservoirs de pétrole et de gaz naturel, complique leur extraction. Deuxièmement, le CO₂ est connu pour être un gaz à effet de serre nocif qui accélère le réchauffement climatique. Les scientifiques étudient actuellement les options de captage du dioxyde de carbone présent dans les gaz de combustion industrielle sous forme d'hydrates, ce qui représente l'objectif de notre travail.

1.1 Structure des hydrates

L'analyse des hydrates par la diffraction des rayons X, a permis d'identifier la structure cristalline des hydrates de gaz (M. Von Stackelberg & Muller 1954). Les molécules d'eau reliées entre elles par des liaisons hydrogène, forment des cavités d'un diamètre compris entre 7.80 et 9.20 Å. Les cavités sont des dodécaèdres pentagonaux avec 12 facettes pentagonales notés 5¹². Quand ces cavités s'arrangent entre elles de façon à ce qu'elles soient connectées par leurs sommets, elles forment une structure qu'on appelle « **Structure I** ». Sachant que les dodécaèdres ne peuvent pas parfaitement s'assembler, des polyèdres de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales sont créés (notés 5¹²6²), on les appelle des tétradécaèdres.

Chaque unité de la structure I contient 46 molécules d'eau. L'arrangement des molécules fait que la structure est composée de 2 dodécaèdres pentagonaux (appelés petites cavités) et 6 tétradécaèdres (appelés grandes cavités). Les molécules de gaz pouvant être piégées dans la structure I doivent avoir un diamètre compris entre 4.10 et 5.80 Å.

Une autre structure des hydrates de gaz « **Structure II** » peut être formée lorsque les dodécaèdres pentagonaux s'assemblent de manière à avoir une face en commun. Le résultat est un hexadécaèdre qui est un polyèdre avec 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales (noté 5¹²6⁴). Une unité de cette structure contient 136 molécules d'eau. L'arrangement des molécules donne 8 hexadécaèdres (grandes cavités) et 16 dodécaèdres pentagonaux (petites cavités). Les molécules de gaz piégées dans la structure II doivent être de diamètre inférieur à 4.10 Å ou supérieure à 5.10 Å (Handa & JS Tse 1986).

Une troisième structure d'hydrates de gaz « **Structure H** » a été découverte par Ripmeester *et al.* (Ripmeester et al. 1987) à la fin des années 80, en se basant sur des analyses RMN (Résonances Magnétiques Nucléaires). La structure H contient trois types de cavités, des petites cavités 5^{12} , des cavités moyennes $5^{12}6^8$ et une grande cavité $4^35^66^3$. Une unité de structure H contient 34 molécules d'eau (P Englezos 1993).

La Figure I.1 présente les différents types de cavités, leurs arrangements et la structure d'hydrate qui en résulte (E. Sloan 2003).

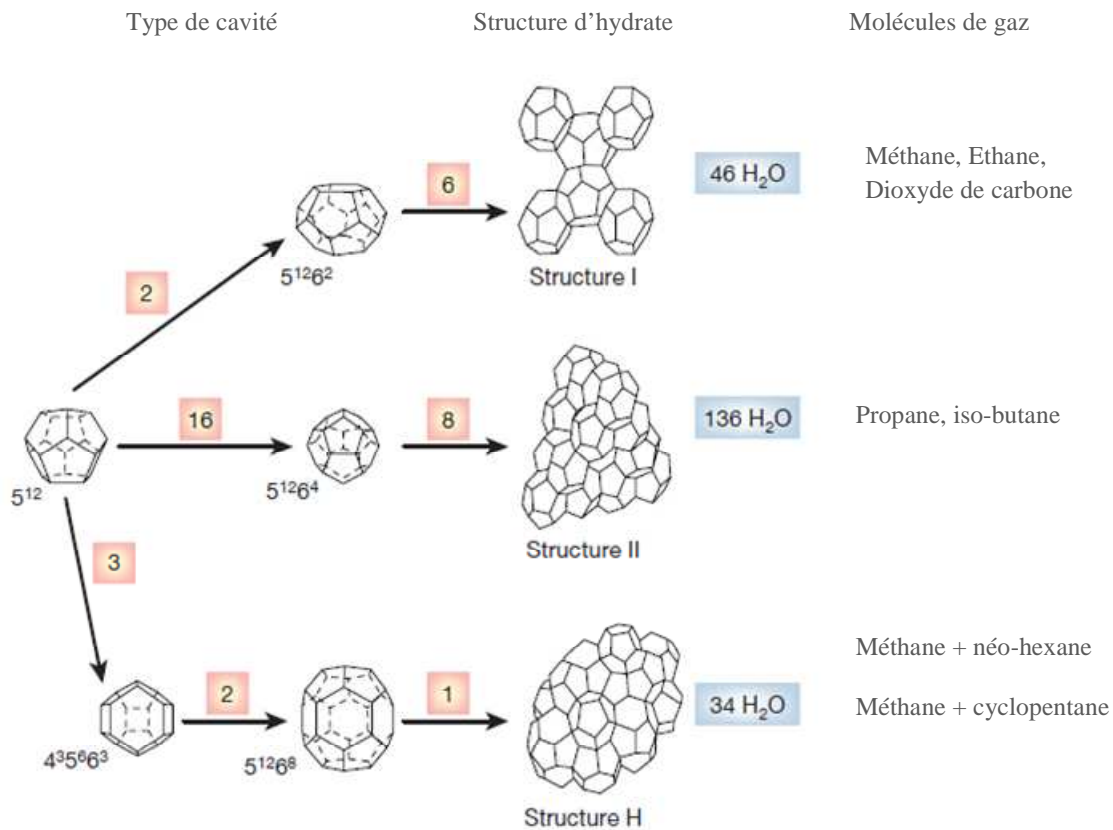


Figure I.1 Géométrie des différentes structures d'hydrates à partir des cavités et exemples de molécules de gaz pouvant être piégés (E. Sloan 2003)

Le Tableau I.1 donne la liste des propriétés cristallographiques des trois formes cristallines connues des hydrates de gaz.

Tableau I.1 Propriétés des structures I, II et H (E. Sloan 2003)

Structure cristalline cavité	I		II		H		
	Petite	Grande	Petite	Grande	Petite	Moyenne	Grande
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de cavités par unité	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen de la cavité (Å°)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
Nombre de coordination	20	24	20	28	20	20	36
Nombre de molécules d'eau par unité	46		136		34		
Système cristallin	Cubique		Cubique		Hexagonal		
Paramètre de maille Å°	$a=12$		$a=17,3$		$a=12,26$ $c=10,17$		

Les structures sI et sII peuvent être stabilisées par la présence d'un seul composé, on parlera alors d'un hydrate simple, comme l'hydrate de méthane qui forme la structure sI ou l'hydrate de pentane qui forme la structure sII. La structure sH, nécessite la présence de deux espèces différentes pour se former et se stabiliser. Par exemple, dans le cas de l'hydrate de méthane et d'adamantane ($C_{10}H_{16}$), l'adamantane stabilise la plus grande cavité et le méthane remplit les deux autres cavités (Mehta & E. Sloan 1994)

La nature de la structure cristalline des hydrates dépend de la géométrie de la molécule de gaz. En effet, le diamètre ou la configuration de la molécule déterminent la capacité de la molécule d'entrer ou pas dans la cavité ou de s'ajuster à la forme de la cavité (le diamètre doit être compris entre 3.5 Å° et 7.5 Å° pour stabiliser les structures sI et sII).

La Figure II.2 montre les différentes structures stables et les cavités occupées selon la taille de la molécule de gaz.

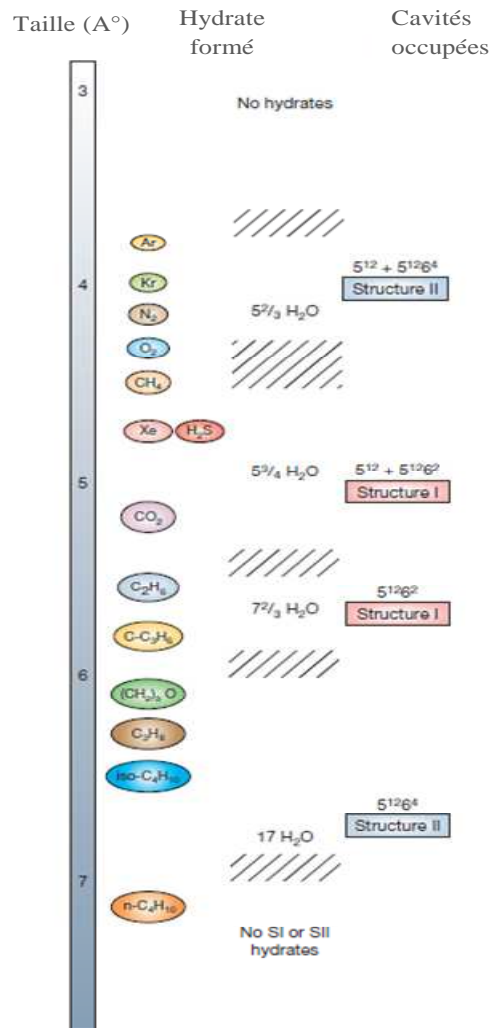


Figure II.2 Taille des molécules et structure des hydrates (E. Sloan 2003)

1.2 Propriétés des hydrates de gaz

L'étude des propriétés des hydrates et les caractéristiques de leurs formation et décomposition a permis le développement de nouvelles technologies basées sur leurs propriétés.

L'étude des propriétés des hydrates a commencé avec l'arrivée des techniques de mesure modernes. Les techniques les plus utilisées à l'échelle moléculaire sont la DRX (Diffraction de Rayons X), la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et la spectroscopie vibrationnelle (IR, Raman), etc. (Yuri F. Makogon 1997)

1.2.1 Le nombre d'hydratation

Le nombre d'hydratation est défini comme étant le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de gaz piégés dans l'hydrate. Il est caractéristique d'une structure donnée d'hydrates.

Dans le cas de la structure sI qui contient 8 cages (2 petites et 6 grandes), si toutes les cages sont occupées, le rapport entre le nombre de mole d'eau et le nombre de mole de gaz (nombre d'hydratation) serait de $n=5,75$. Cependant, seulement une partie des cavités est occupée par les molécules de gaz. Le nombre d'hydratation dépendra donc du taux d'occupation des cavités (noté θ , qui sera défini dans une autre partie de ce travail).

Le nombre d'hydratation s'exprimera donc comme suit :

- Dans le cas d'un hydrate de gaz pur :
$$n_{hyd} = \frac{n_{eau}}{\sum_i v_i \theta_i} \quad (I.1)$$

- Dans le cas d'un hydrate de mélange de gaz :
$$n_{hyd} = \frac{n_{eau}}{\sum_i \sum_j v_i \theta_i^j} \quad (I.2)$$

où n_{hyd} représente le nombre d'hydratation, n_{eau} le nombre de mole d'eau par maille, v_i le nombre de cavités de type i et θ_i^j le taux d'occupation de la cavité de type i par le gaz j .

Il existe différentes méthodes de détermination du nombre d'hydratation d'un hydrate de gaz (T Uchida 1997):

- **Détermination à partir des équilibres de phases :** C'est une méthode de calcul indirect du nombre d'hydratation. Elle est basée sur le calcul de la différence entre l'enthalpie de formation de l'hydrate à partir de l'eau et du gaz et à partir de l'enthalpie de formation de la glace et du gaz.
- **Détermination par spectrométrie RAMAN :** Le calcul se fait en comparant l'intensité des spectres RAMAN des molécules de gaz et des molécules d'eau entre la phase liquide et la phase hydrate.
- **Détermination par mesure de la différence de pression :** Ce calcul se base sur la chute de pression dans un réacteur pendant la formation des hydrates due à la consommation de gaz.
- **Détermination par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) :** Cette méthode se base sur la détermination quantitative de la distribution du gaz dans les cages et la détermination de la différence de potentiel chimique entre la glace et l'hydrate vide.
- **Détermination par calorimétrie :** Dans ce procédé on estime la quantité de glace qui n'a pas réagi, ce qui permet de déterminer le nombre de moles d'eau dans l'hydrate par bilan matière.

Dans le présent travail nous calculerons le nombre d'hydratation par bilan matière en déterminant la composition de chaque phase (gaz, liquide et hydrate). La méthode de calcul sera détaillée dans le chapitre II « Matériel et méthode ».

1.2.2 Masse volumique des hydrates de gaz

La masse volumique des hydrates est une de leurs principales caractéristiques. Elle permet de mesurer le volume et la masse à haute pression.

Il aura fallu attendre l'étude de la structure des hydrates par RMN et RPE (Résonance Paramagnétique Electrique) pour développer une méthode de calcul de la densité.

Connaissant le volume d'une maille élémentaire de l'hydrate nous pouvons déterminer la masse volumique idéale de l'hydrate qui correspond à une occupation totale des cavités :

$$\rho^H = \frac{N_{eau}(M_{eau} + \frac{M_{gaz}}{n_{hyd}})}{N_a \cdot V_{maille}} \quad (I.3)$$

Tel que :

N_{eau} Le nombre de molécules d'eau dans une maille élémentaire,

V_{maille} Le volume de la maille élémentaire,

M_{eau} La masse molaire de l'eau,

n_{hyd} Le nombre d'hydratation,

N_a Le nombre d'Avogadro,

M_{gaz} La masse molaire du gaz piégé

Dans le cas d'un mélange de gaz, on détermine une masse molaire moyenne des gaz piégés qui sera fonction du taux d'occupation des cavités par les molécules de gaz:

$$M_{gaz} = \sum_i x_i \cdot M_j = \sum_j M_j \cdot \frac{\sum_i v_i \theta_i^j}{\sum_i \sum_k v_i \theta_i^k} \quad (I.4)$$

M_j La masse molaire du gaz j

x_j La fraction molaire du gaz j

θ_i^j Le taux d'occupation de la cavité i par le gaz j

1.2.3 Volume molaire des hydrates de gaz

Le volume molaire des hydrates peut être défini par rapport au nombre de mole de gaz piégé ou le nombre de mole d'eau. De la même façon que pour la masse volumique, le volume molaire est défini en fonction de la structure de l'hydrate.

Le volume molaire de l'hydrate calculé par rapport au nombre de mole d'eau est constant car le nombre de mole d'eau qui constitue une maille élémentaire est constant.

$$v_m^{H-eau} = \frac{a^3 \cdot N_a}{N_{eau}} \quad (I.5)$$

Tel que :

v_m^{H-eau} Le volume molaire de l'hydrate par rapport au nombre de moles d'eau,

N_a Le nombre d'Avogadro,

N_{eau} Le nombre de molécules d'eau dans une maille élémentaire,

a Le paramètre de la maille élémentaire qui dépend de la structure

A partir du volume molaire de l'hydrate par rapport au nombre de moles d'eau et du nombre d'hydratation, nous pouvons déterminer le volume molaire de l'hydrate par rapport au nombre de moles de gaz piégé :

$$v_m^{H-gaz} = v_m^{H-eau} \cdot n_{hyd} \quad (I.6)$$

1.2.4 Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz

La méthode la plus fiable pour déterminer l'enthalpie de dissociation des hydrates ΔH est la calorimétrie. Handa (Handa 1986a), Rueff (Rueff et al. 1988) et Lievois (Lievois et al. 1990) sont parmi les premiers à avoir déterminé l'enthalpie de dissociation des hydrates calorimétrie isotherme.

Plus récemment, plusieurs auteurs (S. -P. Kang, H. Lee & Ryu 2001), (Delahaye et al. 2006), (Pauling & Marsh 1952)(Martinez et al. 2008) ont mesuré l'enthalpie de dissociation des hydrates de CO_2 purs ou dans des mélanges de gaz par cette méthode. Les données restent limitées car les résultats de la calorimétrie restent difficiles à obtenir malgré leur précision. On notera les travaux de Deschamps et Dalmazzone (Deschamps & D. Dalmazzone 2009), aussi avec l'utilisation de la DSC haute pression pour la détermination de diagramme de phases ou la détermination de cinétiques, notamment en émulsion (D. Dalmazzone et al. 2006)(D. Dalmazzone et al. 2002)

L'enthalpie de dissociation des hydrates peut être déterminée indirectement à travers les données d'équilibre thermodynamiques pression et température en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{zR} \quad (I.7)$$

Où P est la pression d'équilibre, T la température d'équilibre, ΔH l'enthalpie de dissociation, z le facteur de compressibilité et R la constante des gaz parfaits.

Sloan et Feyfel (E. Sloan & Fleyfel 1992), ont confirmé la validité de l'équation de Clausius-Clapeyron pour le calcul de l'enthalpie de dissociation en comparant leurs résultats aux résultats de Handa (Handa 1986) qui a déterminé par calorimétrie l'enthalpie de dissociation des paraffines qui forment des hydrates simples. Le Tableau I.2 montre que les résultats de Handa sont en accord avec les calculs de Sloan et Fleyfel (E. Sloan & Fleyfel 1992).

Tableau I.2 Comparaison des ΔH calculées et mesurées (Sloan 1998)

Composé	$\Delta H_{calculée}$ (kJ/mol) (Sloan et Fleyfel, 1992)	$\Delta H_{mesurée}$ (kJ/mol) (Handa, 1986)
Méthane	56,9	54,2
Ethane	71,1	71,8
Propane	126,0	129,2
Isobutane	130,4	133,2

Il existe une corrélation de Kamath (Kamath 1984), qui permet de calculer l'enthalpie de dissociation des hydrates de gaz purs en fonction des domaines de températures (Sloan 1998). La corrélation s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta H = a + bT \quad (\text{I.8})$$

T est exprimé en K et ΔH en cal/mole de gaz.

Le Tableau I.3 donne les valeurs des coefficients a et b pour chaque gaz permettant de déterminer l'enthalpie de dissociation des hydrates de gaz purs.

Tableau I.3 Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz purs ($\Delta H = a + bT$)

Gaz	Domaine de T (°C)	a.10 ⁻³	b
CH ₄	0 à 25	13,521	-4,02
	-25 à 0	6,534	-11,97
C ₂ H ₆	0 à 14	13,254	-15,00
	-25 à 0	8,458	-9,59
C ₂ H ₈	0 à 5	-37,752	250,09
	-25 à 0	7,609	-4,90
CO ₂	0 à 11	19,199	-14,95
	-25 à 0	9,290	-12,93
N ₂	0 à 25	6,188	18,37
	-25 à 0	4,934	-9,04
H ₂ S	0 à 25	6,782	31,45
	-25 à 0	8,488	-7,81

1.2.5 Diagrammes de phases

Dans les gammes habituelles de pression et de température, l'eau se présente à l'état d'eau liquide ou de glace, et de traces d'eau vapeur dans la phase gaz. Le composé gazeux peut se présenter soit à l'état gazeux, supercritique ou liquide. En phase liquide, le composé gazeux pourra être soit dissous dans la phase aqueuse, soit distinct si sa solubilité est insuffisante.

Les diagrammes de phases eau/gaz/hydrate/glace peuvent être ainsi extrêmement complexes. Le travail de Mooijje-van den Heuvel (MOOIJER-VAN DEN HEUVEL 2004) constitue un travail de référence sur lequel le lecteur pourra s'attarder. Pour notre travail, nous nous concentrerons sur le CO₂ et le N₂. Le CO₂ peut se condenser et former une phase distincte de l'eau dans nos gammes de pression et de température (pression critique=7.4 MPa, température critique=304,2K).

L'azote qui est à l'état supercritique ($P_c=3,5$ MPa, $T_c=132,9$ K) ne peut pas condenser. Ces deux gaz ne présentent pas un diagramme de phases identique.

Les conditions de pression et de température déterminent dans quelles phases (gaz, liquide, glace, hydrate) vont exister les molécules d'eau et de gaz. La Figure I.3 montre un diagramme de phase qui présente les phases susceptibles d'exister pendant la formation d'un hydrate de gaz à partir des molécules d'eau et de gaz (avec un excédent de molécules de gaz) (G. Holder et al. 1988).

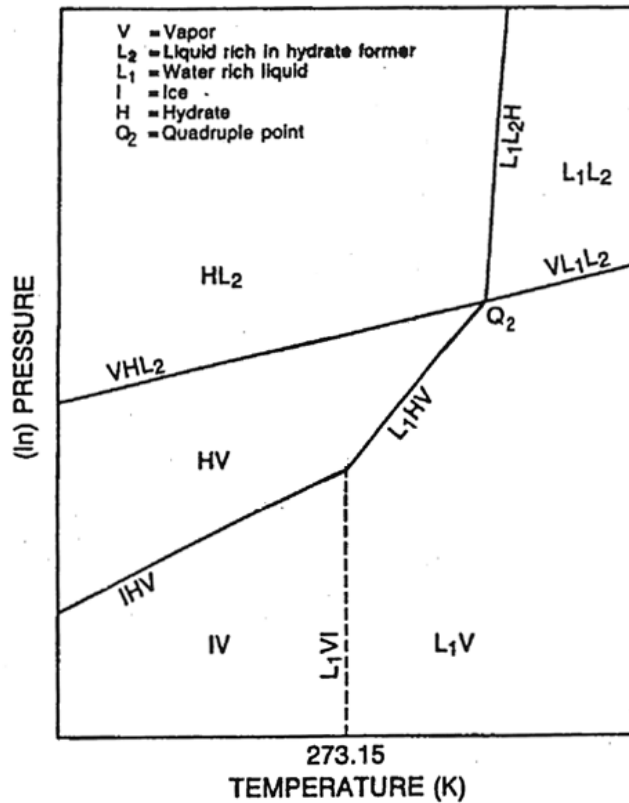


Figure I.3 Diagramme de phase pour les composés condensables (G. Holder et al. 1988)

Considérons un réacteur sous pression contenant une phase gaz (un composé) et une phase liquide (eau). Si le système est comprimé à une température inférieure à celle du point quadruple Q_2 , dans ce cas la pression atteint une valeur qui permet la formation de l'hydrate.

On aura trois phases coexistantes : la phase gaz (V), la phase liquide enrichi en eau (L_1) et la phase hydrate (H). Si les quantités de gaz ou d'eau présentes dans le système sont insuffisantes, le gaz peut se dissoudre complètement dans l'eau ou l'eau peut se vaporiser complètement dans le gaz, dans ce cas on ne peut pas former d'hydrates si le système n'est pas comprimé à très haute pression.

Donc si le système est comprimé d'avantage, de plus en plus d'hydrates vont se former jusqu'à épuisement de toute l'eau ou tout le gaz, on sera en présence de deux phases (hydrate et vapeur).

Si les deux phases restantes sont la phase hydrate et la phase gaz, le système peut être comprimé jusqu'à ce que le point de rosé soit atteint et le gaz se liquéfie (dans le cas des composés condensables comme par exemple le CO_2 , le C_2H_6 , le C_3H_8 et le H_2S). On aura un point quadruple (Q_2) ou coexistent quatre phases : hydrate (H), vapeur (V), liquide (L_1) et une phase liquide riche en espèce formant l'hydrate L_2 . La courbe L_1L_2H est quasiment verticale

puisque les phases en équilibre sont toutes condensées. En pratique, quelle que soit la pression, les hydrates n'existent pas pour des températures supérieures à celle du point quadruple Q_2 (ou alors pour des pressions « infinies » telles que celles au cœur des géantes gazeuses des systèmes planétaires).

Si la température du système est inférieure à la température de formation de la glace la phase liquide L_1 est remplacée par la glace (I) (voir Figure I.3)

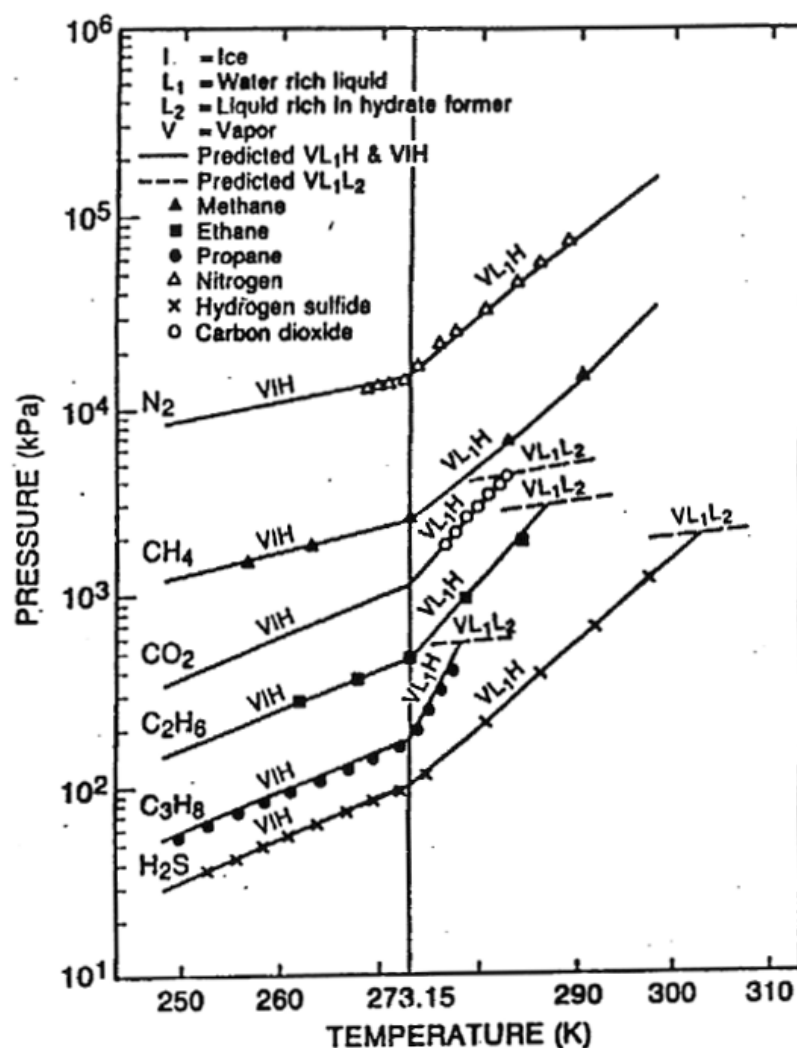


Figure I.4 Diagrammes de phases de quelques hydrates (G. Holder et al. 1988)

La Figure I.4 donne des diagrammes de phase pour différents hydrates de gaz. Comme le montre la Figure I.4, certains gaz présentent deux points quadruples comme le CO_2 et C_3H_8 . Les gaz supercritiques tels que le méthane et l'azote (température critique de 191 K et 126 K respectivement) donnent un diagramme avec uniquement un point quadruple inférieur. Le Tableau I.4 donne les coordonnées des points quadruples pour certains gaz.

Tableau I.4 Coordonnées des points quadruples (Sloan 1998)

Composé	T ₁ [K]	P ₁ [MPa]	T ₂ [K]	P ₂ [MPa]
CO ₂	273,1	1,256	283,0	4,499
C ₂ H ₆	273,1	0,530	287,8	3,390
C ₃ H ₈	273,1	0,172	278,8	0,556
H ₂ S	272,8	0,093	302,7	2,239
CH ₄	272,9	2,563	-	-
N ₂	271,9	14,338	-	-

Les courbes d'équilibres de Kamath (Kamath 1984) sont déterminées avec des corrélations établies à partir de pressions expérimentales d'équilibre de dissociation (Equation I.9) :

$$P = e^{\left(a \cdot x + \frac{b}{T}\right)} \quad (\text{I.9})$$

La pression est en kPa et la température en K. Les paramètres a et b sont donnés dans le Tableau I.5 ainsi que les domaines de température (en K) pour lesquels la relation est applicable. La constante a est sans dimension tandis que b est homogène à la température.

Tableau I.5 Paramètres de corrélations des courbes d'équilibre de phases (Kamath 1984)

Gaz	Structure	A	B	Domaine de T [°K]
CH ₄	I	14,7170	-1886,790	248-273
		38,9803	-8533,800	273-298
C ₂ H ₆	I	17,5110	-3104,535	248-273
		44,2728	-10424,248	273-287
C ₃ H ₈	II	17,1560	-3269,6455	248-273
		67,1301	-16921,840	273-278
CO ₂	I	18,5936	-3161,410	248-273
		44,5776	-10245,010	273-284
N ₂	I	15,1289	-1504,276	248-273
		37,8079	-7688,6255	273-298
H ₂ S	I	16,5597	-3270,409	248-273
		34,8278	-8266,1023	273-298

Dans le cas particulier des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone, Bonnefoy (Bonnefoy 2005) propose une corrélation plus précise qui tient compte des données expérimentales de la littérature. La corrélation s'écrit sous la forme :

$$P = e^{(a+bT+cT^2)} \quad (\text{I.10})$$

Les paramètres a, b, c sont donnés dans le Tableau 6. La température est exprimée en Kelvin et la pression en MPa. Il est à noter que l'écart entre les deux formules n'est pas négligeable. Pour T=280 K, la formule avec les paramètres de Kamath (Kamath 1984) prévoit une formation des hydrates de méthane pour une pression de 49,24 bar alors que la corrélation de Bonnefoy (Bonnefoy 2005) prévoit une pression de 52,37 bar.

Tableau I.6 Coordonnées des points quadruples (Sloan 1998)

Gaz	a	b	C	Domaine de T (K)
CH ₄	-8,64770	-0,035177	0	260-273
	-27,21500	0,103110	0	273-285
CO ₂	-11,73789	0,043600	0	260-273
	108,51850	-0,904020	0,00185853	273-283

2 Les semi-clathrates (TBAB, gaz-TBAB et gaz mixtes-TBAB)

De nombreuses données thermodynamiques sur la formation d'hydrates de gaz, pour le dioxyde de carbone pur et des mélanges binaires en présence d'eau, ont été rapportées dans la littérature. En 1949, Unruh et Katz (Unruh & Katz 1949) ont étudié le mélange de gaz CO₂-CH₄ et ont fourni quelques données d'équilibre. Kang (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) a présenté des données sur les équilibres à trois phases (Hydrate-Liquide-Gaz) pour le mélange de gaz CO₂-N₂. Dans notre laboratoire, Duc Nguyen (Duc et al. 2007) a fourni des données d'équilibre thermodynamique sur la cristallisation des hydrates de CO₂, N₂ et du mélange de gaz CO₂-N₂. D'après les résultats d'équilibre thermodynamique obtenus par les différentes études, il est évident que la principale difficulté d'envisager une séparation basée sur la cristallisation d'hydrates est la pression de formation élevée requise. Par exemple, la pression nécessaire à la formation d'hydrates de CO₂ est d'environ 3,28 MPa à 281,1 K et 35,16 MPa pour les hydrates de N₂ à la même température (Sloan 1998). Pour réduire cette pression, il est nécessaire d'utiliser des additifs thermodynamiques telles que les sels d'ammonium quaternaire.

Le Tetrahydrofurane (THF) a été choisi comme promoteur thermodynamique par Kang et Lee (S. Kang & H Lee 2000) dans une étude thermodynamique pour vérifier la faisabilité de la séparation du CO₂ des gaz de combustion en utilisant les hydrates de gaz.

L'étude a montré qu'il est possible d'obtenir du CO₂ pur à 99% à partir d'un mélange de gaz contenant 17 % de CO₂ en présence du THF et aussi que cet additif peut réduire considérablement la pression de formation des hydrates pour des températures comprises entre 273 et 283 K. Cependant, la présence du THF n'a pas une grande influence sur le temps d'induction. Linga *et al.* (P Linga et al. 2008) ont eux aussi utilisé le THF pour le captage du CO₂ à partir de gaz de combustion contenant 16,9 % de CO₂. Ils ont montré que 1% molaire de THF peut réduire la pression de 7,8 MPa à 2,5 MPa à 273,75 K. En plus de réduire la pression de formation, l'équipe de Linga *et al.* (P Linga, R Kumar, et al. 2007) a démontré que le THF réduit le temps d'induction et accélère la croissance des hydrates.

Le **Tétra-n-butyle ammonium bromure (TBAB)** est aussi un excellent promoteur thermodynamique. Il permet de former des hydrates avec des molécules d'eau et des petites molécules de gaz à des conditions très modérées et même à pression atmosphérique (X. Li, Xu, et al. 2010). Pour éliminer le sulfure d'hydrogène des biogaz contenant le CH₄, le CO₂ et le H₂S, Kamata (Yasushi Kamata et al. 2005) ont utilisé les semi-clathrates de TBAB. Grâce à leur sélectivité par rapport au H₂S, 90% du H₂S de la phase gaz est consommé pendant la formation des semi-clathrates de TBAB. Ces résultats expérimentaux montrent que les semi-clathrates de TBAB peuvent être une voie efficace pour le procédé de désulfuration.

Nous avons choisi le TBAB comme promoteur thermodynamique dans notre étude.

2.1 Les semi-clathrates de TBAB

Le bromure de Tétra-n-butyle ammonium (TBAB) est un sel d'ammonium quaternaire. Les sels d'ammonium quaternaires sont des molécules de grande taille de type $(n-C_4H_9)_4N^+X^-$ où X peut être une molécule de Br⁻, F⁻, Cl⁻, CH₃CO₂⁻, CrO₄²⁻, C₂O₄²⁻, HCO₃⁻ et HPO₄²⁻. En 1959, McMullan et Jeffrey (MCMULLAN & JEFFREY 1959) ont étudié les semi-clathrates de sels d'ammonium quaternaire, dont le TBAB. Ils ont formé des solides de types $[(n-C_4H_9)_4N^+]_n X^{n-}, yH_2O$, et plus particulièrement ceux dont le nombre d'hydratation vaut 32.

Ces solides forment un cristal isomorphe tétragonal de maille élémentaire $a = 2.365$ nm ($\pm 0,015$) et $c = 1,240$ nm ($\pm 0,015$). Selon l'anion utilisé on observe des points de fusion de l'ordre de 12,5°C pour TBAB et 24,9°C pour le THF. Le Tableau I.7 présente les résultats expérimentaux obtenus par McMullan et Jeffrey (MCMULLAN & JEFFREY 1959) pour les semi-clathrates de TBAB.

Tableau I.7 Propriétés des semi-clathrates de TBAB (Mcmullan & Jeffrey 1959)

Point de fusion ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)	a $\pm 0,05$ A	c $\pm 0,02$ A	Vol ± 50 A^3	Densité mesurée (g/cm^3) à 5°C $\pm 0,05$	Nombre d'hydratation (Chimique)	Nombre d'hydratation (Crystal)	Nombre De molécules par maille élémentaire	Densité calculée pour $n=32$ $\pm 0,07$ (g/cm^3)
12,5	23,65	12,50	6991	1,080	30,5	32,6	5	1,068

Les semi-clathrates de TBAB ont été largement étudiés pour leur utilisation dans le domaine de la climatisation comme fluide caloporteur. Notre équipe s'est tournée depuis 2002 vers l'étude des sorbets de semi-clathrates de TBAB destinés à la climatisation (Darbouret 2005) (Douzet et al. 2010). En 2004, la société JFE Engineering, en collaboration avec le NEDO (Organisation pour le Développement de Nouvelles Energies et technologie au Japon) a breveté et commercialisé un nouveau procédé de climatisation qui utilise des sorbets de semi-clathrates de TBAB comme fluide frigoporteur (S TAKAO et al. 2004).

Pour le même domaine d'application, Oyama *et al.* (H Oyama et al. 2005) ont effectué des mesures de propriétés thermiques des semi-clathrates de TBAB à pression atmosphérique en contact de l'air. Dans leur travail, ils présentent un diagramme de phase ainsi que des valeurs de chaleur latente et de chaleur spécifique des semi-clathrates de TBAB.

D'après Shimada (Wataru Shimada et al. 2003) il existe deux types de semi-clathrates de TBAB notés A et B avec respectivement 26 et 38 molécules d'eau par molécule de TBAB.

En 2005, l'équipe de Shimada (W. Shimada et al. 2005) a effectué une analyse cristallographique précise sur les semi-clathrates du Tétra-n-butyle ammonium bromure de formule $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}$, 38 H_2O (type B). Dans les semi-clathrates de TBAB, le Br forme avec les molécules d'eau les cages de la structure et le cation $\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ participe à quatre cages. Ces hydrates sont nommés semi-clathrates car ils sont différents des hydrates de gaz avec de l'eau pure. En effet, dans les semi-clathrates de TBAB une partie des cages est brisée à l'intersection de 4 cages. Une molécule d'eau est remplacée par l'azote et les quatres butyl se logent dans les cages attenantes.

La Figure I.5 montre la structure d'un semi-clathrate de type B $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}$, 38 H_2O) présenté par Shimada dans son article de 2005 (W. Shimada et al. 2005).

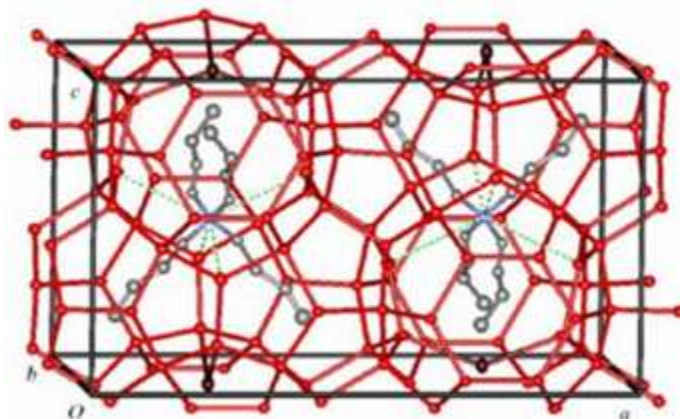


Figure I.5 Structure d'un semi-clathrate de TBAB (type B) (W. Shimada et al. 2005)

Dans cette Figure I.5 Shimada représente une maille élémentaire constituée de deux molécules de TBAB et 76 molécules d'eau. Les atomes de brome (Br), représentés en noir, participent à la construction de la cage avec les molécules d'eau. Dans une maille élémentaire idéale, on retrouve six cavités de type 5^{12} , quatre cavités de type $5^{12}6^2$ et quatre cavités de type $5^{12}6^3$. En réalité, une partie des cages est brisée (lignes représentées en pointillées sur la Figure I.5) à cause de la présence des cations de Tétra-n-butyle ammonium.

La Figure I.6 représente une structure de semi-clathrate de TBAB de type B + gaz où le cation tétra-n-butyle ammonium est situé au centre de quatre cages (deux $5^{12}6^2$ et deux $5^{12}6^3$). Les quatre dérivés butyle sont logés dans les quatre cages $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^3$. Les deux cavités de type 5^{12} restantes peuvent accueillir des petites molécules de gaz.

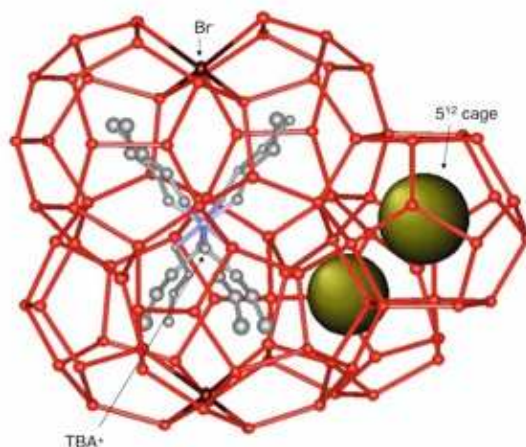


Figure I.6 Structure d'un semi-clathrate de gaz+TBAB (W. Shimada et al. 2005)

Lipkowski et son équipe (Lipkowski et al. 2002) ont identifiés l'existence de différents semi-clathrates de TBAB avec des nombres d'hydratations différents déterminés par Analyse Thermique Différentielle (ATD). La Figure I.7 représente le diagramme de phase des semi-

clathrates de TBAB avec les différents nombres d'hydratation allant de 2 à 36 par rapport au nombre de molécules de TBAB.

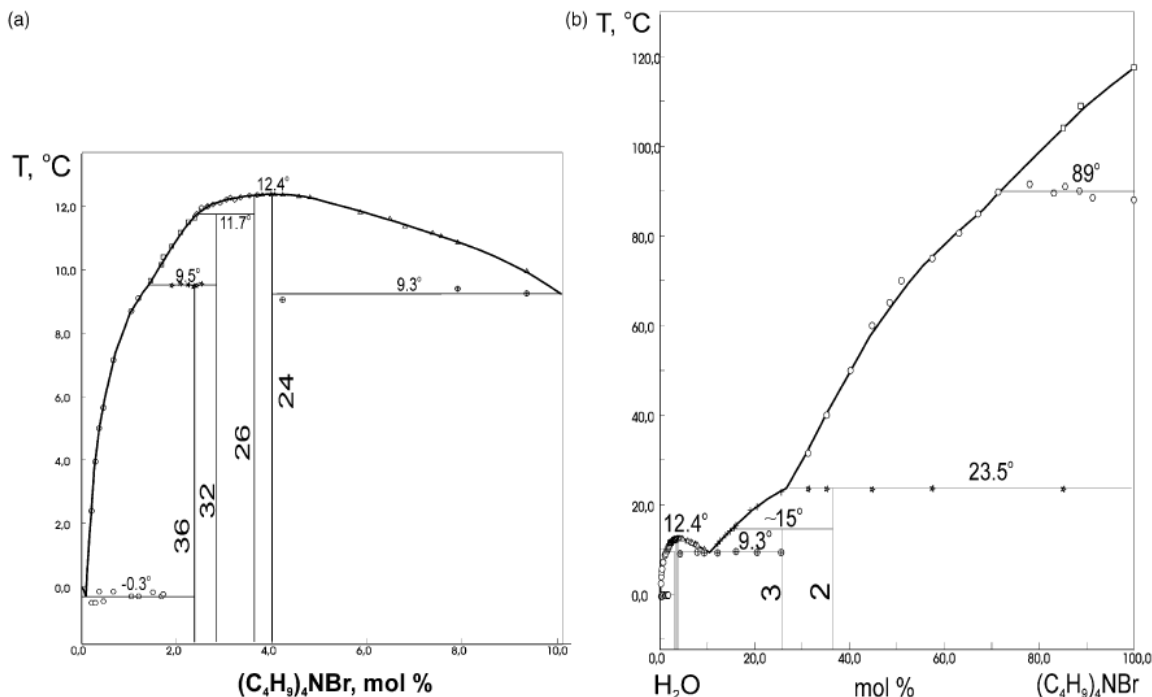


Figure I.7 Diagramme de phase des semi-clathrates de TBAB, (a) domaine de concentration molaire de 0-10%, (b) domaine entier de concentration molaire (Lipkowski et al. 2002)

Plusieurs autres auteurs ont établi, à pression atmosphérique, le diagramme d'équilibre des semi-clathrates de TBAB (Figures I.8 et I.9). Ces diagrammes (Température en fonction de la fraction massique en TBAB) représentent la courbe de liquidus (également appelée courbe de saturation) en dessous de laquelle se forment ces semi-clathrates (Darbouret 2005) (H Oyama et al. 2005).

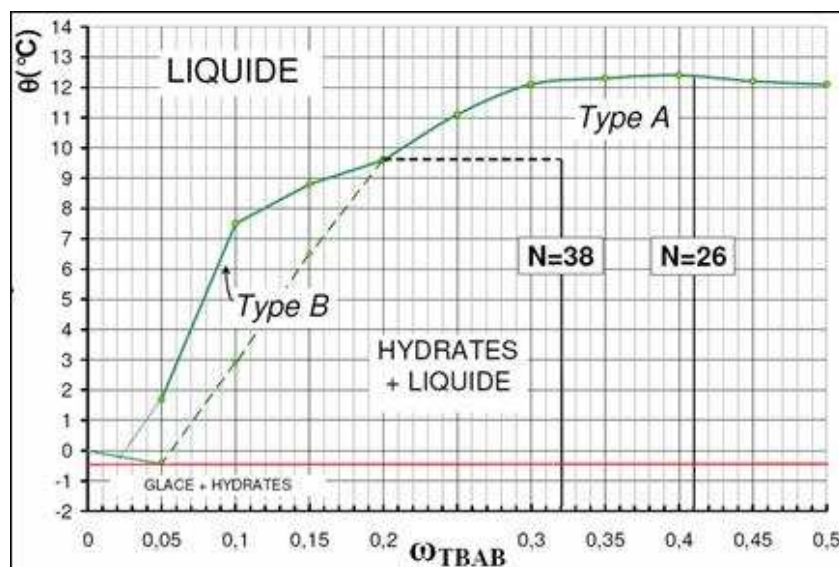


Figure I.8 Diagramme d'équilibre des semi-clathrates de TBAB (Darbouret 2005)

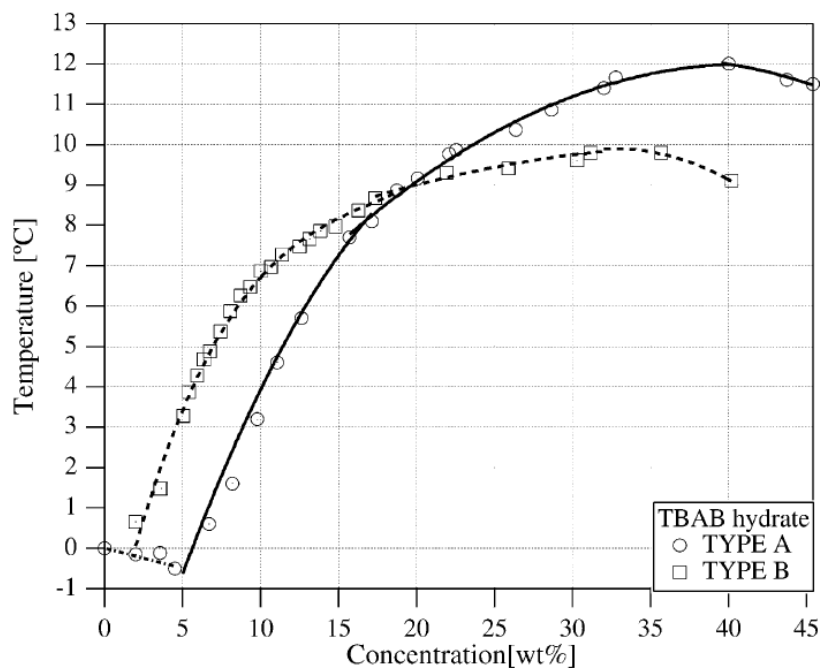


Figure I.9 Diagramme d'équilibre des semi-clathrates de TBAB (H Oyama et al. 2005)

Dans les Figures I.7, I.8 et I.9, les auteurs sont d'accord pour définir un point de congruence à 41% (massique) de TBAB. La température associée à ce point varie entre 12 et 12,4°C selon les auteurs. Nous pouvons constater aussi que les résultats de Darbouret *et al.* (Darbouret 2005) et Oyama *et al.* (H Oyama et al. 2005) sont en accord avec ceux de (W. Shimada et al. 2005) sur l'existence de deux types de semi-clathrates de TBAB.

2.2 Les semi-clathrates gaz-TBAB

En 1973, Davidson (Davidson 1973) a suggéré que les semi-clathrates ne pouvaient pas contenir des molécules de gaz, mais les équipes de Shimada et Nguyen (W. Shimada et al. 2005) (Duc et al. 2007) ont proposé des résultats et des opinions différents.

En effet, l'équipe de Shimada (W. Shimada et al. 2005) a supposé que les semi-clathrates de TBAB pouvaient contenir des petites molécules de gaz dans les cavités vides en se basant sur l'analyse de la structure de ces hydrates (voir Figure I.6). Nguyen (Duc et al. 2007) a confirmé expérimentalement cette possibilité en étudiant la capacité de stockage des semi-clathrates CO₂-TBAB et N₂-TBAB. Dans son article, il compare les valeurs de pressions d'équilibre des hydrates de CO₂ pur et N₂ pur aux pressions d'équilibre des semi-clathrates CO₂-TBAB et N₂-TBAB pour des concentrations de TBAB de 5,10, 40 et 65% en masse (0,29, 0,61, 3,6 et 9,4 % molaire) pour le CO₂ et 5 et 10 % en masse (0,29 et 0,61 % molaire) pour le N₂. Les résultats obtenus sont notés dans les Tableaux I.8 et I.9.

Tableau I.8 Pressions d'équilibre des hydrates de CO_2 et des semi-clathrates CO_2 -TBAB (Duc et al. 2007)

% TBAB mol	T(K)	$P_{\text{équilibre}}$ (bar)	
		avec TBAB	sans TBAB
0,29	279,3	2,73	35,0
	282,0	6,40	36,9
	284,0	8,40	143,6
0,61	286,1	10,70	270,0
	286,2	11,20	372,0
3,6	290,9	33,20	1120
9,4	284	8,15	143,6
	285,0	9,86	243,0

Tableau I.9 Pressions d'équilibre des hydrates de N_2 et des semi-clathrates N_2 -TBAB (Duc et al. 2007)

% TBAB mol	T(K)	$P_{\text{équilibre}}$ (bar)	
		avec TBAB	sans TBAB
0,29	279,30	6,64	303
	279,84	10,85	330
0,61	284,00	29	500

D'après les résultats des Tableaux 8 et 9 (Duc et al. 2007) on conclut que le TBAB peut baisser considérablement la pression de formation des hydrates d'un facteur allant de 10 à 50 pour le CO_2 et le N_2 (par exemple la pression de formation des semi-clathrates CO_2 -TBAB est de 2.73 bar à 279.3 K alors qu'elle est de 35 bar pour des hydrates de CO_2 dans l'eau à la même température). Nous pouvons aussi observer qu'à la même température et pour différentes concentrations initiales en TBAB, la pression d'équilibre des semi-clathrates CO_2 -TBAB est la même. Ceci implique que la concentration initiale en TBAB n'a pas d'effet significatif sur la pression de cristallisation des hydrates.

Dans notre équipe Thiam (Thiam 2007) a effectué une étude expérimentale sur la thermodynamique et la cinétique des semi-clathrates CO_2 -TBAB et CH_4 -TBAB. Ces résultats expérimentaux ont permis de déterminer les conditions d'équilibre et les différents domaines de stabilité de ces semi-clathrates ainsi que le nombre d'hydratation et leur capacité de stockage de gaz aux deux températures de 7 et 9 °C. La Figure I.10 présente les domaines de stabilité et les différents hydrates ou semi-clathrates formés pour le CO_2 à 7°C.

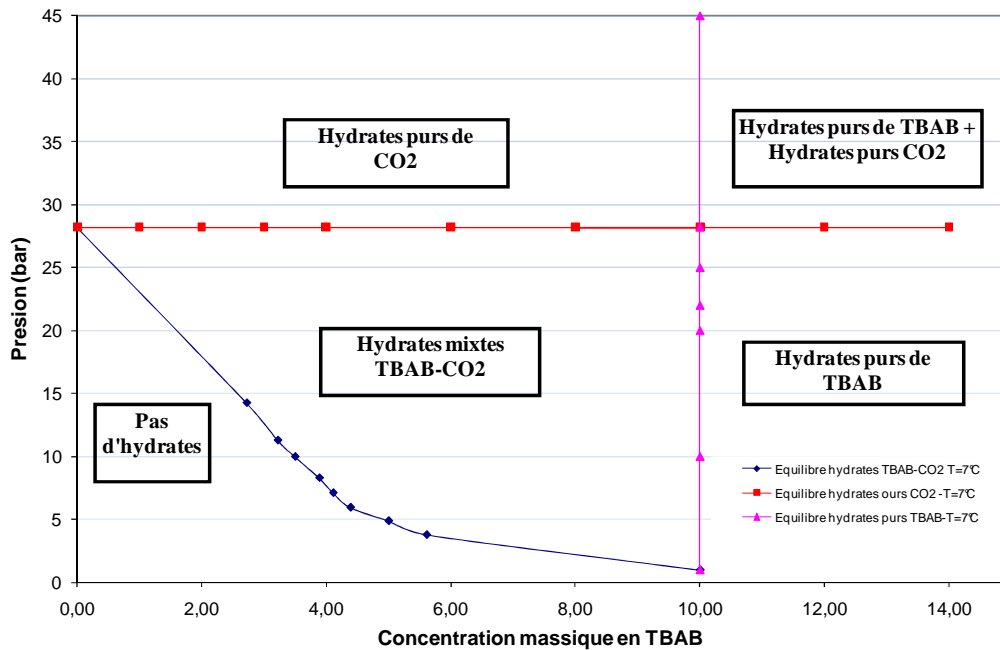


Figure I.10 Différents hydrates formés à partir d'une solution Eau-TBAB et CO₂ à 7°C (Thiam 2007)

Les résultats de Thiam (Thiam 2007) sont en accord avec les résultats de Nguyen (Duc et al. 2007) sur le fait que les hydrates formés sont des hydrates mixtes c'est-à-dire une structure semi-clathrates de TBAB emprisonnant des molécules de gaz.

En effet, dans son étude Thiam (Thiam 2007) a utilisé des solutions de TBAB de concentrations allant de 5 à 10 % massique de TBAB pour former les semi-clathrates. Il observe que la pression d'équilibre des hydrates de gaz purs peut être supérieure de 2 à 16 fois à la pression d'équilibre des semi-clathrates gaz-TBAB. Ce rapport de pression augmente avec la concentration de TBAB dans la solution à température constante. Concernant le nombre d'hydratation, il trouve des valeurs très variables d'un gaz à un autre et d'une température à une autre. Par exemple, le nombre d'hydratation par rapport au TBAB passe de 125 à 75 pour le CO₂ quand la température passe de 7 à 9 °C et de 225 à 100 pour le CH₄ pour la même variation de la température.

Dans la même année Arjmandi (Arjmandi et al. 2007) ont fourni des données expérimentales sur les équilibres (pression température) des semi clathrates gaz-TBAB suivant : H₂-TBAB (10 et 43 % massique de TBAB), CH₄-TBAB (5, 10, 20 et 30 % massique de TBAB), N₂-TBAB (10% massique TBAB), CO₂-TBAB (43% massique de TBAB) et gaz naturel-TBAB (5, 10 et 43 % en massique de TBAB). Ils montrent que les semi-clathrates gaz-TBAB sont généralement plus stables que les hydrates de gaz à basse pression. Par contre cela pourrait changer à haute pression, en particulier dans le cas des semi-clathrates formés avec une faible concentration en TBAB. Ils ont étudié aussi l'effet de la concentration du TBAB sur la

stabilité des semi-clathrates eau-gaz et ils concluent que celle-ci augmente avec l'augmentation de la concentration du TBAB.

En 2008, Lin et son équipe (W Lin et al. 2008b) ont utilisé l'ATD pour déterminer les conditions d'équilibre de formation des semi-clathrates CO₂-TBAB à partir de solution de concentrations en TBAB allant de 4,43 à 9,01 % massique et des pressions de CO₂ allant de 0,3 à 2,5 MPa. Les résultats montrent que la pression de formation des semi-clathrates de CO₂-TBAB est réduite de 74% à 283 K et de 87 % à 279 K.

Ils ont aussi déterminé l'enthalpie de dissociation et la composition du semi-clathrates de CO₂-TBAB formés à partir d'une solution de 9% massique de TBAB par ATD et par la méthode de Clapeyron. Ils trouvent une enthalpie de dissociation de 313.2 kJ/kg à une composition de 2.51CO₂-TBAB-38H₂O

Deschamps et Dalmazzone (Deschamps & D. Dalmazzone 2009) ont déterminé les températures de dissociation des semi-clathrates de CO₂-TBAB et N₂-TBAB par mesure de DSC (Calorimétrie à Balayage Différentielle) pour différentes pressions de gaz en fonction de la concentration en TBAB (entre 17 et 40 % massique). Ces mesures ont permis la construction d'un diagramme de phase pour les semi-clathrates N₂-TBAB. Dans leur travail, ils présentent aussi des mesures d'enthalpies de dissociation des semi-clathrates de CO₂-TBAB et de N₂-TBAB en fonction de la pression. Le Tableau I.10 présente les résultats obtenus pour une concentration de 40% massique en TBAB.

Tableau I.10 Températures de dissociation T_{diss} et enthalpie de dissociation ΔH_{diss} des semi-clathrates CO₂-TBAB et N₂-TBAB à différentes pressions pour une concentration de 40% en TBAB (Deschamps & D. Dalmazzone 2009)

N ₂			CO ₂		
P (MPa)	T _{diss} (K)	ΔH_{diss} (J/g)	P (MPa)	T _{diss} (K)	ΔH_{diss} (J/g)
0,00*	284,8	324,30	0,00*	284,8	325,30
6,27	286,0	224,00	0,83	286,5	346,03
7,16	286,8	336,65	1,29	287,4	377,17
8,31	287,8	352,45	1,86	288,4	394,37
9,84	288,1	358,12	2,25	288,6	395,80
20,5	291,6	367,58	-	-	-

*0,00 signifie que les mesures se font à pression atmosphérique avec de l'air

Plusieurs auteurs ont travaillé et continuent à travailler sur les semi-clathrates gaz-TBAB. Récemment, en 2010 Li (SF Li, SS Fan, et al. 2010) a étudié l'effet de la présence de plusieurs ammonium quaternaires, entre autres le TBAB, sur la stabilité des hydrates de CO₂.

Il propose des données d'équilibre de phase des semi-clathrates de CO_2 -TBAB dans un intervalle de pressions allant de 0,4 à 3,77 MPa et un intervalle de températures allant de 280,2 à 293,5 K et deux différentes concentrations en TBAB 5 et 10 % en masse. La Figure I.11 présente les différents résultats obtenus par Lin pour le système CO_2 -Eau et le système CO_2 -Eau-TBAB à différentes fractions molaires de TBAB et une comparaison de ces résultats aux données de la littérature obtenues par (Duc et al. 2007), (Adisasmito et al. 1991) et (Lin et al. 2008).

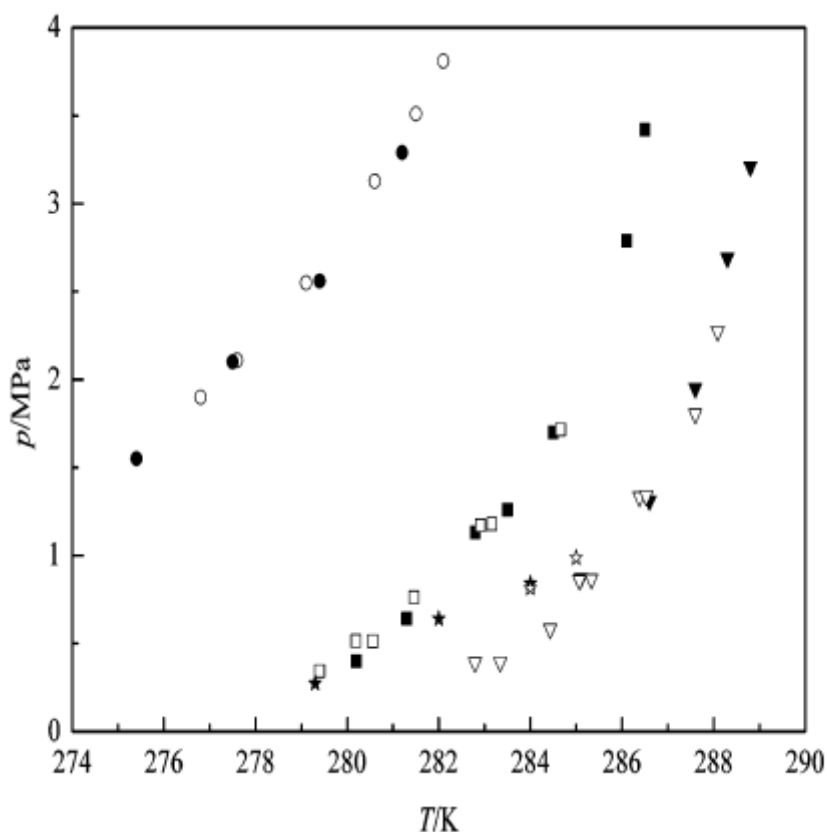


Figure I.11 Données d'équilibre P et T à différentes fraction molaire en TBAB mesurées par (SF Li, SS Fan, et al. 2010) comparées aux données de la littérature. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$: \bullet ((SF Li, SS Fan, et al. 2010), \circ (Adisasmito et al. 1991). $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{TBAB}$: \blacksquare $2.93 \cdot 10^{-3}$ TBAB (SF Li, SS Fan, et al. 2010), \blacktriangledown $6.17 \cdot 10^{-3}$ TBAB (SF Li, SS Fan, et al. 2010), \square $2.58 \cdot 10^{-3}$ TBAB (SF Li, SS Fan, et al. 2010), ∇ $5.51 \cdot 10^{-3}$ TBAB (Lin et al. 2008), \star $2.90 \cdot 10^{-3}$ TBAB (Duc et al. 2007), $6.10 \cdot 10^{-3}$ TBAB (Duc et al. 2007).

A partir de la Figure I.11 nous pouvons observer que les résultats de Li (SF Li, SS Fan, et al. 2010) sont en accord avec ceux de Lin (Lin et al. 2008) mais ils sont très différents de ceux de Duc (Duc et al. 2007). Nous pouvons aussi clairement observer l'effet de l'augmentation de la concentration du TBAB sur la pression, plus la fraction molaire en TBAB augmente plus la pression d'équilibre baisse.

2.3 Les semi-clathrates gaz-mixtes-TBAB

Nguyen (Duc et al. 2007) a étudié la séparation du CO₂ à partir du mélange CO₂-N₂ par cristallisation des hydrates en utilisant le TBAB comme promoteur thermodynamique. Dans son travail, il présente des données d'équilibre thermodynamique (pression, température) pour les semi-clathrates de CO₂-N₂-TBAB. La méthode expérimentale de Nguyen permet de déterminer la composition des phases hydrate et gaz à l'équilibre. Ceci a permis de voir que la phase hydrate est enrichie en CO₂ (4 fois plus que la phase gaz) ce qui montre la possibilité d'utiliser la cristallisation des hydrates comme procédé efficace pour la séparation du CO₂.

En 2009, Li et son équipe (Shifeng Li et al. 2009) ont eux étudié l'effet du TBAB sur le captage du CO₂ par cristallisation d'hydrates de gaz à partir du mélange CO₂-N₂. Dans leur étude, ils ont déterminé aussi l'effet du TBAB sur la constante de vitesse de réaction à différentes conditions opératoires.

Dans la même année, Deschamps et Dalmazzone (Deschamps & D. Dalmazzone 2009) ont étudié les équilibres de phases et déterminé les enthalpies de dissociation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB et CO₂-CH₄-TBAB. Le Tableau I.11 présente les enthalpies et les températures de dissociation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB et CO₂-CH₄-TBAB mesurées par calorimétrie en fonction de la pression.

Tableau I.11 Enthalpies et températures de dissociation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB et CO₂-CH₄-TBAB (pour une concentration massique de 40% en TBAB) (Deschamps & D. Dalmazzone 2009)

CO ₂ -N ₂			CO ₂ -CH ₄		
P(MPa)	T _m (K)	ΔH _{diss} (Jg ⁻¹)	P(MPa)	T _m (K)	ΔH _{diss} (Jg ⁻¹)
0,00	284,8	324,30	0,00	284,8	324,30
2,91	289,9	342,25	1,14	290,9	33,95
4,65	291,3	376,07	2,20	291,2	388,00
7,13	292,6	389,68	3,20	292,4	391,32
9,18	293,3	394,12			

Li et Xu (X. Li, Xu, et al. 2010) ont étudié les conditions opératoires appropriées pour séparer le CO₂ à partir du mélange CO₂-N₂ par formation d'hydrates de gaz à partir d'une solution contenant du DTAC (Dodecyl trimethyl Ammonium Chloride) et du TBAB. Le but de leur étude est de déterminer l'effet de la concentration du DTAC (dans une solution de 0,29% molaire de TBAB) et la pression initiale sur le temps d'induction de la cristallisation des hydrates et sur l'efficacité de la séparation du CO₂.

En 2010 Kim et al. (S. M. Kim et al. 2010) ont étudié l'effet du TBAB sur la séparation du CO_2 à partir d'un mélange 40% CO_2 et 60% H_2 par cristallisation d'hydrates de gaz appliquée pour le procédé IGCC en pré-combustion (centrale thermique à gazéification de charbon intégrée à un cycle combiné). Leur étude portait sur les conditions d'équilibre thermodynamique ainsi que la cinétique de formation des hydrates de gaz. Ils constatent l'existence d'un point critique (concentration molaire de 3 % en TBAB) qui présente la plus basse valeur de pression et de température d'équilibre et au-delà duquel les pressions et les températures d'équilibre se remettent à augmenter (c'est ce qu'ils observent pour une concentration de 6% en TBAB). Enfin ils concluent, d'après leurs résultats expérimentaux, que les températures d'équilibre du système 40% CO_2 et 60% H_2 + TBAB se situent entre 283 et 290 K pour des pressions se situant entre 2,5 et 5 MPa (Pression de sortie des gaz dans le procédé IGCC). Ceci implique la possibilité de l'utilisation du procédé de séparation du CO_2 par hydrates de gaz à partir d'un mélange CO_2 - H_2 sans avoir à baisser la température de procédé.

D'autres auteurs ont étudié les hydrates de mélange de gaz en présence de TBAB notamment le mélange CO_2 - N_2 . Parmi ces auteurs nous retrouvons Fan et Li (Shuanshi Fan et al. 2009) qui ont étudié l'effet du TBAB et du TBAF sur la vitesse de formation des hydrates et l'efficacité de la séparation du CO_2 à partir du mélange CO_2 - N_2 . Nous verrons plus en détail les travaux des différents auteurs cités qui ont étudié le mélange CO_2 - N_2 dans la partie suivante : Etat de l'art sur le système CO_2 - N_2 .

3 Etat de l'art sur le mélange CO_2 - N_2

Le CO_2 et le N_2 forment respectivement les structures sI et sII. En ce qui concerne le mélange de ces deux gaz, la structure qui se forme dépend des proportions en gaz. D'après Seo et Lee (Seo & Huen Lee 2004), le système CO_2 - N_2 contenant 85 % molaire de CO_2 représente la limite de coexistence des deux structures sI et sII (Diamond 1994). Plus tard, Seo et son équipe (Seo & Huen Lee 2004) ont étudié la structure des hydrates de CO_2 - N_2 par RMN et par DRX. Ils sont arrivés à la même conclusion que Diamond sur le fait que le mélange CO_2 - N_2 forme la structure sI pour des compositions initiale en CO_2 allant de 3 à 20 % molaire et la structure sII pour une composition initiale en CO_2 de 1 % molaire. Dans ses travaux Kang (S.-P. Kang, H. Lee, C.-S. Lee, et al. 2001) montre que la limite de coexistence des deux structures est 83,7 % molaire de CO_2 .

Fan et Guo (S.-S. Fan & Guo 1999) ont été parmi les premiers à étudier le mélange CO₂-N₂ avec de faibles taux d'azote. Leur étude portait sur les conditions de formation d'hydrates de mélanges binaires et quaternaires de gaz (CO₂-N₂, CO₂-CH₄, CO₂-C₂H₆ et CO₂-N₂-CH₄-C₂H₆). Les hydrates ont été formés dans de l'eau pure et dans une solution de NaCl (utilisée comme inhibiteur de formation d'hydrates) dans des intervalles de température et de pression allant respectivement de 264 K à 284 K et de 0,5 MPa et 5,0 MPa. Les expériences ont été menées dans un réacteur transparent en saphir et les données de formation des hydrates sont déterminées par la méthode de variation de pression isotherme. Dans le Tableau I.12 sont présentées les données de formation des hydrates de CO₂-N₂ en présence d'eau et d'une solution de NaCl (9,41 % massique). Les compositions des mélanges sont choisies de sorte qu'elles soient proches de celles des réservoirs de gaz découverts en Chine.

Tableau I.12 Conditions de formation des hydrates de CO₂-N₂ en présence d'eau et une solution de NaCl (S.-S. Fan & Guo 1999)

Composition Mélange	Solution	T(K)	P(MPa)
96,52% CO₂ + 3,48% N₂ (molaire)	Eau	273,1	1,22
		274,6	1,54
		278,3	2,42
		279,4	2,89
		280,2	2,95
90,99 % CO₂ + 9,01 % N₂ (molaire)	Eau	273,4	1,37
		274,1	1,53
		276,7	1,89
		279,1	3,09
90,99 % CO₂ + 9,01 % N₂ (molaire)	Solution de 9,41% NaCl	266,9	1,12
		269,3	1,40
		271,7	1,72
		271,8	1,74
		272,9	2,03
		275,0	2,86
		276,2	3,16

Les résultats montrent que la présence d'azote augmente considérablement la pression de formation des hydrates et que cette dernière est assez sensible à la teneur en azote (entre 9,01 et 3,48% de N₂).

Dans la même année, Olsen *et al.* (Olsen et al. 1999) ont étudié l'hydrate de gaz pur CO₂-N₂ et ont fourni des données d'équilibres (pression, température et composition de la phase gaz). Les résultats sont reportés dans le Tableau I.13.

Tableau I.13 Données expérimentales d'équilibre de l'hydrate de gaz mixte CO₂-N₂ (Olsen et al. 1999)

T(K)	P(MPa)	z (CO ₂)	z(N ₂)
274,4	3,074	0,4358	0,5642
276	3,753	0,4473	0,5527
278,1	4,822	0,46	0,54
280,2	6,561	0,469	0,531
281,1	7,266	0,4748	0,5252
274,1	1,986	0,655	0,345
277,5	2,803	0,6859	0,3141
279,7	3,777	0,7132	0,2868
281,3	4,852	0,7189	0,2811
281,9	5,453	0,7122	0,2878
273,4	6,243	0,162	0,838
274	6,51	0,165	0,835
275,1	7,324	0,172	0,828
276,3	8,458	0,179	0,821
277,2	9,55	0,1826	0,8174

Kang et al. (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) ont eux aussi étudié la séparation du CO₂ à partir du mélange CO₂-N₂ par cristallisation d'hydrate de gaz. Premièrement dans de l'eau pure puis dans une solution contenant du THF (Tetrahydrofuran) utilisé comme promoteur permettant de réduire la pression de formation des hydrates et d'augmenter la vitesse de réaction .

Leur étude présente des points expérimentaux (P, T) d'équilibre de phase HLV (Hydrate-Liquide-Vapeur) couvrant une large gamme de composition de la phase gaz dans des intervalles de température et de pression allant respectivement de 272 à 280 K et de 15 à 300 bar. Les résultats obtenus pour le système CO₂+N₂+H₂O sont représentés sur la Figure I.12.

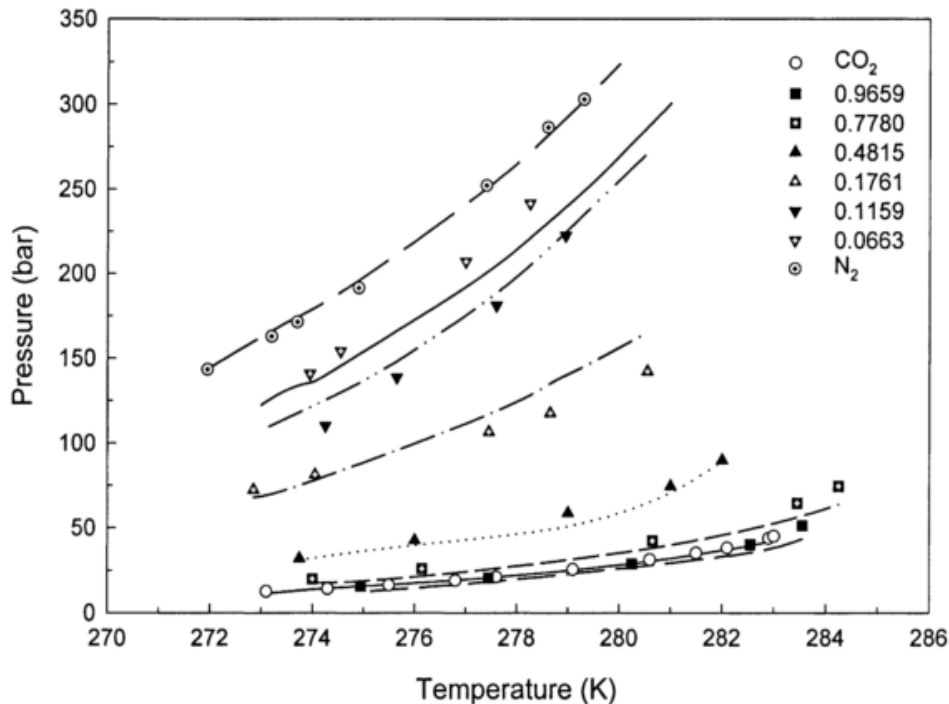


Figure I.12 Points d'équilibres P, T du système $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ mesurés à différentes fractions molaire de CO_2 (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001)

Sur la Figure I.12 (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) ont représenté les points d'équilibres (P, T) de formation d'hydrate à partir du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ dans l'eau pour des fractions molaires de CO_2 allant de 6,63 à 96,59 % ainsi que les points à 0% et 100% de CO_2 . Comme attendu, les lignes de formation des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ sont positionnées entre les lignes de formation du CO_2 pur et du N_2 pur. Comme nous pouvons l'observer, plus le taux de N_2 augmente, plus les lignes d'équilibre se déplacent vers des domaines de pressions plus élevées et des températures plus basses. Les lignes correspondant à 11,59% et 6,63% en CO_2 sont similaires à celle de l'azote pur, ce qui montre que dans ce domaine de composition la structure sII est formée.

Kang et Lee (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) ont aussi déterminé les compositions des phases hydrate et gaz à l'équilibre à partir de mesures expérimentales effectuées à trois conditions isothermes 274K, 277K et 280 K afin de produire des diagrammes de phase Hydrate-Vapeur (P, x_{CO_2}). Les mesures sont effectuées en ligne grâce à un chromatographe gaz relié au dispositif expérimental. Pour une température et une pression d'équilibre donnée, la phase gaz est échantillonnée et analysée directement par chromatographie. Pour la phase hydrate, l'hydrate est échantillonné puis il est dissocié et le gaz résultant est analysé par chromatographie. La Figure I.13 présente les résultats obtenus.

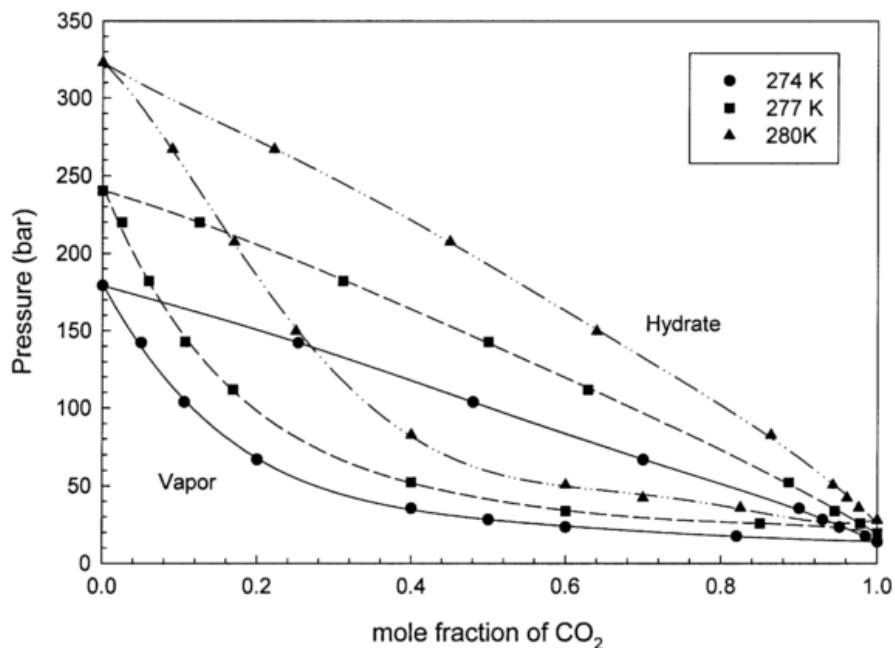


Figure I.13 Diagramme $P-x_{CO_2}$ du système $CO_2+N_2+H_2O$ déterminés à trois températures 274, 277, 280 K (Kang, et al. 2001)

A partir de la Figure I.13 nous pouvons observer que le taux de CO_2 dans la phase hydrate augmente lorsqu'il augmente dans la phase gaz. Pour une composition fixée à 15 % de CO_2 dans la phase gaz, les compositions de la phase hydrates aux températures 274, 277 et 280 K sont respectivement 56, 47 et 36 % . Il est donc à noter que la sélectivité du CO_2 dans la phase hydrate est augmentée pour des températures de formation plus basses.

Kang et Lee (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) ont étudié aussi l'effet du THF sur les conditions de formation des hydrates de CO_2-N_2 en utilisant deux solutions de THF (1 et 3 % molaire THF). Les résultats obtenus (pression en fonction de la température) sont illustrés sur la Figure I.14. A partir de cette Figure nous pouvons clairement voir l'effet du THF sur la pression d'équilibre quelle que soit la température. La pression d'équilibre, pour le mélange contenant 17% de CO_2 , passe de 83,5 à 4,75 bar lorsqu'on ajoute 1% molaire de THF à la solution.

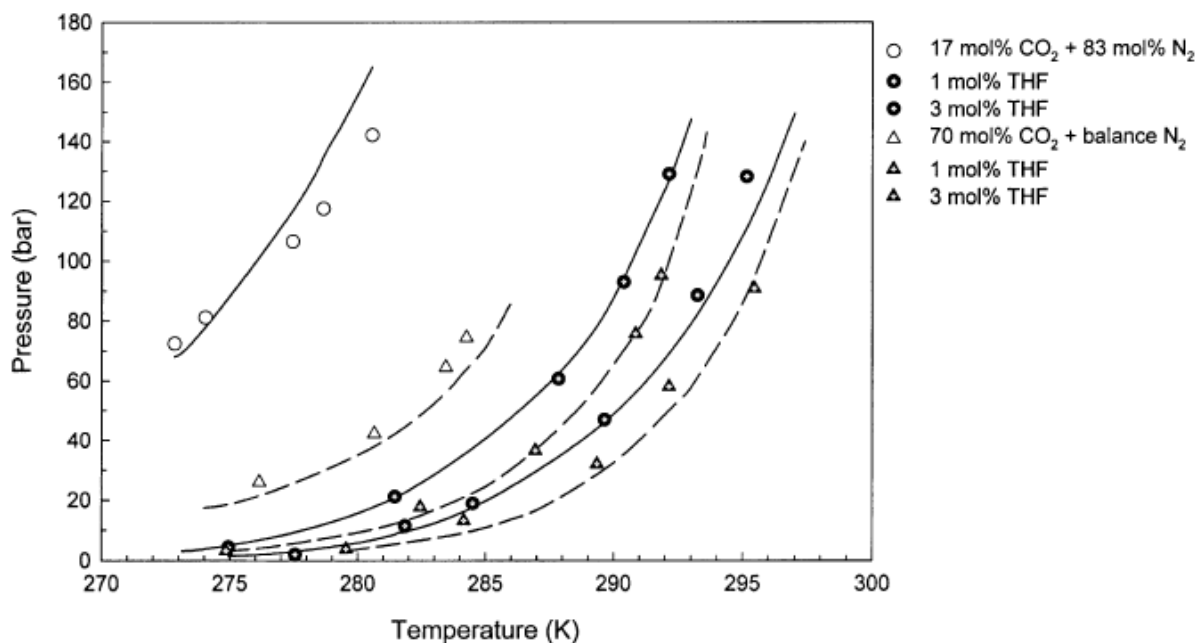


Figure I.14 Conditions d'équilibre des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$ mesuré à 1 et 3 % mol de THF (Kang et al. 2001)

Linga et Englezos (Praveen Linga, Rajnish Kumar, et al. 2007) ont effectué une étude de la cinétique de croissance des hydrates du système $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ couplée avec une analyse de la phase gaz. Puis les résultats ont été comparés à ceux du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Les expériences ont été menées à une température constante de 273,7 K dans un réacteur semi-fermé et la composition de la phase gaz est déterminée par chromatographie gazeuse. Les compositions de mélanges de gaz sont choisies de façon à ce qu'elles représentent les conditions industrielles. Pour le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ la composition choisie est de 16,9 % molaire de CO_2 .

Le Tableau I.14 présente des résultats expérimentaux de formation des hydrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ dans l'eau à 273,7 K. Ou ΔP est la différence entre la pression initiale et la pression à l'équilibre, $t_{\text{induction}}$ est le temps d'induction, $n_{\text{nucléation}}$ est le nombre de mole consommés au moment de la nucléation et R_f est la vitesse de croissance des hydrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ traduite par le consommation du gaz durant les 20 premières minutes.

Tableau I.14 Conditions expérimentales et résultats cinétiques de formation d'hydrate de $CO_2-N_2-H_2O$ à 273.7K (Praveen Linga, Rajnish Kumar, et al. 2007)

Expérience	Etat de l'échantillon	ΔP (MPa)	$P_{initiale}$ (MPa)	$t_{induction}$ (min)	$n_{ucléation}$	R_f (mol/min)
1	Eau ^a	3,30	11,0	14,0	0,034	0,0020
2	Eau ^b	3,30	11,0	6,3	0,028	0,0020
3	Eau ^a	3,30	11,0	19,0	0,033	0,0018
4	Eau ^b	3,30	11,0	9,7	0,029	0,0021
5	Eau ^a	2,30	10,0	10,3	0,033	0,0017
6	Eau ^b	2,30	10,0	7,0	0,025	0,0021
7	Eau ^a	2,30	10,0	16,3	0,026	0,0014
8	Eau ^b	2,30	10,0	9,3	0,029	0,0015
9	Eau ^a	1,30	9,0	1063,0	0,039	0,0005
10	Eau ^b	1,30	9,0	154,0	0,040	0,0003
11	Eau ^a	1,30	9,0	-Pas d'hydrates	-	-
12	Eau ^b	1,30	9,0	-Pas d'hydrates	-	-

Eau^a eau qui forme des hydrates pour la première fois

Eau^b eau issue de la dissociation des hydrates (effet mémoire)

Les expériences du Tableau I.14 ont été réalisées avec de l'eau pure puis avec de l'eau issue de la dissociation des hydrates (l'eau est utilisée 3 heures après la fin de la dissociation des hydrates). Les auteurs ont choisi trois valeurs de pression initiale, 9,0, 10,0 et 11,0, ce qui correspond à des valeurs supérieures de 1,3, 2,3 et 3,3 respectivement à celles des pressions d'équilibre des hydrates. Les résultats montrent que le temps d'induction pour former des hydrates à partir de l'eau issue de la dissociation est plus court que lorsque les hydrates sont formés à partir d'une nouvelle eau. Par exemple dans l'expérience 9, le temps d'induction est réduit de 1063,3 minutes à 154,0 minutes dans l'expérience 10. Ce comportement confirme les données rapportées dans la littérature.

A partir du Tableau I.14, les auteurs ont observé que la vitesse de croissance des hydrates R_f diminue avec la diminution de la force motrice. Cependant, cette observation ne peut pas être généralisée, car la vitesse R_f est une vitesse relative au changement de phase pendant la formation des hydrates.

En réalité, la cinétique obtenue à partir des mesures de consommations de gaz est une mesure moyenne sur tout l'échantillon sachant que le processus de formation d'hydrate est inhomogène.

Les Figures I.15(a) et 15 I(b) présentent l'évolution de la consommation des gaz en fonction du temps pour les expériences 3 et 7 du Tableau I.13 respectivement.

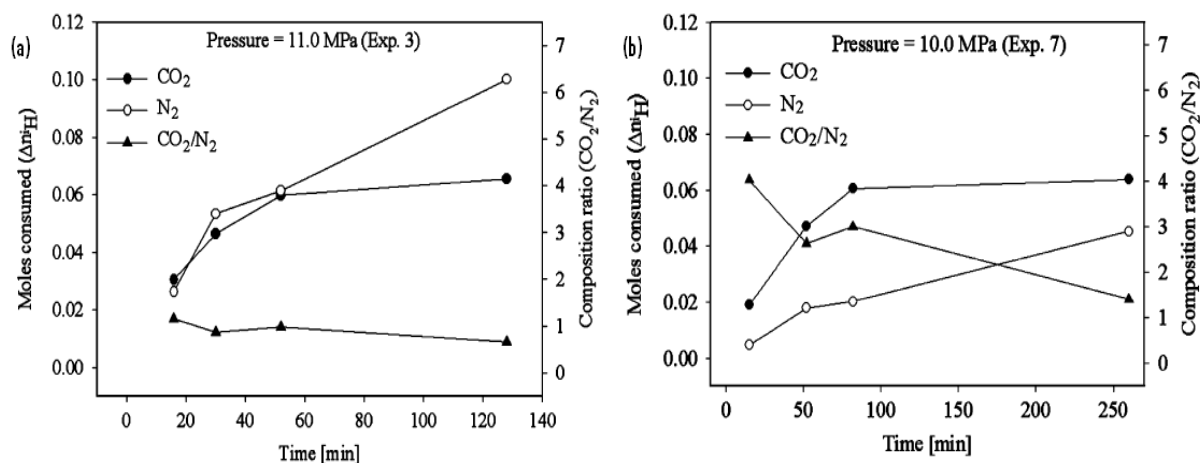


Figure I.15 Evolution de la consommation des gaz, et du rapport de nombre de mole de CO₂ et N₂ en fonction du temps pour les expériences 3 (a) et 7 (b)

Comme le montrent les résultats des Figures I.15(a) et I.15(b), la consommation de gaz est plus importante à 11 MPa (expérience 3) par rapport à 10 MPa (expérience 7). Nous pouvons aussi observer que le nombre de moles de CO₂ consommés est le même dans les deux cas. Ceci veut dire qu'il y a plus de N₂ encapsulé dans l'hydrate à 11MPa. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la pression de formation des hydrates de N₂ est plus élevée que celle du CO₂.

Dans la même année (Duc et al. 2007) se sont intéressés à la séparation du CO₂ à partir du mélange CO₂-N₂ par cristallisation d'hydrates de gaz dans de l'eau pure puis dans une solution de TBAB. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de déterminer les conditions de formation des semi-clathrates de CO₂-N₂+TBAB, la structure de l'hydrate ainsi que la capacité de stockage des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB pour une concentration en TBAB de 0,29 % molaire. En se basant sur les résultats thermodynamiques une simulation a été effectuée à l'aide d'un logiciel commerciale pour estimer le coût opératoire du captage du CO₂ par cristallisation d'hydrates de gaz.

Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail de thèse (la description est fournie dans le chapitre II : Matériels et méthodes). La composition de la phase gaz est déterminée par chromatographie gazeuse tandis que la

composition de la phase liquide est déterminée par chromatographie ionique en utilisant un traceur (LiNO_3) qui ne rentre pas dans la composition des hydrates. La concentration en TBAB dans la phase liquide est déterminée par réfractométrie en mesurant l'indice de réfraction de la solution. Les pressions et températures d'équilibre pour les semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ pour différentes compositions initiales en CO_2 sont notées dans le Tableau I.15.

Tableau I.15 Pressions et températures d'équilibre des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ (Duc et al. 2007)

Mélange de gaz (% CO_2)	T(K)	P(bar)	Mélange de gaz (% CO_2)	T(K)	P(bar)
15,5 %	287,15	50,0	23,4%	282,25	5,5
	287,55	51,0		283,35	9,2
	287,95	52,2		285,15	12,7
	289,75	53,2		286,95	19,2
19,2%	286,25	36,3	21,5%	285,75	31,2
	286,85	37,4		286,15	31,7
	287,15	37,8		286,75	32,3
	287,85	38,9			
	293,15	44,0			
	295,25	44,3			

D'après le Tableau nous pouvons observer que les pressions d'équilibre baissent avec l'augmentation du taux de CO_2 dans le mélange initiale. La pression d'équilibre des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ formés à partir des mélanges contenant un faible taux de CO_2 (23.4% au maximum) est plus faible en comparaison avec la pression d'équilibre des hydrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (Duc et al. 2007). Le Tableau I.16 présente la répartition du CO_2 dans les phases gaz et hydrate en fonction de la concentration initiale de CO_2 pour deux températures (285,15 et 286,15 K).

Tableau I.16 Concentrations du CO₂ dans l'alimentation et dans les phases gaz et hydrate à l'équilibre (Duc et al. 2007)

T(K)	P (bar)	Alimentation (x _{CO2})	Phase gaz (x _{CO2})	Phase hydrate (x _{CO2})
	6,58	1	1	1
	20,11	0,3744	0,175	0,789
285,15	20,50	0,3745	0,1743	0,7827
	32,80	0,1025	0,0609	0,2749
	44,44	0	0	0
286,15	8,30	1	1	1
	22,17	0,3745	0,2051	0,9266
	22,57	0,3745	0,2033	0,9182
	34,00	0,1025	0,0656	0,2851
	46,81	0	0	0

Comme le montre les résultats, le taux de CO₂ augmente dans la phase hydrate lorsqu'on augmente le taux de CO₂ dans l'alimentation. Pour la même température (285,15K) pour des concentrations en CO₂ de 10,25 et 37,45 % les concentrations dans la phase hydrate sont respectivement de 27,49 et 78,27 %.

(Duc et al. 2007) ont déterminé aussi la capacité de stockage des hydrates à deux compositions initiales de CO₂ (19,8 et 37,9 %) à différentes températures. Ils trouvent que la capacité de stockage est en moyenne de 30 à 35 m³ de gaz par m³ d'hydrate.

Ces résultats expérimentaux montrent que la sélectivité de la phase hydrate par rapport au CO₂ est 4 fois supérieure à celle de la phase gaz, ce qui confirme la possibilité de la séparation du CO₂ par le procédé de cristallisation d'hydrates de gaz.

En 2008, Bruusgaard (Bruusgaard et al. 2008) ont étudié les conditions d'équilibre (H-L-V) des hydrates de CO₂-N₂ pour des températures allant de 275 à 283 K et des pressions allant de 2,0 à 22,4 MPa. Ils présentent des résultats expérimentaux d'équilibre HLV, pression en fonction de la composition en N₂ dans la phase gaz à différentes températures 275, 277, 279, 281 et 283K. Ils comparent par la suite leurs résultats à ceux obtenus par (Praveen Linga, Rajnish Kumar, et al. 2007) à 273,7K. Pour évaluer la précision des points d'équilibre (Bruusgaard et al. 2008) ont représenté des points d'équilibre de N₂ et de CO₂ purs issus de la littérature (van Cleeff & Diepen 1960) pour le N₂ et (Deaton & Frost 1946) pour le CO₂. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure I.16.

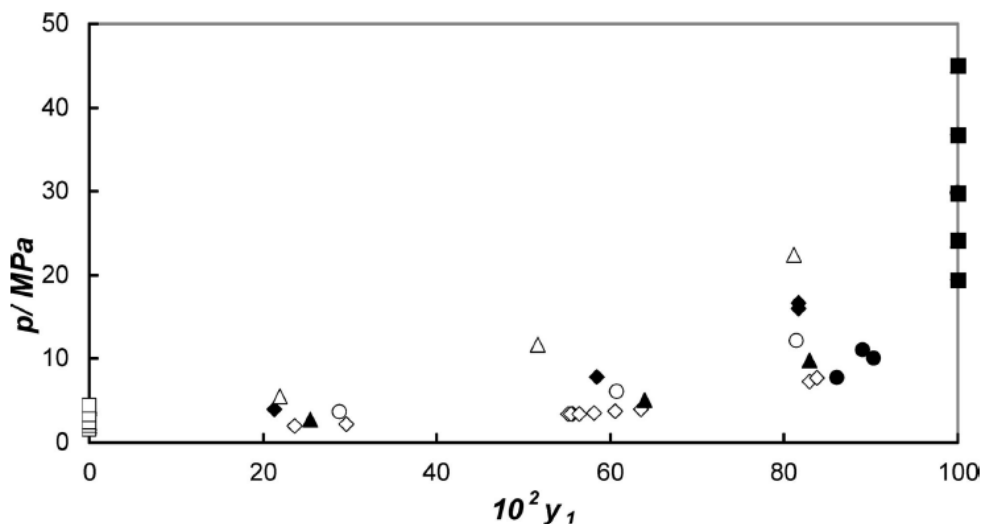


Figure I.16 Isothermes d'équilibre H-L-V pour le système $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Eau}$. Pression d'équilibre en fonction de la fraction molaire de N_2 dans la phase gaz (y_1). Δ à 283K ; \blacklozenge à 281K ; \circ à 279 K ; \blacktriangle à 277 K ; \diamond à 275 K ; \bullet à 273.7 (Praveen Linga, Rajnish Kumar, et al. 2007) ; \square Données du CO_2 (Deaton & Frost 1946) ; \blacksquare données du N_2 (van Cleeff & Diepen 1960). (Bruusgaard et al. 2008)

D'après leurs résultats, les auteurs (Bruusgaard et al. 2008) constatent que quelle que soit l'isotherme, la pression d'équilibre augmente avec l'augmentation de la fraction molaire de l'azote dans la phase gaz. Dans leur article (Bruusgaard et al. 2008) mettent l'accent sur la différence entre la composition initiale de la phase gaz et la composition à l'équilibre et sur le fait que la composition initiale n'a aucune signification d'un point de vue thermodynamique. De ce fait ils n'ont pu comparer leurs résultats qu'avec quelques résultats de Linga (Praveen Linga, Rajnish Kumar, et al. 2007). La comparaison n'est pas très concluante, cependant nous pouvons dire que les points d'équilibre de Linga sont du même ordre de grandeur que ceux de Bruusgaard.

Li et Fan (Shifeng Li et al. 2009) ont eux aussi étudié le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Leur étude portait sur la cinétique de formation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ (en utilisant une solution contenant 5 % massique de TBAB) ainsi que sur le taux de conversion du CO_2 . Ils trouvent un temps d'induction de 5 min pour une pression initiale de 4,3 MPa et une température de 4,5°C. Le Tableau I.17 présente quelques résultats obtenus de vitesse de formation des semi-clathrates en fonction de la pression initiale.

Tableau I.17 Constantes de vitesse de formation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB en fonction de la pression initiale (Tel que a : la surface interfaciale ; k_f : le coefficient de diffusion dans le liquide) (Shifeng Li et al. 2009)

Pression initiale (MPa)	ak_f ($\text{mol}^2\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}$)
4,30	0,78 10^7
5,02	0,99 10^7
6,00	1,33 10^7
7,30	1,84 10^7

Les résultats montrent que la constante de vitesse augmente avec la pression initiale et atteint un maximum de $1,84 \cdot 10^7 \text{ mol}^2\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une pression initiale élevée permet d'obtenir une force motrice plus importante. Dans le Tableau I.18 nous pouvons voir l'évolution de la concentration molaire du CO₂ dans la phase hydrate en fonction de la pression initiale pour la même concentration initiale en CO₂ dans la phase gaz.

Tableau I.18 Concentration du CO₂ dans la phase gaz à l'état initiale et dans la phase hydrate en fonction de la pression initiale (Shifeng Li et al. 2009)

Pression initiale (MPa)	% mol CO ₂ (initiale)	% mol CO ₂ (phase hydrate)
4,30	19,9	38,2
5,02	19,9	35,5
6,00	19,9	35,4
7,30	19,9	34,8

A partir des résultats du Tableau I.18 nous pouvons voir que la concentration maximale dans la phase hydrate de 38,2 % de CO₂ correspond à la plus faible pression initiale (4,30 MPa). Ceci peut s'expliquer par le fait que la pression de formation des hydrates de CO₂ est plus faible que celle de N₂ en présence de TBAB. Donc une faible pression favorise l'incorporation du CO₂ dans la phase hydrate. Comme il a été dit précédemment, l'étude de Li et Fan (Shifeng Li et al. 2009) portait aussi sur la détermination du taux de conversion du CO₂. La Figure I.17 présente le taux de conversion du CO₂ ainsi que le facteur de séparation en fonction de la pression initiale (entre 4,3 et 7,3 MPa) à 4,5 °C.

Notons que le taux de conversion du CO₂ « R » et le facteur de séparation « S » sont calculés respectivement avec les équations suivantes :

$$R = \frac{n_{CO_2}^H}{n_{CO_2}^{initial}} \quad (I.11) \quad \text{et} \quad S = \frac{n_{CO_2}^H/n_{N_2}^H}{n_{CO_2}^{gaz}/n_{N_2}^{gaz}} \quad (I.12)$$

où $n_{CO_2}^H$ et $n_{N_2}^H$ sont respectivement les nombres de moles du CO₂ et N₂ dans la phase hydrate à la fin de l'expérience, $n_{CO_2}^{gaz}$ et $n_{N_2}^{gaz}$ sont respectivement les nombres de moles du CO₂ et N₂ dans la phase gaz à la fin de l'expérience et $n_{CO_2}^{initial}$ est le nombre de mole initiale du CO₂ dans la phase gaz.

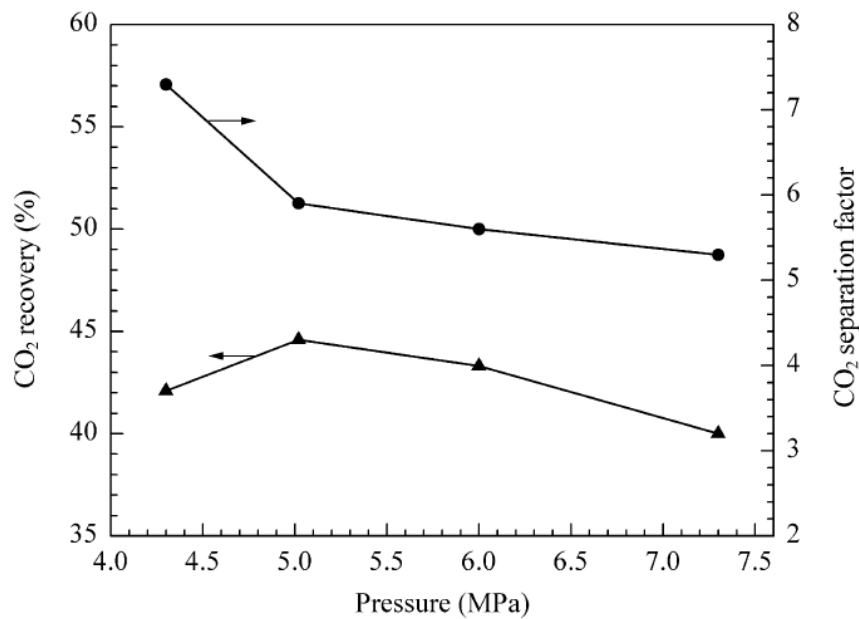


Figure I.17 Effet de la pression initiale sur les facteurs de séparation et de conversion du CO₂ à 4.5°C et 5% de TBAB (Li et al. 2009)

Comme le montre la Figure I.17, le taux de conversion maximum du CO₂ est de 45% pour la pression de 5MPa et le facteur de séparation varie entre 7,3 et 5,3 pour une variation de pression allant de 4,3 à 7,3 MPa. A partir de la Figure nous pouvons aussi observer que l'augmentation de la pression initiale abaisse le facteur de séparation du CO₂. Ceci peut être dû à l'augmentation de la force motrice ce qui rend le N₂ en concurrence avec le CO₂ pour l'occupation des cages.

Dans la même année, les mêmes auteurs (Shuanshi Fan et al. 2009) ont étudié l'effet du TBAB et du TBAF (0.293 %massique) sur le mélange CO₂-N₂ et sur la cinétique de formation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB CO₂-N₂-TBAF sous différentes conditions. Le mélange étudié est le CO₂-N₂ avec 16,6 % molaire de CO₂ à des températures variant entre 4,5 et 7,1 °C et des pressions initiales allant de 2,19 à 7,31 MPa.

Les Figures I.18 (a) et (b) représentent l'évolution de la pression de formation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ (0,293 % molaire TBAB) $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAF}$ (0,293 % mol TBAF) en fonction du temps à 4.5°C et à différentes pression initiales.

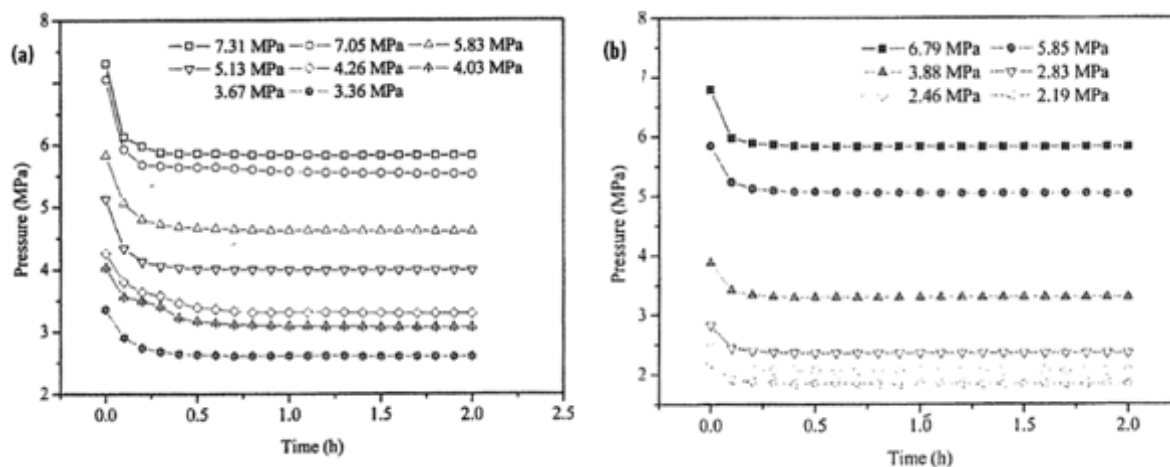


Figure I.18 Evolution de la pression en fonction du temps à 4.5°C pour : (a) les semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ (0.293 % mol TBAB) et (b) $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAF}$ (0.293 % mol TBAF) (Fan et al. 2009)

A partir des Figures I.18 (a) et (b) nous pouvons observer que le système met 0,5 à 1 h pour atteindre l'équilibre en présence du TBAB alors qu'avec le TBAF le système atteint l'équilibre au bout de 0.25 h. En comparaison avec les travaux de Linga (Praveen Linga, Rajnish Kumar, et al. 2007) Fan et Li constatent que la durée pour atteindre l'équilibre en présence de TBAF est deux fois inférieure au temps en présence de TBAB et quatre fois inférieure en présence de THF. Il est important aussi de noter que les semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAF}$ peuvent se former à des pressions initiales plus basses en comparaison avec le TBAB comme 2,19 MPa à $4,5^\circ\text{C}$. Ces résultats montrent que le TBAF est un meilleur promoteur que le TBAB et le THF. Toujours dans le but de comparer les effets du TBAB et du TBAF, Fan et Li (Shuanshi Fan et al. 2009) ont représenté le ΔP du système en fonction de la pression initiale dans le cas du TBAB puis du TBAF (Figure I.19). Le ΔP en présence du TBAB est plus important que celui du TBAF, ce qui indique qu'une quantité plus importante du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ a participé à la formation du semi-clathrates. Ceci ne permet pas de dire que le captage du CO_2 est plus efficace dans le cas du TBAB car l'efficacité de la séparation est déterminée par rapport à la concentration du CO_2 dans la phase hydrate. Cet écart de ΔP peut être interprété par la différence de structure entre le TBAB et le TBAF. En effet, dans le cas du TBAB seulement les cages 5^{12} peuvent contenir des molécules de gaz et comme la molécule de l'azote est plus petite que celle du CO_2 , il y a plus de N_2 piégé dans les cavités

5^{12} , ce qui cause une augmentation du ΔP et de la concentration de N_2 dans la phase hydrate. Dans le cas du TBAF, les cavités $5^{12}6^2$ peuvent contenir plus de molécules de CO_2 .

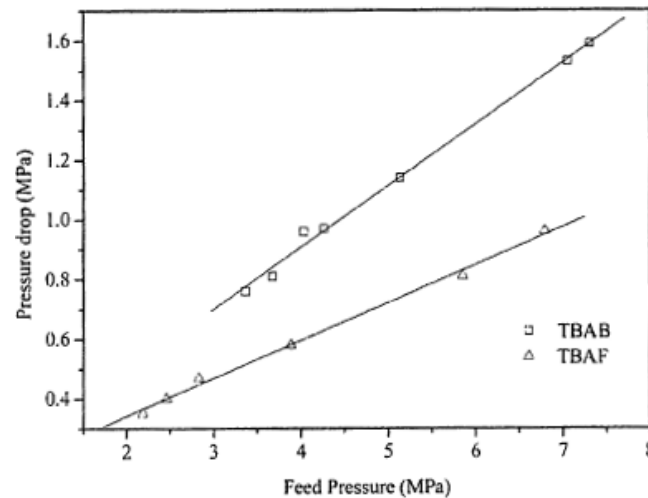


Figure I.19 ΔP (MPa) en fonction de la pression initiale en MPa en présence du TBAB et du TBAF (Fan et al. 2009)

Dans leur étude Fan et Li (Fan et al. 2009) ont déterminé les compositions des différentes phases à l'équilibre. Pour la phase gaz, ils déterminent la composition du gaz résiduel par chromatographie gazeuse à la fin de chaque expérience. Pour la composition de la phase hydrate, Fan et Li vident le réacteur du gaz résiduel puis ils chauffent le réacteur à 25 °C pour dissocier la phase hydrate. Après dissociation le gaz résultant est analysé par chromatographie. Le Tableau 18 présente les résultats obtenus pour le TBAB à partir d'un mélange CO_2-N_2 avec une teneur de 16,6% de CO_2 à 4,5°C pour différentes pressions initiales. z_1 , x_1 et y_1 représentent respectivement la composition initiale, la composition de la phase hydrate et la composition de la phase gaz en CO_2 , K_1 est le coefficient de partage du CO_2 entre la phase gaz et la phase hydrate y_1/x_1 .

Tableau I.19 : Composition des phases hydrate et gaz à l'équilibre pour les semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB (0.293% TBAB) à 4.5°C (Fan et al. 2009)

T(°C)	P(MPa)	z ₁ (%mol)	x ₁ (%mol)	y ₁ (% mol)	K ₁
4,5	3,36	16,60	32,22	5,02	0,16
	3,67		35,62	5,52	0,15
	4,03		36,53	5,63	0,15
	4,26		29,43	5,76	0,20
	5,13		26,43	6,36	0,24
	7,05		23,52	6,80	0,20
	7,31		22,57	7,09	0,24

Les résultats du Tableau I.19 permettent de voir l'influence de la pression initiale sur la concentration du CO₂ dans les différentes phases. La composition du CO₂ dans la phase hydrate varie entre 22,57 et 36,53 % mol lorsque la pression initiale varie entre 3,36 et 7,31MPa, elle présente un maximum à 4,03 MPa. Ces résultats montrent que la phase hydrate peut être enrichie en CO₂ en présence du TBAB même à faibles pressions, ceci est démontré aussi par les valeurs de K₁. Dans le cas du TBAF, les compositions de la phase hydrates sont supérieures à celles obtenues pour le TBAB (56,55% pour une pression de 2,46 MPa) ce qui est certainement due à la structure du TBAF. En effet Shimada (W. Shimada et al. 2005) et Davidson (Davidson 1973) proposent les structures du TBAB, 38 H₂O et du TBAF, 32H₂O sous la forme 6(5¹²)4(5¹²6²)4(5¹²6³).7H₂O et 10(5¹²)4[3(5¹²6²)1(5¹²6³)] 4(5¹²6²).172H₂O respectivement. Il est clair qu'il y a plus de cavités 5¹²6² qui peuvent contenir du CO₂ dans le cas du TBAF.

Dans la même année (Deschamps & D. Dalmazzone 2009) ont déterminé les enthalpies de dissociation et les conditions d'équilibre des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB (voir Tableau I.11 partie 2.3). L'étude expérimentale est effectuée sur un mélange CO₂-N₂ avec une teneur de 0,751 %mol de N₂, les mesures sont effectuées par calorimétrie. Les résultats sont présentés sous forme de températures et d'enthalpie de dissociation en fonction de la pression initiale du mélange. La Figure I.20 présente les températures de dissociation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB et N₂-TBAB en fonction de la pression.

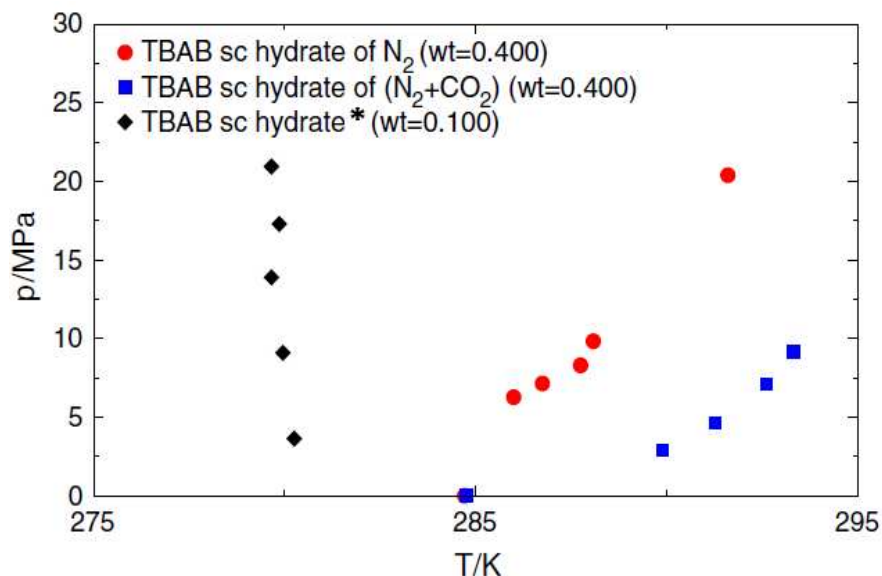


Figure I.20 Températures de dissociation des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB et N_2 -TBAB en fonction de la pression ($x_{N_2}=0.751\%$ - 40 % mass TBAB) (Deschamps & D. Dalmazzone 2009)

* Résultats issus de (Arjmandi et al. 2007)

A partir de la Figure I.20, nous pouvons voir que les semi-clathrates gaz-TBAB sont plus stables que les semi-clathrates de TBAB (sans gaz), ce qui se traduit par des températures de dissociations plus importantes. Cette stabilité est affectée aussi par la pression. En effet la stabilité est plus importante lorsque la pression augmente.

Plus récemment, (X. Li, Xu, et al. 2010) ont étudié la séparation du CO_2 à partir du mélange CO_2 - N_2 en présence de TBAB et DTAC (Dodcyl trimethyl ammonium choride). Leurs expériences portaient sur l'effet de la concentration du DTAC et de la pression initiale sur le temps d'induction de formation des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB (0,29 % mol TBAB) et sur l'efficacité de la séparation du CO_2 . La concentration du DTAC a été variée entre 0 et 0,056 % molaire, la pression initiale entre 0,66 et 2,66 MPa et la température entre 274,3K et 277,15K.

La Figure I.21 présente l'effet de la concentration initiale du DTAC et de la pression initiale sur le temps d'induction de formation de semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB avec une teneur initiale de 17% molaire de CO_2 à 274,95K. Les résultats montrent clairement l'effet promoteur du DTAC. En effet, à la même pression le temps d'induction diminue avec l'augmentation de la concentration du DTAC. Par exemple, pour une pression de 1,66 MPa le temps d'induction dans le cas d'une solution pure de TBAB est de 31 min. Alors qu'avec une concentration de DTAC allant de 0,014% molaire à 0,056% molaire dans la solution de TBAB, le temps d'induction est réduit de 7 min à 3 min. Cet effet promoteur du DTAC peut être expliqué par

le fait que le DTAC modifie la tension de surface de la solution ce qui peut augmenter la capacité des gaz à se dissoudre dans la solution de TBAB.

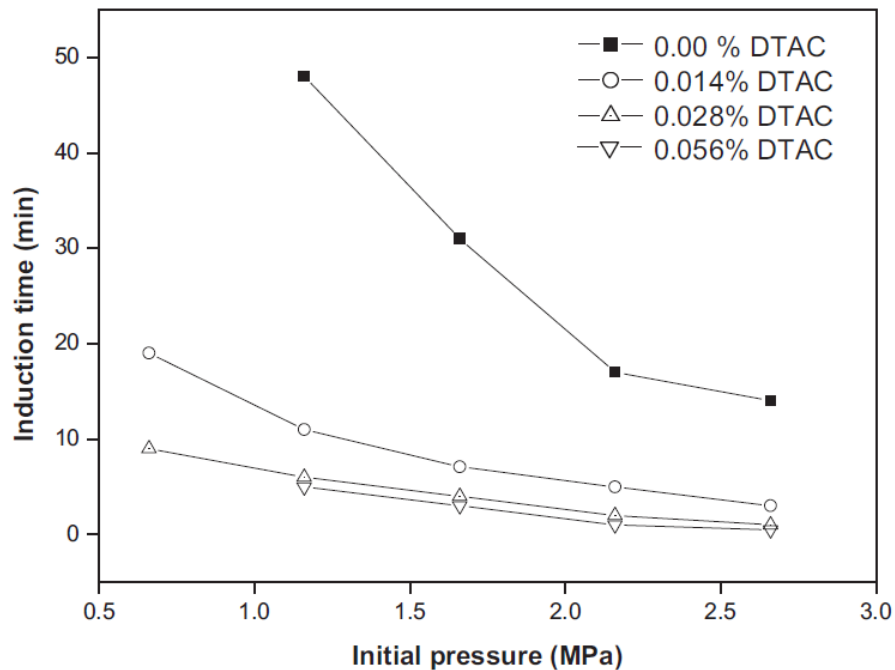


Figure I.21 Temps d'induction de formation de semi-clathrates CO_2-N_2 -TBAB en présence de différentes concentrations de DTAC et pour différentes pressions initiales (X. Li, Xu, et al. 2010)

*Figure 20 sous réserve des modifications apportées d'après les explications de Li (X. Li, Xu, et al. 2010) dans la partie 3.1 de l'article

(X. Li, Xu, et al. 2010) ont étudié la variation de la concentration du CO_2 dans la phase hydrate en fonction de la pression initiale et en fonction de la concentration du DTAC pour une concentration de 0,029 % molaire de TBAB dans la solution et un mélange initial de gaz CO_2-N_2 contenant 17 % molaire de CO_2 . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I.22.

D'après les résultats, nous pouvons observer que la concentration du CO_2 dans la phase hydrate diminue lorsque la concentration du DTAC augmente pour une pression initiale donnée, cette diminution est plus importante pour une concentration supérieure à 0,028% molaire de DTAC. Les auteurs expliquent cet effet par le fait que la présence du DTAC abaisse la tension de surface du TBAB ce qui augmente non seulement la solubilité du CO_2 dans la solution de TBAB mais aussi celle du N_2 .

Néanmoins, relativement au CO_2 , il y a plus de N_2 qui se dissout dans la solution. Ceci est dû aux groupements hydrophobes du DTAC qui préfèrent absorber les molécules de N_2 , ce qui entraîne la réduction de la quantité de CO_2 dans la phase hydrate avec l'augmentation de la concentration du DTAC.

Lorsque le DTAC atteint sa CMC (Concentration Micellaire Critique), les molécules de DTAC forment des micelles dans les quelles le N_2 est préférentiellement encapsulé par rapport au CO_2 , ce qui réduit considérablement la concentration du CO_2 à la concentration de 0.056 % molaire de DTAC.

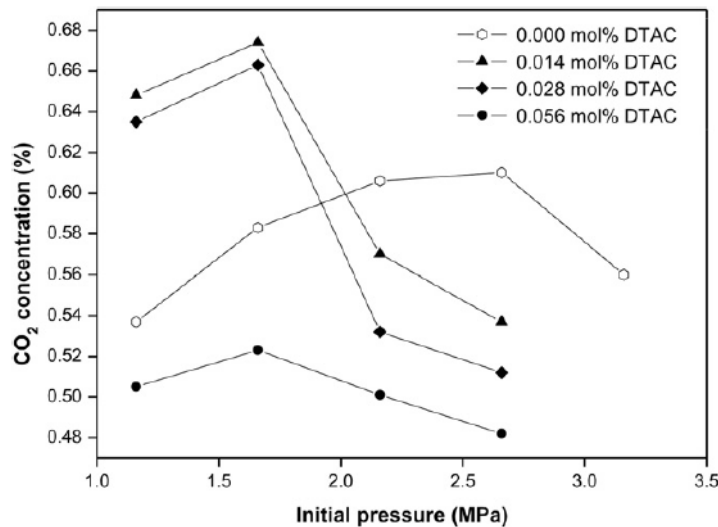


Figure I.22 : Concentration du CO_2 dans la phase hydrate en fonction de la pression initiale pour différentes concentrations de DTAC à 274.95 K (teneur initiale en $CO_2=17\%mol$ et 0,029 %mol de TBAB) (X. Li, Xu, et al. 2010)

A partir de la Figure I.22, nous pouvons observer que la concentration du CO_2 augmente avec la pression initiale puis elle diminue à partir d'un point d'inflexion qui correspond à la concentration la plus élevée en CO_2 . D'après les auteurs, à basse pression initial, les hydrates de CO_2 sont préférentiellement formés par rapport aux hydrates de N_2 . Cependant l'augmentation de la pression initiale augmente la force motrice ce qui mets le N_2 en compétition avec le CO_2 pour occuper les cavités (5^{12}). Ceci engendre une importante baisse de la concentration du CO_2 après le point d'inflexion.

Par ailleurs, dans le cas d'une solution de TBAB pur, le point d'inflexion (2.66 MPa) est décalé par rapport à ceux des solutions TBAB+DTAC (1.66 MPa). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la pression est la seule à générer une compétition entre le CO_2 et le N_2 pour occuper les cavités 5^{12} , alors que cette compétition est accentuée par la présence du surfactant qui augmente la force motrice en augmentant la solubilité des gaz dans la solution.

A partir de leurs résultats expérimentaux (X. Li, Xu, et al. 2010) concluent que pour un mélange contenant 17 % de CO_2 et une solution contenant 0.029 %molaire de TBAB, une pression initiale de 1,66 MPa et une concentration de 0,028% molaire de DTAC sont les conditions les plus favorables pour la séparation du CO_2 . A ces conditions, le temps

d'induction de formation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ est considérablement réduit et le CO_2 est purifié de 17% à 99,4 % molaire.

En 2010, Belandria et son équipe (Belandria et al. 2010) présentent des données expérimentales sur l'équilibre des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$, pour des conditions de formation, allant jusqu'à 17,628 MPa et des températures comprises entre 273,6 K et 218,7 K et différentes composition en CO_2 et N_2 . Leurs données d'équilibre comportent des mesures de composition en gaz des trois phases présentes à l'équilibre (gaz, eau liquide et hydrate). La détermination de la composition de la phase gaz, a été réalisée par échantillonnage capillaire combiné avec une méthode d'analyse de pression isochore. Les compositions des phase liquide et hydrate, ont été déterminées par la résolution d'un système d'équations de bilan matière.

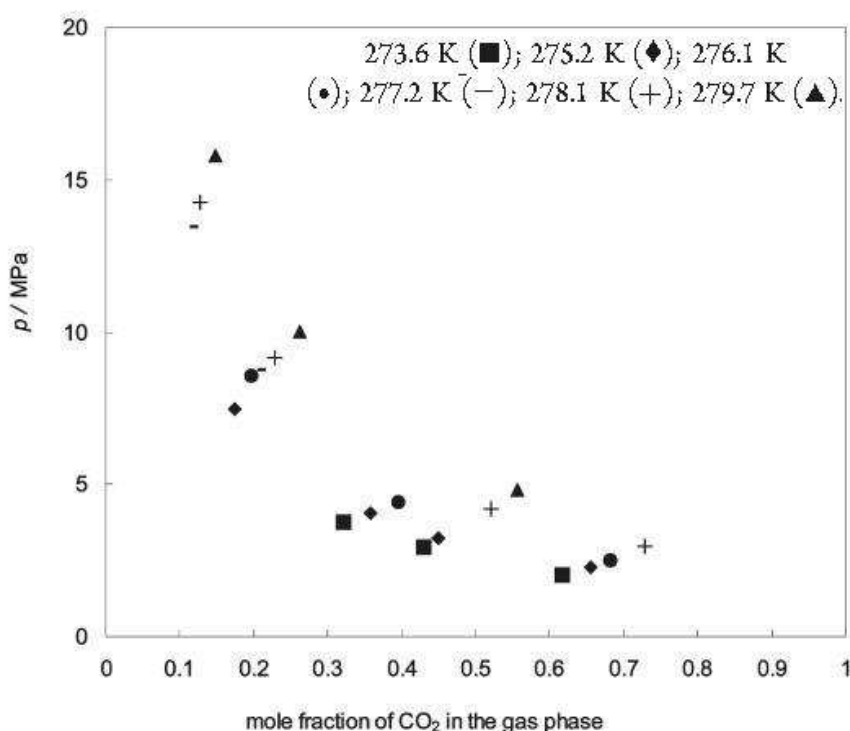


Figure I.23 Pression en fonction de la composition en CO_2 pour l'hydrate de gaz mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à l'équilibre V-L-H à différentes températures (Belandria et al. 2010)

Belandria *et al.* (Belandria et al. 2010) constatent qu'à une température donnée, le taux de CO_2 diminue avec l'augmentation de la pression, ils suggèrent un enrichissement considérable de la phase hydrate en CO_2 . Ils observent également, que la composition en CO_2 de la phase gaz augmente avec la température, ce qui correspond à un taux moins important de CO_2 capté par la phase hydrate à hautes températures.

Tableau I.20 Données expérimentales d'équilibre de l'hydrate CO₂-N₂ (Belandria et al. 2010) et comparaison avec les résultats de simulation

Composition initiale en CO ₂	T(K)	P(MPa)	Composition en CO ₂ à l'équilibre					
			Données expérimentales		Données de simulation (Sloan & Koh 2007)			
			Phase gaz	Phase hydrate	Phase gaz	% déviation	Phase hydrate	% déviation
0,2086	273,6	2,032	0,617	0,97	0,618	0,2	0,938	3,3
0,1947	273,6	8,149	0,171	0,657	0,109	36,4	0,537	18,3
0,1947	273,6	11,943	0,179	0,373	0,045	74,8	0,261	30,0
0,2086	273,6	2,962	0,429	0,897	0,405	5,6	0,855	4,7
0,1845	273,6	3,761	0,32		0,306	4,4	0,797	
0,2547	274,6	2,543	0,728	0,739	0,552	24,2	0,909	23,0
0,4371	274,9	5,204	0,717	0,788				
0,2086	275,2	2,29	0,656	0,897	0,682	4,0	0,941	4,9
0,2547	275,2	2,643	0,729	0,888	0,574	21,3	0,914	2,9
0,2086	275,2	3,256	0,449	0,879	0,443	1,3	0,866	1,5
0,1845	275,2	4,045	0,357		0,356	0,3	0,820	
0,1845	275,2	7,45	0,174	0,817	0,166	4,6	0,622	23,9
0,1947	275,2	8,246	0,176	0,799	0,144	18,2	0,590	26,2
0,1947	275,2	12,745	0,16	0,382	0,066	59,0	0,370	3,2
0,2547	275,6	2,714	0,73	0,764	0,590	19,2	0,917	20,0
0,4371	275,8	5,381	0,719	0,802				
0,2086	276,1	2,5	0,682	0,984	0,690	1,2	0,943	4,2
0,2547	276,1	2,865	0,731	0,79	0,595	18,6	0,917	16,1
0,2086	276,1	3,703	0,488	0,703	0,449	8,0	0,864	22,9
0,1845	276,1	4,401	0,396	0,688	0,370	6,6	0,823	19,6
0,1947	276,1	8,58	0,196	0,574	0,162	17,3	0,611	6,4
0,2086	276,7	3,703	0,488	0,703	0,489	0,2	0,878	24,9
0,2086	277,1	2,706	0,705	0,838				
0,2547	277,3	3,13	0,732	0,83	0,639	12,7	0,927	11,7
0,4371	277,8	6,159	0,747	0,864				
0,2086	278,1	2,974	0,729	0,89				
0,2547	278,1	3,411	0,734	0,752	0,692	5,7	0,937	24,6
0,2086	278,1	4,194	0,521	0,655				
0,1947	278,1	9,146	0,229	0,541	0,212	7,4	0,662	22,4
0,1947	278,1	14,26	0,127	0,513	0,110	13,4	0,474	7,6
0,2086	279,7	4,817	0,557	0,698				
0,1845	279,7	10,021	0,263	0,607	0,261	0,8	0,695	14,5
0,1947	279,7	15,816	0,148	0,551	0,140	5,4	0,508	7,8
0,1947	281,2	17,628	0,176	0,584	0,170	3,4	0,536	8,2
0,4371	281,7	6,329	0,746	0,806				
						13,8		14,1

Le Tableau VI.20, reporte les données d'équilibre obtenues par Belandria *et al.* En effet, l'équipe a présenté la composition initiale de la phase gaz en CO₂, la pression et la température ainsi que la composition de la phase gaz et de la phase hydrate, à l'équilibre. Dans leurs résultats, nous retrouvons une comparaison avec des résultats thermodynamiques de simulation, effectué à l'aide du modèle CSMGem développé par Sloan et al. (Ecole des mines du Colorado) (Sloan & Koh 2007). Belandria et al. (Belandria et al. 2010) concluent que le modèle décrit bien la composition de la phase hydrate à l'équilibre, mais reste peu fiable pour la prédiction de la composition de la phase hydrate. Ils suggèrent un réajustement des paramètres du modèle thermodynamique de Sloan (Sloan & Koh 2007), en utilisant les données de composition des trois phases présentes à l'équilibre.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, en premier, nous avons présenté les hydrates de gaz et leurs propriétés. Nous avons également présenté les semi-clathrates de TBAB et les si-clathrates gaz-TBAB. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté un état de l'art des travaux sur les hydrates mixtes de CO₂-N₂. Le Tableau I.21, présente un récapitulatif des auteurs ayant étudié l'hydrate de gaz mixte CO₂-N₂, avec les intervalles des conditions de pression et de température ainsi que le nombre de points fournis.

Tableau I.21 récapitulatif des auteurs et des conditions de pression et de température pour les hydrates de gaz mixte CO₂-N₂

Auteur	T(K)	P(MPa)	Points d'équilibre
(S.-S. Fan & Guo 1999)	271,7-280,2	1,12 - 3,16	9
(Olsen et al. 1999)	274-281,9	1,986 - 9,55	15
(S. -P. Kang, H. Lee & Ryu 2001)			
(Duc et al. 2007)	285,15-286,15	0,83 - 4,68	10
(Belandria et al. 2010)	273,6-79,7	2,5 - 17,6	36

Notre étude présentera des données expérimentales, à la fois de nature thermodynamique et cinétique sur les hydrate de gaz mixtes CO₂-N₂. En effet les données expérimentales fournies sont des données d'équilibre complètes, ou nous trouverons la pression, la température et la composition des différentes phases présentes à l'équilibre (hydrate, liquide et gaz).

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Ce chapitre décrit les différents éléments ainsi que les méthodes expérimentales utilisées afin de développer la partie expérimentale de cette étude. Nous le divisons en quatre parties. Dans la première partie, nous présenterons les éléments physico-chimiques. En seconde partie, nous donnerons un descriptif du dispositif expérimental permettant de réaliser les mesures thermodynamiques et cinétiques. Dans la troisième partie, nous expliquons les protocoles expérimentaux, et enfin les méthodes de calculs permettant de décrire les différentes phases des systèmes étudiés.

1. Description des composés chimiques

L'eau

L'eau utilisée dans les expériences est de l'eau distillée obtenue grâce à un purificateur d'eau Milli-Q plus 185. Le taux de carbone organique total est estimé à moins de 5%.

Le dioxyde de carbone (CO₂)

Le CO₂ est fourni par la société Air Liquide sous forme de bouteille B50 de 20m³. La pression de la bouteille est de 4,95 MPa à une température de 288 K. Le CO₂ est pratiquement pur (Tableau II.1).

Le méthane (CH₄)

Le CH₄ est fourni par la société Air Liquide sous forme de bouteille B50 de 11m³. La pression est de 17,5 MPa et la température de 288 K. Il présente des traces d'hydrocarbures et d'autres composés comme le montre le Tableau II.1.

L'azote (N₂)

L'azote est fourni par la société Air Liquide sous forme de bouteille B50 de 9.4 m³. La pression est de 20 MPa à 288 K Il présente des traces d'hydrocarbures et d'autres composés comme le montre le Tableau II.1.

L'hélium

L'hélium est utilisé ici comme gaz vecteur du chromatographe. Il est fourni par la société Air liquide dans des bouteilles B50 de 9 m³. La pression de la bouteille est de 20 MPa à 288 K. Il est pratiquement pur comme le montre le Tableau II.1.

Tableau II.1 Pureté des différents gaz utilisés dans nos les expériences

Impuretés	Bouteille CO ₂	Bouteille CH ₄	Bouteille N ₂	Bouteille He
C ₂ H ₆	-	< 200 ppm	-	-
C _n H _m (n>2)	< 2 ppm	< 50 ppm	< 0,5 ppm	0,1 ppm
H ₂ O	< 3 ppm	< 5 ppm	<3 ppm	0,5 ppm
O ₂	< 2 ppm	< 10 ppm	< 2 ppm	0,1 ppm
H ₂	< 0,5 ppm	< 20 ppm	-	0,1 ppm
N ₂	< 8 ppm	< 200 ppm	-	-
CO ₂		< 10 ppm	-	0,1 ppm

Le lithium (LiNO_3)

Le lithium est utilisé dans cette étude en tant que traceur liquide, il permet de suivre le volume d'eau qui ne participe pas à la formation des hydrates. Ceci est le cas de ' certains cations comme le Li^+ ne rentrent pas dans la structure des hydrates.

Le lithium est fourni sous forme de solution LiNO_3 dans du HNO_3 à 0,5 mol/l dans des flacons de 500 ml avec une concentration en lithium de l'ordre de 997 ± 5 mg/l. Le lithium est présent dans nos solutions en très faibles quantités (entre 10 et 15 ppm).

Le TétraButyl Ammonium Bromide (TBAB)

Le TBAB est fourni par la société SIGMA-ALDRICH dans des flacons de 500g sous forme de poudre, avec une pureté de 99% massique.

2 Dispositif expérimental

- Le réacteur (figure II.1-(2)) est un Autoclave de 2,5l, équipé de deux hublots en saphir 12x2 cm qui nous permettent de visualiser les étapes de formation et de dissociation des hydrates. L'autoclave est muni d'une double enveloppe qui maintien le système à la température souhaitée. La pression maximale d'utilisation du réacteur est de 13 MPa bar à 373 K.
- Le système est refroidi ou réchauffé à l'aide d'un cryostat HUBERT CC-505 (figure II.1(1)) avec un régulateur CC3 d'une précision de 0.02 K. le liquide réfrigérant est un mélange d'eau et d'éthanol à 50 % V/V. Les pertes thermiques et les échanges avec l'extérieur font qu'en pratique, il existe un écart d'environ 1 à 2° K entre la température de consigne du cryostat et la température du réacteur.
- Le système est agité à l'aide d'un agitateur magnétique (figure II.1(5)), capable d'atteindre de très hautes vitesses de rotation, grâce à des aimants moteur externes entraînant des aimants rattachés à l'arbre d'agitation. Le couple dynamique d'entraînement est de 1.8 N.m, la pression maximale est de 41,4 MPa à 727 K, et la vitesse maximale est de 3300 tr/min. Le système est muni d'une pale d'agitation qui sera plongée dans la phase liquide.

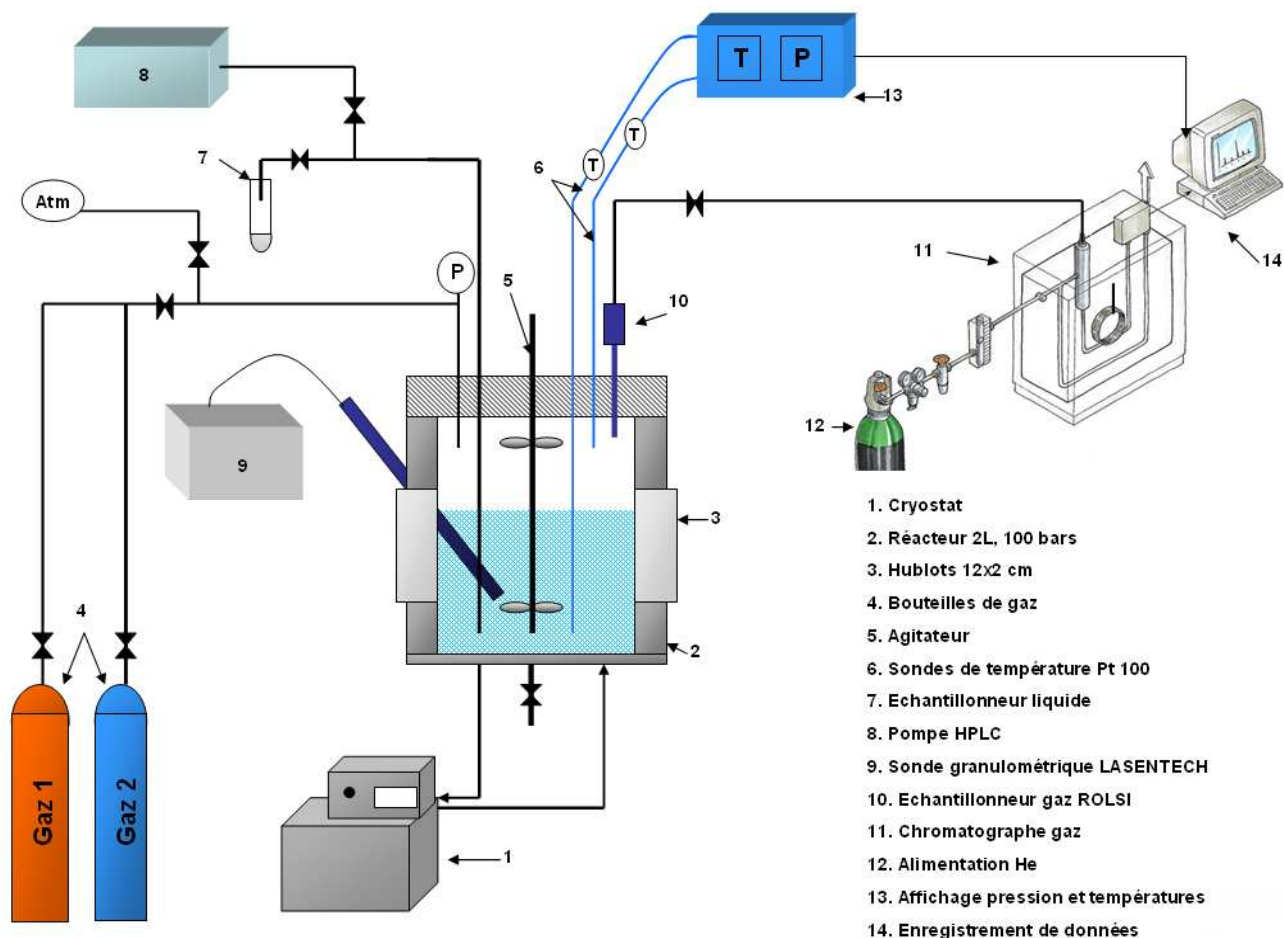


Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental

- La phase liquide est injectée dans le réacteur à l'aide d'une pompe à haute pression PU-1587 de la société JASCO avec un débit d'injection maximum de 50 l/min. Cette pompe est utilisée pour introduire le liquide après le gaz (afin de pouvoir déterminer avec précision la quantité de gaz introduite initialement dans le réacteur). En effet dans le cas où le gaz est introduit après la phase liquide, nous risquons de ne pas prendre en compte la quantité de gaz dissoute dans le liquide, ce qui peut engendrer des erreurs de calcul, en particulier dans le cas des gaz très solubles dans l'eau tel que le CO₂.
- Le système est équipé de deux capteurs de température (sondes Pt100) qui servent à mesurer la température de la phase liquide et de la phase gaz, et d'un capteur de pression dans la gamme 0-10 MPa, avec une précision de 0.15 %.

Les trois capteurs sont reliés à un boîtier d'affichage (boîtier WEST 8010) où les températures sont affichées en Celsius et la pression en bar. Ces systèmes d'acquisition sont reliés à un ordinateur permettant l'acquisition de ces grandeurs en fonction du temps écoulé grâce à un programme sous le logiciel Labview.

- La phase gaz est prélevée à l'aide du système d'échantillonnage ROLSI (figure II.2). Le ROLSI (Rapid On-line Sampler-Injector) est une vanne conçue pour l'échantillonnage ou l'injection d'un échantillon de fluide en faibles quantités ajustables à l'aide d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur. Il permet des prélèvements in situ et sous pression. Son ouverture est actionnée par un électroaimant commandé par un boîtier, le système est donc normalement fermé, et l'ouverture pour le prélèvement n'est possible que par l'apport d'énergie électrique. La condensation des gaz prélevés est évitée grâce à un système de chauffage incorporé dans l'appareil.

Le ROLSI est fixé au dessus du réacteur, d'un côté, il débouche dans la phase gaz du réacteur et de l'autre, dans une chambre traversée par le gaz vecteur du chromatographe.

Le volume de gaz prélevé est de l'ordre de 1 à 5 μ l, qui reste négligeable comparé au volume libre du gaz dans l'autoclave qui est d'environ 1L.

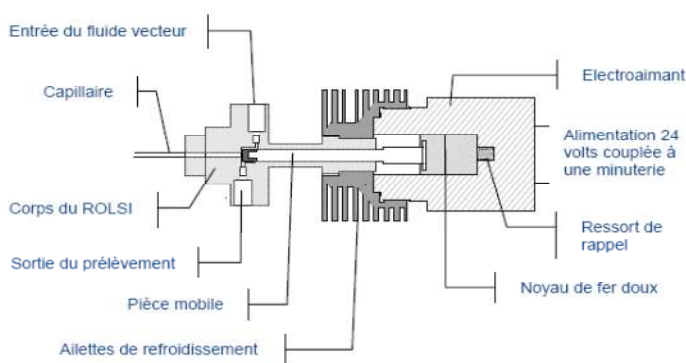


Figure II.2 Schéma descriptif de l'échantillonneur ROLSI

- La phase gazeuse est analysée par un chromatographe gaz, modèle Varian 3800 GC, équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector). L'analyse chromatographique est basée sur le principe d'affinité d'un soluté entre une phase

mobile (gaz vecteur: Hélium dans notre cas) et une phase stationnaire, contenue dans un tube de faible épaisseur et de longueur relativement importante, appelé colonne. Il existe deux types de colonnes selon la nature de la phase stationnaire qu'elle contient. On distingue les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies sont le plus souvent conçues en métal, avec un diamètre de plusieurs millimètres et remplies d'un granulé poreux. Les colonnes capillaires sont des tubes vides, le plus souvent en silice, où la phase stationnaire est déposée sur la paroi interne sous la forme d'un film aussi régulier que possible. Leur diamètre est inférieur à celui des colonnes remplies.

L'échantillon est introduit en tête de colonne grâce au système d'échantillonnage ROLSI. Les différents constituants de l'échantillon sont entraînés à travers la colonne, par un gaz vecteur. Ils vont se séparer les uns des autres, lors de la traversée de la colonne selon leur affinité avec la phase stationnaire. Le temps mis pour parcourir la colonne et arriver au niveau du détecteur est le temps de rétention. En sortie de colonne, un détecteur enregistre en continu la quantité de chaque constituant. Il existe principalement deux types de détecteur : le TCD (Thermal Conductivity Detector) et le FID (Flamme Ionisation Detector). Le principe du TCD repose sur la mesure de la conductivité thermique des mélanges gazeux. Un système d'acquisition et de traitement (Galaxy) des données est relié au système chromatographique pour l'intégration des pics obtenus et son équivalence avec la concentration en gaz (voir section 3.1).

Dans nos applications, un système de double colonne a été spécialement conçu. Ce système de deux colonnes en parallèle permettant la détection et la séparation d'une large gamme de gaz, est composé d'une colonne PoraBOND Q et d'une colonne CP-Molsieve 5A. La colonne PoraBOND Q est une colonne remplie ou à garnissage avec un diamètre interne de 0,53 mm et une longueur de 50 m. Elle est capable d'éluer les composés tels que les alcools, les hydrocarbures (C1-C9), le H₂S, le CO₂ ainsi que d'autres solvants. La colonne Molsieve 5A est une colonne capillaire avec un diamètre interne de 0,32 mm et une longueur de 10 m. Elle est capable de retenir les gaz permanents, tel que les H₂, N₂, Néon, Ar, Krypton, O₂, CH₄, CO. Un schéma illustratif du système chromatographique est proposé sur la Figure .III.3.

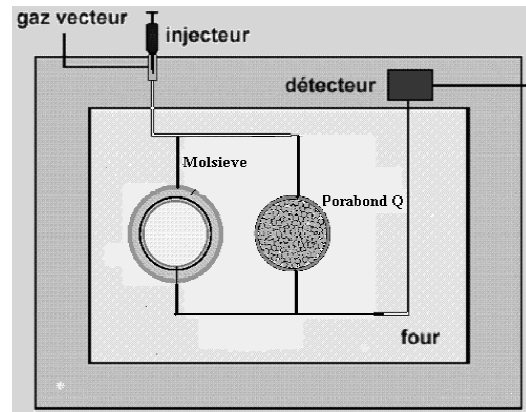


Figure II.3 Principe de la chromatographie double colonne

- Le système d'échantillonnage de la phase liquide est constitué d'un tube 1/16 plongeant dans le liquide et relié à une vanne. La position du tube dépend de la masse volumique des hydrates formés. Si les hydrates sont plus légers que le liquide (cas des hydrates de gaz tel que le CO_2 et le N_2 ou le mélange des deux) ils flottent, et le tube est alors positionné vers le fond du réacteur à une distance approximativement égale à 30 mm par rapport au fond de la cuve. La perte de pression pendant l'ouverture de la vanne reste très négligeable comparée à la pression expérimentale. Par conséquent, le bilan matière sur le gaz n'est pas très affecté par cette faible perte de volume réactionnel.
- L'analyse de la concentration en lithium dans le liquide se fait par chromatographie ionique. Le principe est pratiquement le même que dans la chromatographie en phase gaz. La différence fondamentale est la nature des phases mobile et stationnaire. Dans le cas de la détection du lithium (un cation), la phase stationnaire est un polymère où sont fixés des groupements anioniques (sulfonâtes). La phase mobile ou éluant est l'acide méthane sulfonique (HMSA). La séparation du Li^+ se fait par un mécanisme d'échanges d'ions entre la phase mobile et la phase stationnaire. Dans notre application, nous disposons d'un chromatographe DX50 de la société Dionex équipé d'une colonne CS12A et d'un détecteur TCD. Le signal obtenu à la sortie du détecteur est traité informatiquement de façon à le relier à la concentration ionique (voir section 3.3).

- L'analyse de la concentration du TBAB dans la phase liquide est effectuée par réfractométrie, à l'aide d'un réfractomètre de la société CARL ZEISS (figure II.4). Les analyses sont effectuées à température ambiante.



Figure II.4 Réfractomètre

3 Protocoles opératoires

3.1 Etalonnage du chromatographe gaz

Le chromatographe gaz nous permet de connaître la composition d'un mélange de gaz, l'aire sous un pic donné par le chromatogramme est proportionnelle à la quantité de matière dans l'échantillon.

Pour un mélange donné $A+B$ de quantité n_T , l'aire S_A du pic du composé A est exprimée par la relation suivante :

$$S_A = k_A n_A = k_A n_T x_A \quad (\text{II.1})$$

où n_A et x_A représentent respectivement la quantité et la proportion du composé A dans le mélange, et k_A la constante de proportionnalité.

La méthode d'étalonnage classique repose sur la détermination du k_A à partir d'une quantité totale initiale n_T donnée. Dans le cas de cette étude, le système d'échantillonnage ne permet pas d'assurer une même quantité de gaz à chaque prélèvement, du fait du changement des conditions de pression et de température des différentes expériences.

Nous avons donc choisi, d'effectuer un étalonnage relatif, en utilisant les rapports de compositions des mélanges analysés, afin que les résultats soient indépendants des quantités initiales injectées (équation II.2) :

$$\begin{cases} S_A = k_A n_A = k_A n_T x_A \\ S_B = k_B n_B = k_B n_T x_B \end{cases} \rightarrow \frac{S_A}{S_B} = \frac{k_A x_A}{k_B x_B} = k \frac{x_A}{x_B} \quad (\text{II.2})$$

Les étalonnages ont été effectués pour les deux mélanges de gaz $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ et $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

Le protocole opératoire est le suivant:

- Le système est initialement vidé à l'aide de la pompe à vide, installée sur le circuit et maintenu à température constante (environ 279 K) à l'aide du cryostat consigné à 278 K;
- Le réacteur est chargé avec du CO_2 , jusqu'à une certaine pression P_0 . Une fois, la pression et la température stabilisées, un échantillonnage du gaz est effectué à fin de s'assurer que il existe uniquement du CO_2 dans le réacteur;
- Le deuxième gaz du mélange (CH_4 ou N_2 selon le mélange étudié) est introduit par la suite dans le réacteur par paliers de 0,5 MPa environ;
- Le mélange gazeux dans le réacteur est agité avec une vitesse d'environ 400 tr/min; après que la pression et la température se soient stabilisées dans le réacteur, le mélange est analysé par chromatographie gaz ;
- L'analyse du mélange se déroule comme suit : en premier, sont effectuées 5 ouvertures de 0,01s pour purger le système et assurer le prélèvement du bon mélange. Au bout de 3 min d'attente, l'échantillon à analyser est prélevé par une ouverture de 0,01s. L'analyse dans le chromatographe dure environ 9 min, et chaque analyse est répétée une deuxième fois à fin de s'assurer de la reproductibilité des résultats (ce qui fait 18 min pour une analyse complète) ;
- Les différentes étapes décrites ci-dessus sont répétées pour chaque palier de pression et avec différentes pressions initiales de CO_2 .

Cette méthode d'étalonnage consiste à comparer les surfaces des pics donnés par les deux gaz pour une composition donnée. Les différents gaz utilisés sont retenus dans les deux colonnes du chromatographe. Un choix de pic à exploiter s'impose donc. Pour les trois gaz, nous avons choisi d'exploiter les deuxièmes pics de la colonne PoraBOND Q qui s'avèrent mieux séparés que ceux de la colonne Molsieve 5A. Par exemple, la figure 5 montre les pics correspondants à un mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

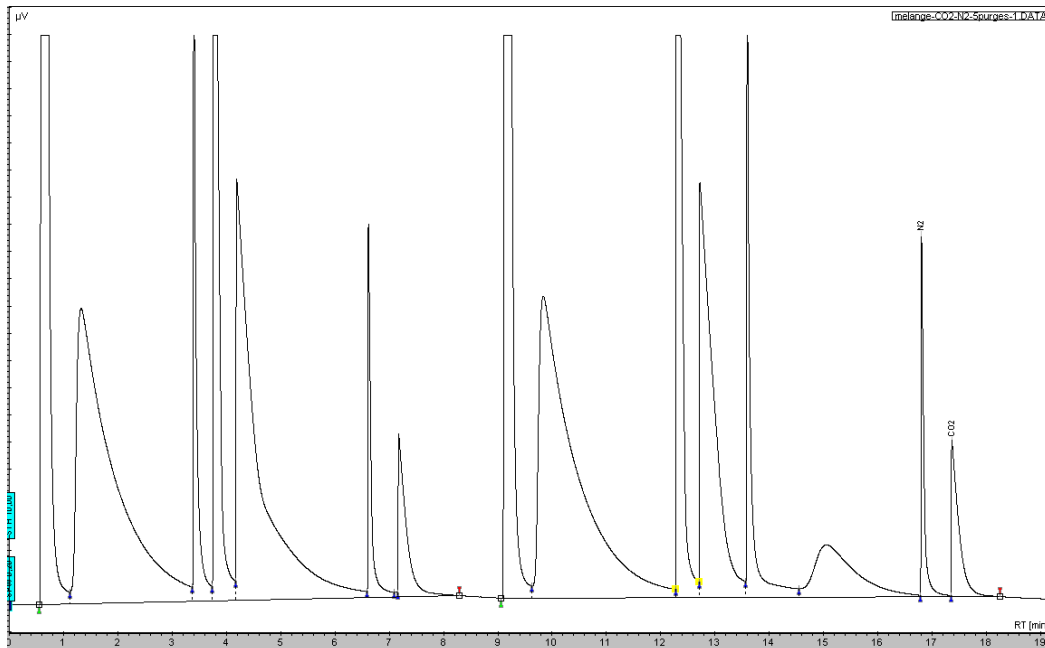


Figure II.5 Chromatogramme d'un échantillon d'un mélange CO_2-N_2

Afin de tracer la courbe d'étalonnage, les fractions molaires des deux gaz dans le mélange sont déterminées à partir de leurs pressions partielles.

3.1.1 Calcul des quantités de gaz injectées

- 1- En premier, après vidange du réacteur de volume V , le gaz A est injecté jusqu'à atteindre la pression P_1 (à la température T).
- 2- Le gaz B est injecté, ensuite, pour atteindre la pression P_2 .
- 3- Les compositions molaires n_A , n_B et n_{A+B} sont déterminées grâce à l'algorithme décrit dans la figure II.6.

Le calcul du facteur de compressibilité d'un gaz est effectué à partir d'une équation d'état et est détaillé dans l'annexe A.

A partir des résultats expérimentaux, et des calculs réalisés précédemment, il sera possible de tracer l'évolution du rapport des surfaces des pics en fonction du rapport des compositions, ce qui permet de décrire les courbes d'étalonnage recherchées et représentées sur les figures II.7 et 8.

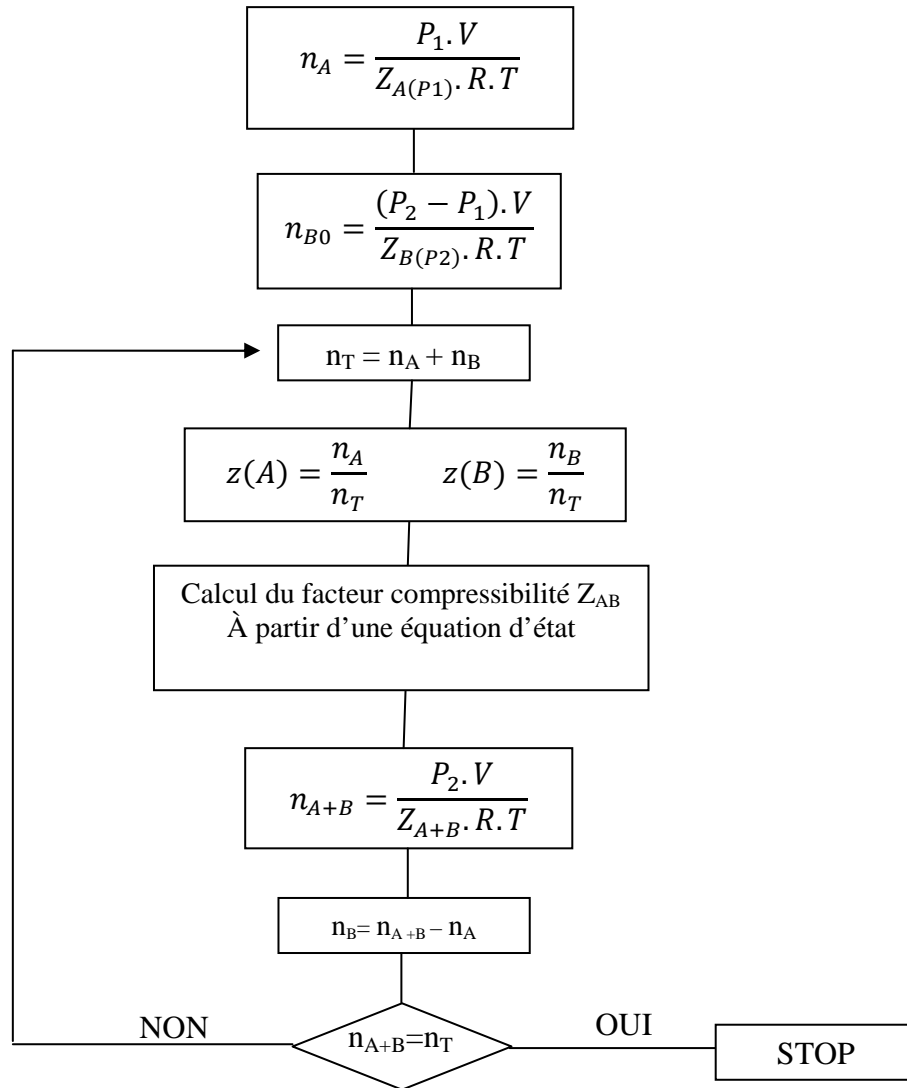


Figure II. 6 Algorithme de détermination des compositions molaires

Les courbes d'étalonnage se présentent sous forme de deux droites de pentes différentes avec les équations suivantes :

- Pour le mélange CO₂-N₂

$$\begin{cases} \frac{x_{N_2}}{x_{CO_2}} = 1,5405 \frac{S_{N_2}}{S_{CO_2}} - 0,0281 \text{ pour } \frac{S_{N_2}}{S_{CO_2}} \leq 4,455 \\ \frac{x_{N_2}}{x_{CO_2}} = 1,9811 \frac{S_{N_2}}{S_{CO_2}} - 2,8496 \text{ pour } \frac{S_{N_2}}{S_{CO_2}} \geq 4,455 \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

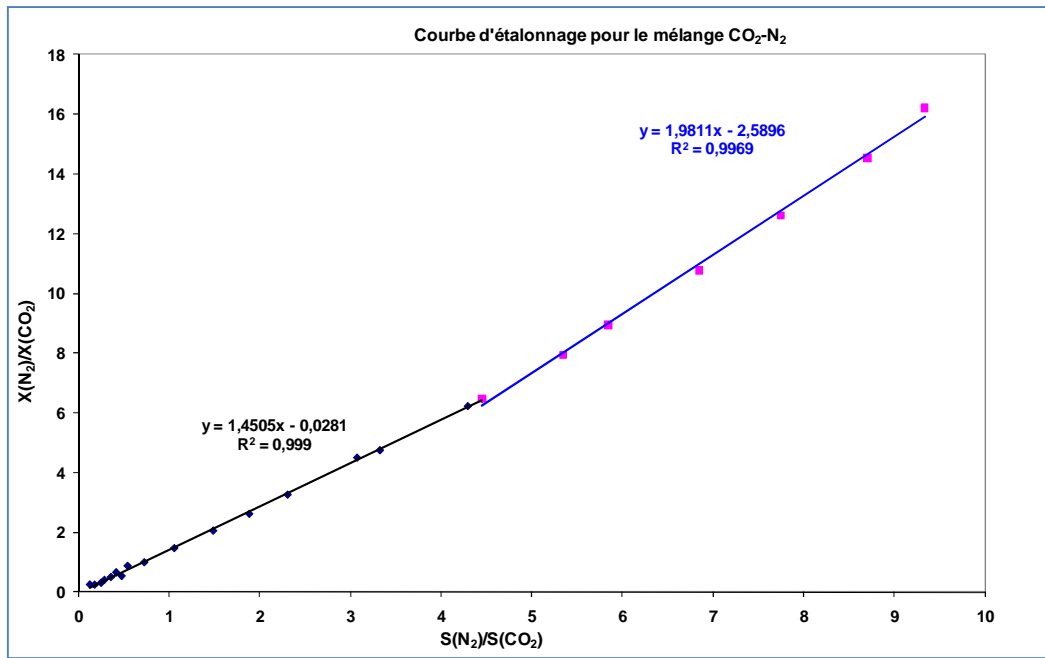


Figure II.7 Courbe d'étalonnage du chromatographe pour le mélange CO₂-N₂

- Pour le mélange CO₂-CH₄

$$\begin{cases} \frac{x_{CH_4}}{x_{CO_2}} = 1,5349 \frac{S_{CH_4}}{S_{CO_2}} - 0,0113 & \text{pour } \frac{S_{CH_4}}{S_{CO_2}} \geq 2,06 \\ \frac{x_{CH_4}}{x_{CO_2}} = 2,0483 \frac{S_{CH_4}}{S_{CO_2}} - 1,0659 & \text{pour } \frac{S_{CH_4}}{S_{CO_2}} \leq 2,06 \end{cases} \quad (II.8)$$

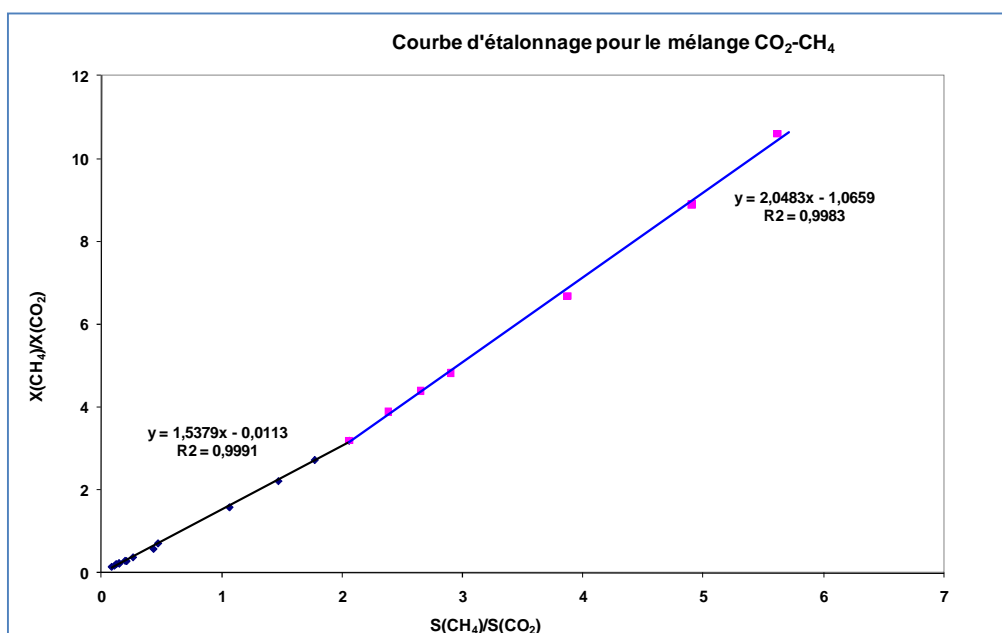


Figure II.8 Courbe d'étalonnage du chromatographe pour le mélange CO₂-CH₄

3.2 Etalonnage du réfractomètre

La réfractométrie nous permet de déterminer la concentration en TBAB dans nos échantillons de liquide par mesure d'indice de réfraction. Les échantillons prélevés dans le réacteur contiennent de l'eau, du TBAB, du Lithium et des gaz dissous (CO_2 , CH_4 ou N_2). Nous considérons l'hypothèse que la présence des gaz dissous ou de lithium influent très peu sur l'indice de réfraction de la solution.

Pour effectuer l'étalonnage du réfractomètre, nous préparons des solutions de TBAB de concentration massique connues, allant de 0% à 50% en masse de TBAB. Pour chaque solution, nous mesurons l'indice de réfraction, ce qui permet de construire la courbe d'étalonnage présentée dans la figure II.9.

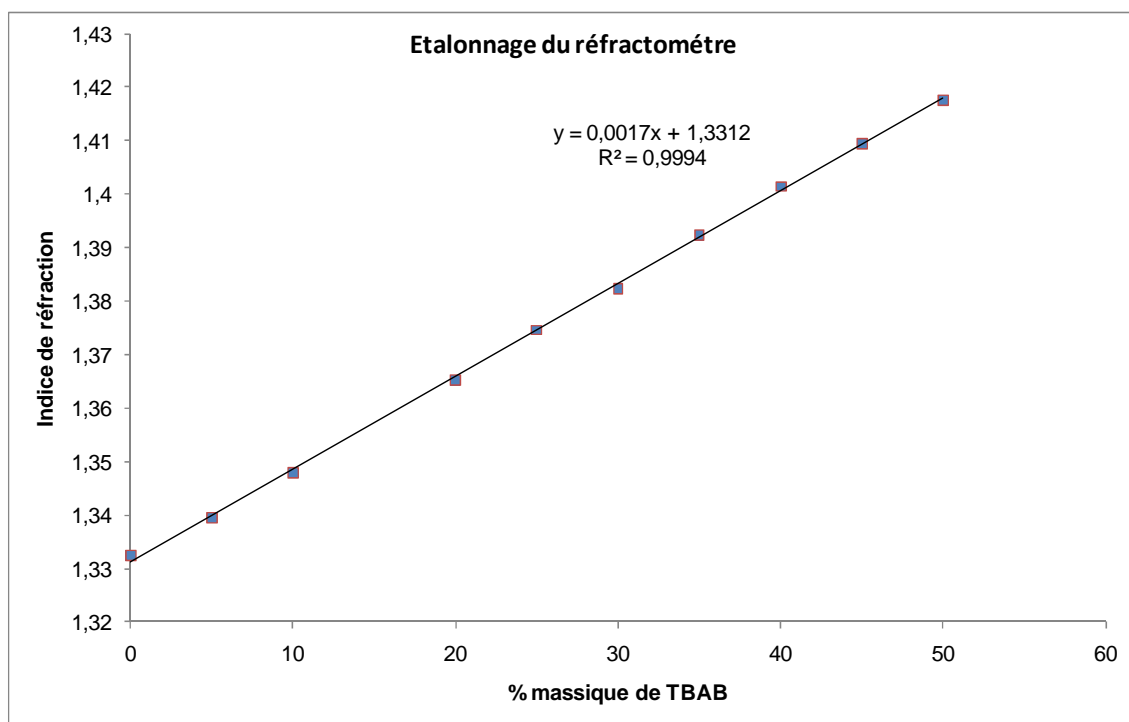


Figure II.9 Courbe d'étalonnage du réfractomètre

A partir de la courbe d'étalonnage, nous pouvons déduire la relation reliant la fraction massique de TBAB à l'indice de réfraction de la solution :

$$\% \text{TBAB} = 588,24 \cdot \text{IR} - 783,06$$

où %TBAB représente le pourcentage massique du TBAB et IR l'indice de réfraction de la solution.

3.3 Etalonnage du chromatographe ionique (Détermination de la concentration en Lithium)

Dans le cas de notre travail, le lithium est utilisé pour déterminer le volume d'eau qui n'a pas participé à la formation des hydrates et par conséquent, en déduire la quantité d'eau dans l'hydrate formée par bilan matière.

Les échantillons prélevés sont analysés par chromatographie ionique. L'analyse se fait en identifiant les pics obtenus sur le chromatogramme d'un échantillon par reconnaissance du temps de rétention T_r d'une solution étalon contenant l'élément présent.

Ainsi, si on suppose que l'élément lithium est présent dans la solution, l'injection d'une solution étalon dont le chromatogramme figure ci-dessous (figure II.10) permet l'évaluation de ce temps de référence.

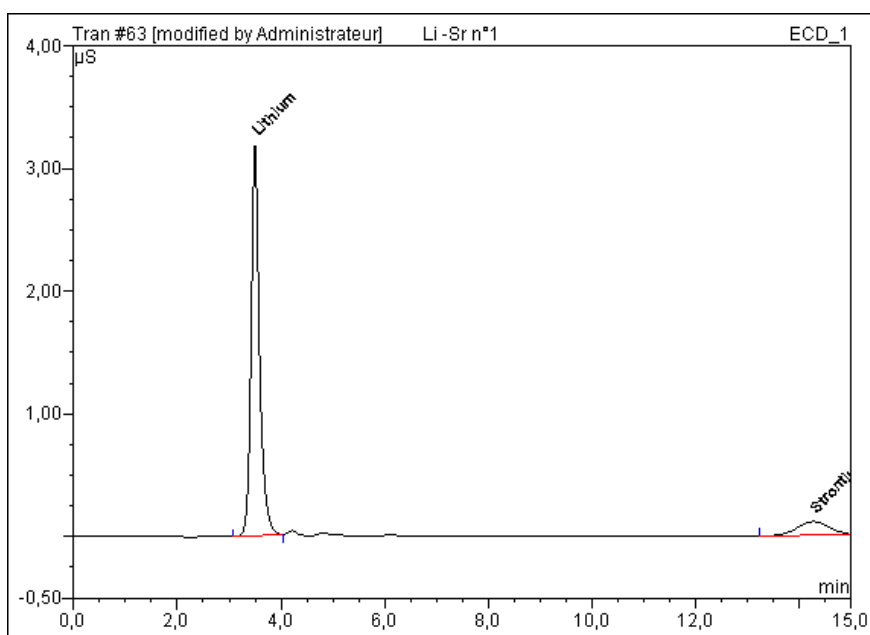


Figure II.10 Chromatogramme d'un échantillon de lithium ($T_r = 3.50$ min)

On définit également la « fenêtre » à l'intérieur de laquelle tout pic détecté par l'intégrateur sera identifié au lithium : en général, cet intervalle est égal à 5% de T_r .

Afin de construire la courbe d'étalonnage, on injecte plusieurs solutions étalon de lithium permettant de définir la relation Aire (ou hauteur du pic) en fonction de la concentration du Lithium. Cette relation est en général linéaire, et permet de calculer la droite de régression.

Dans cet exemple (figure II.11), l'aire du pic = $0,5778 \times$ (le coefficient de corrélation des deux séries de données étant égal à 0,9999).

Donc pour chaque pic intégré et identifié, le calcul de la surface permet d'obtenir la concentration du lithium.

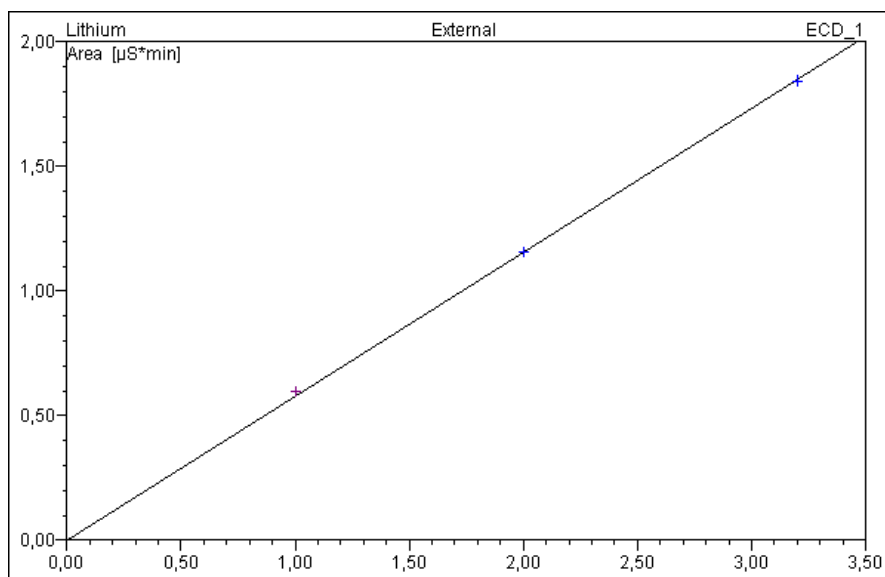


Figure II.11 Courbe d'étalonnage du chromatographe liquide

3.4 Mesure des conditions de stabilité des hydrates de gaz mixtes (CO₂+N₂)

Initialement, le réacteur est mis sous vide à l'aide d'une pompe à vide. Ensuite, il est chargé avec le gaz désiré (CO₂ ou N₂), puis vidé une seconde fois à fin de s'assurer qu'il ne reste pas de trace du gaz utilisé dans l'expérience précédente.

Le système est refroidi à l'aide du cryostat réglé à une température de consigne entre 274 et 278 K correspondant au domaine de formation des hydrates de gaz. La vitesse d'agitation est réglée à 450 tr/min, correspondant à la vitesse limite du vortex.

La solution liquide est préparée. Elle est composée de 800 ml d'eau distillée et de 10 ppm de solution LiNO₃ (Le lithium étant un traceur qui permet de déterminer la composition de la phase hydrate par bilan de matière).

Dans nos expériences, les gaz sont injectés avant la solution à fin de pouvoir déterminer la quantité exacte de gaz injectée dans le réacteur, et éviter de négliger la quantité de gaz pouvant éventuellement se dissoudre dans la solution.

La Figure II.12 présente l'évolution de la pression et de la température pendant une expérience de formation d'hydrates de gaz mixtes CO₂-N₂. Les pressions de charge étaient de 1,4 MPa CO₂ et 3,4 MPa de N₂.

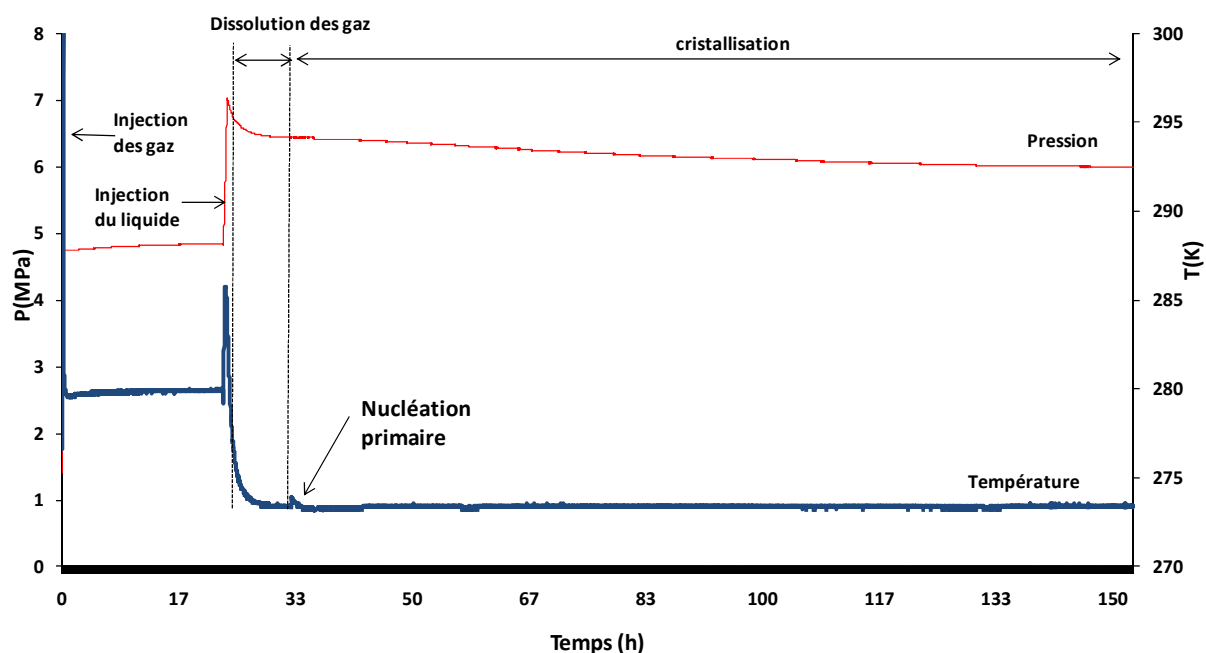


Figure II.12 Evolution de la pression et de la température pendant la cristallisation des hydrates de CO_2-N_2

A $t = 0$ h, nous injectons 1,4 MPa de CO_2 puis 3,4 MPa de N_2 (le CO_2 est toujours injecté en premier car la bouteille de CO_2 contient au maximum 50 bar de pression, ce qui est inférieur à la pression dans la bouteille de N_2 qui peut aller jusqu'à 150 bar). L'agitation est mise en route, et on laisse le système évoluer jusqu'à stabilisation de la pression et de la température. Une fois le système stabilisé, nous effectuons deux analyses par chromatographie gazeuse pour connaître la composition du mélange et valider ainsi le calcul effectué par bilan matière à partir des mesures de pression pendant le remplissage

Ensuite ($t = 24$ h), l'agitation est arrêtée, et la solution est injectée à l'aide d'une pompe haute pression (HPLC). Nous observons une augmentation de la pression et de la température dans le réacteur. Premièrement, à cause de la chaleur apportée par la solution qui est à température ambiante et deuxièmement, à cause de la compression du volume de gaz par injection du liquide.

L'agitation est relancée, et nous observons une diminution de la pression due à la dissolution des gaz dans la phase liquide. Au bout d'un certain moment (qui peut aller de quelques minutes à quelque heures, selon l'expérience), nous observons le début de la cristallisation ($t = 33$ h), qui est caractérisé par un pic d'exothermie, une des caractéristiques de la cristallisation (voir figure II.12).

Pendant la formation des hydrates, la pression continue à baisser, du fait de la consommation des gaz et la phase gaz est analysée par chromatographie gaz, et la phase liquide est échantillonnée pour être analysée par chromatographie ionique. Ceci permet de suivre l'évolution des concentrations des gaz pendant la formation des hydrates et la quantité d'eau liquide résiduelle.

A la fin de la cristallisation, la pression et la température atteignent des valeurs constantes, ce qui caractérise l'équilibre thermodynamique du système.

Une fois la cristallisation terminée, la phase de dissociation des hydrates peut commencer. Le système est chauffé par paliers de 1 K/h (voir figure II.13). A chaque palier, nous observons une augmentation de la pression et de la température, jusqu'à atteindre des valeurs constantes. Dans ce cas, la phase gaz est analysée par chromatographie gaz et la phase liquide est échantillonnée pour être analysée par chromatographie ionique. Cette étape de dissociation permet de déterminer, pour chaque palier, la pression, la température et les compositions des phases existantes à l'équilibre.

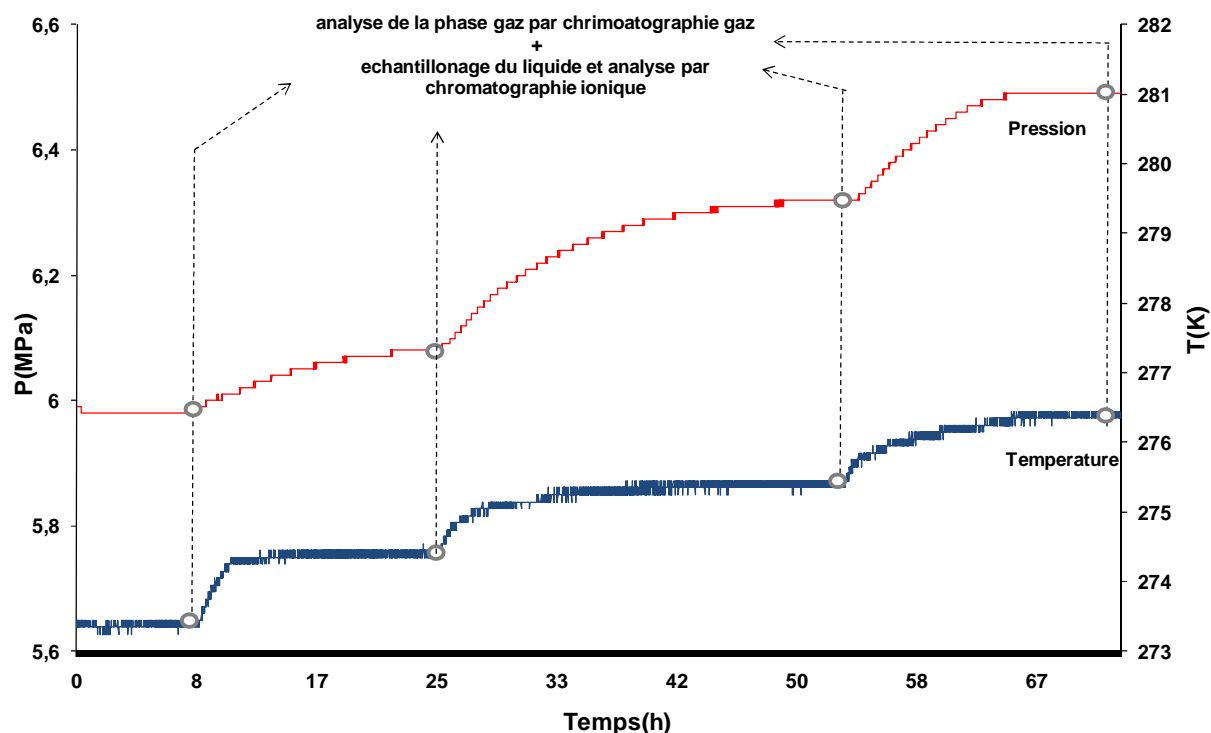


Figure II.13 Evolution de la pression et de la température pendant la dissociation des hydrates de CO_2-N_2

3.5 Thermodynamique des semi-clathrates (CO₂-N₂-TBAB)

La procédure expérimentale appliquée dans le cas des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB est similaire à celle appliquée dans le cas des hydrates de CO₂-N₂. Les différences sont dues à la présence du TBAB dans la solution.

La solution liquide préparée, contient 800ml d'eau, environ 10 ppm de LiNO₃ et entre 5 à 40 % massique de TBAB (selon l'expérience).

Les températures du système sont plus élevées que dans le cas des hydrates de gaz mixtes, entre 278 et 286 K. Cependant, la température du système doit être assez élevée pour éviter la formation des hydrates de gaz mixtes ou des semi-clathrates de TBAB.

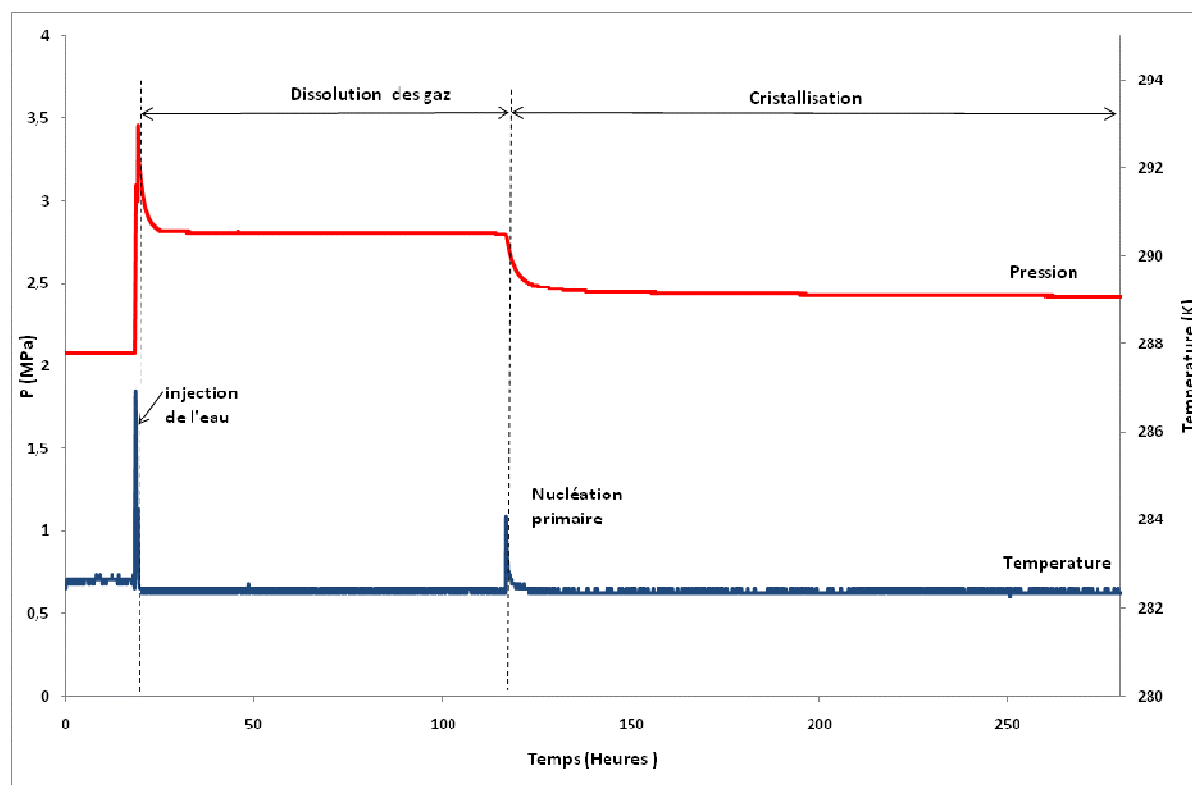


Figure II.14 Evolution de la pression et de la température pendant la formation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB

La figure II.14 présente l'évolution de la pression et de la température pendant la formation de semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB. Les pressions de charges sont de 1,5 MPa pour le CO₂ et de 0,7 MPa pour la N₂, la solution est composée de 10 ppm de Li NO₂ et 11 % massique de TBAB.

A t=0 h ; les gaz sont injectés l'un après l'autre dans un réacteur vidé à l'aide d'une pompe à vide. Ensuite (t=25 h), la solution est injectée dans le réacteur à l'aide de la pompe HPLC.

Comme pour les hydrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2$, nous observons une diminution de la pression due à la dissolution des gaz dans la solution. Au bout d'un certain temps ($t=120$ h), nous observons le pic exothermique, caractéristique du début de la cristallisation (formation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$).

Ensuite le système évolue jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique (pression et température constantes). L'étape de dissociation peut alors commencer (voir figure II.15). La procédure est la même que pour les hydrates mixtes, le système est chauffé par paliers de 1 K et à chaque palier, les valeurs de la pression et la température d'équilibre sont prélevées, la phase gaz est analysée par chromatographie gaz et la phase liquide est échantillonnée pour être analysée. Dans le cas des semi-clathrates gaz-TBAB, l'échantillon de la phase liquide prélevé est divisé en deux parties : une partie est analysée par réfractométrie, pour déterminer la concentration en TBAB, et une deuxième partie est analysée par chromatographie ionique pour déterminer la concentration en Li^+ , permettant de déterminer les concentrations des gaz par bilan matière.

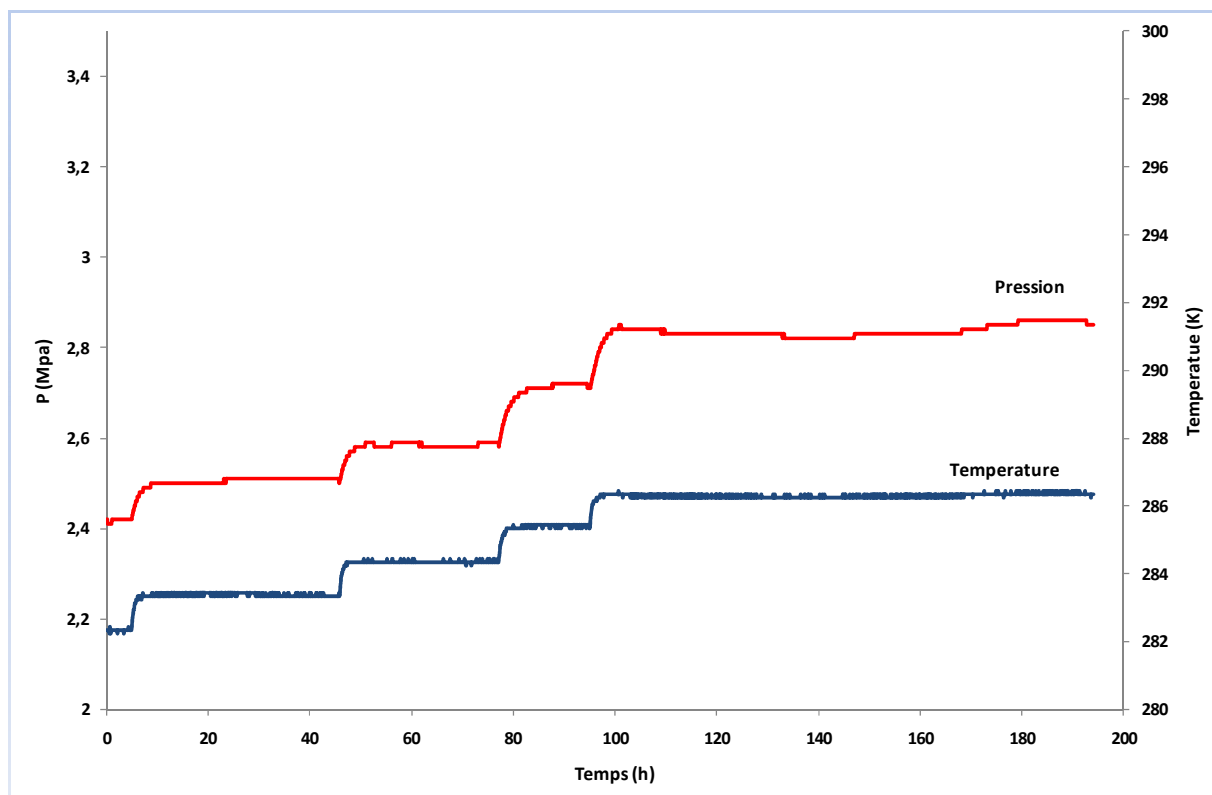


Figure II.15 Evolution de la pression et de la température pendant la dissociation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$

4 Détermination des compositions en gaz des phases existantes :

Pendant la formation des hydrates ou pendant l'étape de dissociation, le système contient les trois phases : gaz, liquide et hydrate. La quantité initiale de gaz sera distribuée entre ces trois phases coexistantes. Ainsi, à l'équilibre la quantité de gaz dans la phase hydrate pourra être déterminée par simple bilan de matière (équation II.9) :

$$n_j^0 = n_j^G + n_j^L + n_j^H \quad (\text{II.9})$$

Tel que, n_j^0 représente le nombre de moles initiale du gaz j ($j = \text{CO}_2$ ou N_2) et n_j^G , n_j^L et n_j^H sont les nombre de moles du gaz j, respectivement, dans la phase gaz, la phase liquide et la phase hydrate.

Dans cette partie, nous noterons les compositions des différentes phases comme suit :

z_j nombre de moles du gaz j dans la phase gaz.

y_j nombre de moles du gaz j dans la phase liquide.

x_j nombre de moles du gaz j dans la phase hydrate.

4.1 Détermination du nombre de mole de gaz dans la phase gaz :

Le nombre de mole de gaz dans la phase gaz peut être calculé pour n'importe quel état d'équilibre par l'équation classique des gaz (équation II.10) :

$$P.V = Z(P, T).n^G.R.T \quad (\text{II.10})$$

tel que

P la pression dans le réacteur

V le volume total de la phase gaz ($V=2,52$ l)

Z le facteur de compressibilité du mélange de gaz

n^G le nombre total de moles de gaz dans la phase gaz

Le facteur de compressibilité d'un mélange de gaz est calculé en fonction du facteur d'attraction entre les molécules des deux gaz. Ce facteur d'attraction étant nul dans le cas du mélange CO_2+N_2 . Nous pouvons exprimer le facteur de compressibilité Z du mélange de la manière suivante :

$$Z = \sum_j z_j.Z_j(P, T) \quad (\text{II.11})$$

tel que :

z_j est la fraction molaire du gaz i dans la phase gaz déterminé expérimentalement pendant la cristallisation ou à l'équilibre par chromatographie gaz

Z_j est le facteur de compressibilité du gaz i dans le mélange

Le facteur de compressibilité est déterminé à l'aide de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Le détail du calcul est présenté dans l'annexe A.

Ayant le nombre total de moles de gaz n^G à partir de l'équation II.10, et les fractions molaires de chaque gaz z_j , obtenus expérimentalement par chromatographie, nous pouvons déterminer le nombre de mole de chaque gaz n_j^G tel que :

$$n_i^G = n^G \cdot z_j \quad (\text{II.12})$$

4.2 Détermination de la compositions de la phase liquide

4.2.1 Volume de la phase liquide

Comme indiqué auparavant, la phase liquide contient du LiNO_3 , utilisé comme traceur liquide. Initialement, nous connaissons la concentration en lithium $[\text{Li}^+]_0$, et le volume liquide de la solution V_0^L . Pendant les étapes de cristallisation et de dissociation, la phase liquide est prélevée et analysée par chromatographie ionique. Nous pouvons donc déterminer le volume de la phase liquide à chaque étape par un simple bilan massique :

$$V_0^L [\text{Li}^+]_0 = V^L [\text{Li}^+] \quad (\text{II.13})$$

Nous aurons donc :

$$V^L = \frac{V_0^L [\text{Li}^+]_0}{[\text{Li}^+]} \quad (\text{II.14})$$

Tel que :

V^L est le volume de la phase liquide

$[\text{Li}^+]$ représente la concentration molaire du lithium dans la phase liquide correspondant à l'échantillon prélevé pendant la cristallisation ou la dissociation.

4.2.2 Composition en gaz de la phase liquide

Afin de déterminer le nombre de moles des gaz dans la phase liquide, nous utilisons les données de solubilité des gaz dans l'eau. Nous supposons que la solution LiNO_3 n'a pas d'influence sur la solubilité des gaz dans l'eau, du fait, que la quantité utilisée soit minime (10 ppm). Ce nombre n_j^L s'exprime de la manière suivante :

$$n_j^L = \frac{V_L \cdot \rho_{eau}}{M_{eau}} S_j \quad (\text{II.15})$$

Tel que :

V^L est le volume de la phase liquide

ρ_{eau} et M_{eau} représentent respectivement la masse volumique et la masse molaire de l'eau

S_j représente la solubilité du gaz j dans l'eau.

Cette solubilité S_j est déterminée à partir de la loi d'Henry (G. Holder et al. 1988) :

$$S_j = \frac{f(P,T)}{H \exp\left(\frac{PV^\infty}{RT}\right)} \quad (\text{II.16})$$

Tel que :

$f(P, T)$ est la fugacité du gaz (Pa) en fonction de la pression et de la température, le terme en exponentiel est le facteur correctif de Poynting, dans lequel le volume V^∞ représente le volume à dilution infinie.

$V^\infty = 32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (valeur moyenne proposée par Holder (G. D. Holder et al. 1980) et H (Pa) représente la constante d'Henry à la pression de saturation du solvant pur, c.-à-d., à une dilution infinie des composés gazeux. Cette constante est déterminée en fonction de la température grâce à la corrélation suivante (G. D. Holder et al. 1980) :

$$H = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (\text{II.17})$$

A et B sont des constantes données dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 Paramètres de calcul de la constante d'Henry avec la corrélation de Holder (G. D. Holder et al. 1980)

Gaz	A	B
CO ₂	142831146	-2050,32
N ₂	17,934347	-1933,381

4.3 Composition de la phase hydrate

Après la détermination des quantités de gaz dans la phase gaz n_j^G , et la phase liquide n_j^L , avec les procédures décrites précédemment, le nombre de moles de gaz dans la phase hydrates n_j^H peut être déterminé grâce au bilan de à l'équation II.9 :

$$n_j^H = n_j^0 - n_j^G - n_j^L \quad (\text{II.18})$$

Avec ces données, il sera possible de déterminer les fractions molaires des différents gaz dans la phase hydrates avec une précision de 0.06 (voir annexe de l'article (J.-M. Herri et al. 2011)).

CHAPITRE III

Résultats Expérimentaux

Chapitre III

Résultats Expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à partir des expériences réalisées dans cette étude. Ces résultats concernent principalement la thermodynamique des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ainsi que la thermodynamique des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$. Nous avons déterminé les conditions d'équilibre thermodynamique de ces hydrates, tel que la pression, la température et les compositions des différentes phases présentes (gaz, hydrate et liquide).

Nous avons, également, déterminé l'effet de la présence du TBAB sur les conditions de formation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$.

Dans le but de modéliser la cinétique de formation des hydrates, nous avons suivi la consommation du CO_2 dans la phase gaz, pendant l'étape de cristallisation.

1 Thermodynamique des hydrates de gaz mixtes CO₂-N₂

L'étude de la thermodynamique des hydrates de gaz, nécessite la connaissance des données d'équilibre tel que : la pression, la température et les compositions des différentes phases présentes. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences de formation d'hydrates mixtes CO₂-N₂ avec différentes conditions initiales (pression, température et composition de la phase gaz).

Une expérience de cristallisation d'hydrates mixtes, se compose de trois étapes essentielles, qui sont l'étape de solubilisation des gaz, l'étape de formation des hydrates et l'étape de dissociation. La formation des hydrates est caractérisée pas une augmentation de la température (phénomène exothermique).

Les deux premières étapes sont illustrées dans la Figure II.12 du chapitre II pour une composition initiale égale à 26% de CO₂.

Le Tableau III.1 présente les conditions initiales (pression totale, température et composition) pour les expériences de formation des hydrates de gaz mixte CO₂-N₂ dans l'eau.

Tableau III.1 Conditions initiales de formation de l'hydrate de gaz mixte CO₂-N₂

Expériences	P ₀ (MPa)	T _g ⁰ (K)	%CO ₂
1	4.9	278,0	25,7
2	4.8	280,1	36,0
3	5.4	280,3	35,8
4	5,0	278,6	67,2

Pour chaque expérience, nous avons réalisé une dissociation de la phase hydrate par chauffage du système par pallier de température de 1 Kelvin. Chaque pallier, représente un point d'équilibre, traduit par une pression d'équilibre, une température d'équilibre et la composition des phases présentes à l'équilibre. Cette étape est illustrée sur la Figure II.13 du chapitre II.

La composition des phases à l'équilibre permet de connaître la sélectivité des hydrates par rapport au CO₂ et donc la capacité de stockage. Ceci représente une information très importante pour l'étude du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz.

La détermination de ces compositions passe par l'échantillonnage de la phase gaz et de la phase liquide. A partir d'un bilan matière, nous obtenons les compositions des trois phases présentes (gaz, liquide et hydrate). La procédure de détermination de ces compositions est détaillée dans le chapitre précédent section II.4.

Le Tableau III.2 présente les données d'équilibre (pression, température et composition de la phase hydrate) des hydrates mixtes de CO₂-N₂, ainsi que le nombre d'hydratation calculé à chaque étape (rapport du nombre de mole d'eau sur le nombre de mole de gaz piégé).

Tableau III.2 Données d'équilibre thermodynamique de l'hydrate mixte CO₂-N₂

Expériences	P _{eq} (MPa)	T _{eq} (K)	Phase gaz		Phase hydrate		Nombre d'hydratation
			z(CO ₂)	z(N ₂)	z(CO ₂)	z(N ₂)	
1	6,10	273,4	0,16	0,84	0,66	0,34	6,1
	6,20	274,5	0,16	0,84	0,66	0,34	4,9
	6,40	275,4	0,19	0,82	0,66	0,34	5,5
	6,60	276,5	0,20	0,80	0,58	0,42	8,3
2	5,90	273,9	0,25	0,75	0,75	0,25	17,9
	5,90	274,7	0,26	0,75	0,73	0,27	18,1
	5,90	276	0,26	0,74	0,70	0,30	19,0
	6,00	276,9	0,27	0,74	0,70	0,30	18,1
	6,30	277,8	0,29	0,71	0,67	0,33	26,1
	6,40	278,1	0,30	0,71	0,69	0,31	31,5
	6,40	278,4	0,30	0,71	0,72	0,29	33,0
	6,50	278,6	0,30	0,70	0,70	0,31	37,1
3	6,10	275,4	0,20	0,80	0,67	0,33	5,0
	6,20	276	0,22	0,78	0,65	0,35	4,9
4	5,30	280,1	0,56	0,44	0,85	0,16	8,3
	5,60	281,1	0,59	0,42	0,82	0,18	8,3
	6,90	281,9	0,62	0,38	0,57	0,43	11,2

Dans les trois premières expériences réalisées, nous avons formé des hydrates de gaz à partir de mélanges où la quantité de CO₂ est moins importante que celle du N₂ (entre 25,7 et 36 % de CO₂). Après formation de l'hydrate, la quantité de CO₂ dans la phase hydrate est plus importante que celle du N₂. Cet enrichissement de l'hydrate en CO₂ est la propriété recherchée pour une application au captage du CO₂ par cristallisation d'hydrate de gaz.

La Figure III.1 illustre bien l'enrichissement de la phase hydrate en CO₂. Sur cette figure nous représentons l'enveloppe de phase pression-composition en CO₂ à une température de 276 K, obtenue théoriquement à l'aide d'un logiciel de simulation développé par notre équipe appelé «GasHyDyn» et les points d'équilibre expérimentaux du Tableau III.2 pour une température de 276 K.

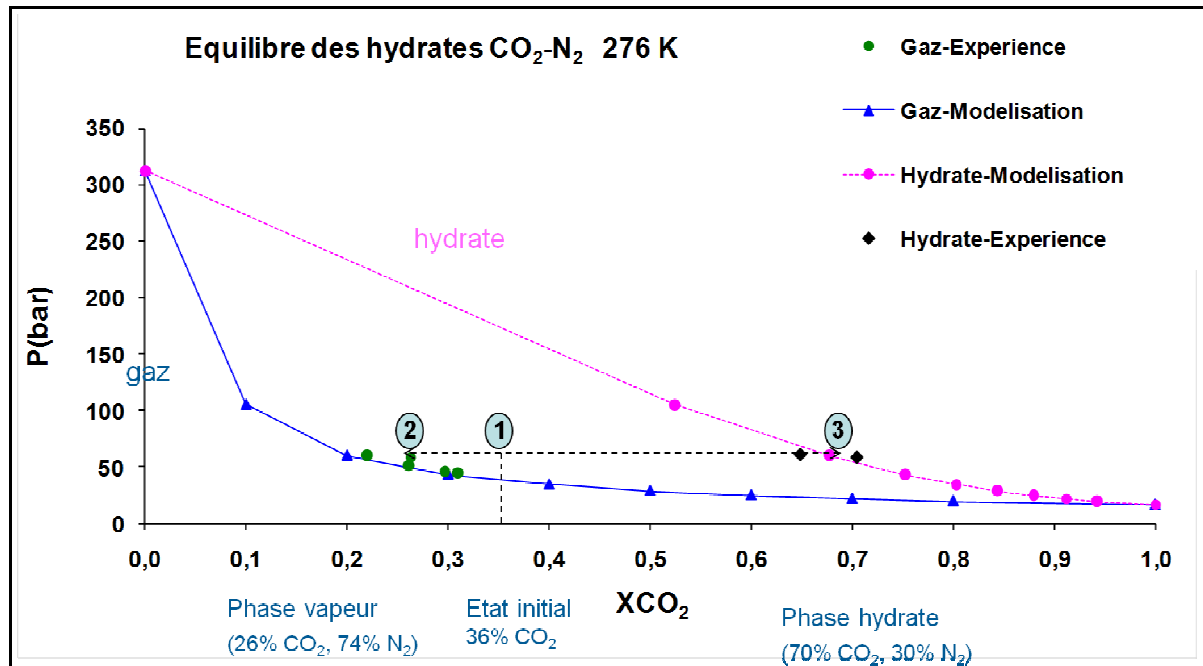


Figure III.1 Enveloppe de phase théorique et points expérimentaux pour l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$

A partir de la Figure III.2 et du Tableau III.2 nous pouvons constater que les nombres d'hydratation des expériences 1 et 2 sont autour de 5, ce nombre est proche du nombre d'hydratation théorique donnée par Sloan (Sloan 1998) pour la structure SI (Nombre d'hydratation idéale (SI) = $46/8=5,75$). Cependant pour les autres expériences nous pouvons nous questionner sur la précision de notre technique et si elle est suffisante (dosage du Lithium).

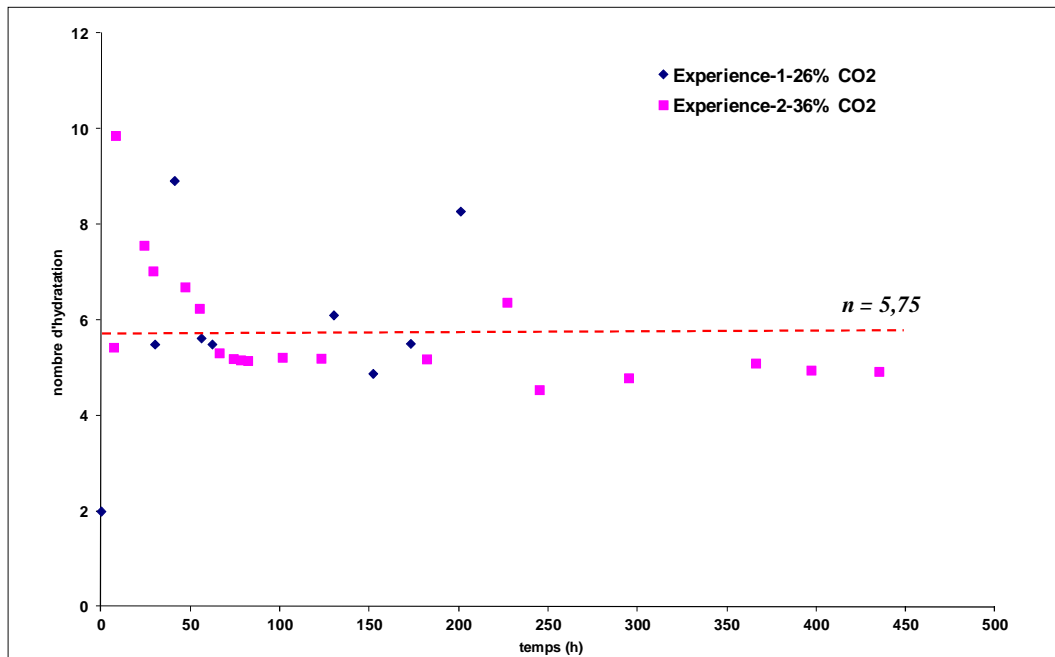


Figure III.2 Evolution du nombre d'hydratation en fonction du temps pour les expériences 1 et 2

A partir de la figure III.2, nous pouvons supposer, que dans le cas de ces deux expériences, nous avons formé un hydrate de structure SI dans lequel quasiment toutes les cavités sont occupées.

Pour les autres points d'équilibre (Tableau III.2), nous remarquons des nombres d'hydratations assez élevés (entre 17,9 et 37,1). On peut avancer une explication liée à un faible taux d'occupation, mais cette explication est improbable. Il faut plutôt constater que notre procédure de calcul du nombre d'hydratation se heurte à un problème de mesure, et il faut mettre en cause la mesure du Lithium. Or, cette technique de chromatographie ionique est normalement très précise. Il y a eu donc un problème que l'on peut qualifier de majeur. Ce problème a été observé par d'autres utilisateurs, et il s'est avéré ensuite que le détecteur de l'appareillage de chromatographie ionique était gravement perturbé. Ce problème est dommageable pour nos expériences, très coûteuses en temps, et qui n'ont pu être reproduites. Cependant, le calcul de la sélectivité n'en est pas affecté sensiblement, car au premier ordre, il s'agit d'un bilan matière sur la phase gaz uniquement.

Les résultats d'équilibre thermodynamique présentés dans cette partie ont donc quand même permis l'ajustement des paramètres du modèle thermodynamique qui sera développé dans le chapitre suivant.

2 Thermodynamique des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude expérimentale sur la thermodynamique des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB. Le TBAB est connu pour être un excellent promoteur thermodynamique. Il permet de former des hydrates à des conditions très modérées et même à pression atmosphérique. Une revue bibliographique plus détaillée sur le TBAB et les semi-clathrates de TBAB et gaz-TBAB est présentée dans le chapitre I.

Les expériences ont été réalisées pour deux concentrations massiques initiales en TBAB (Tableau III.3), dans la phase liquide, (11,20% et 21,84% massique) et deux compositions initiales de CO₂ (66,51% et 31,74% molaire) (Figure II.14).

Tableau III.3 Conditions initiales de formation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB

Expériences	P ₀ (MPa)	T _g ⁰ (K)	%CO ₂	% TBAB
1	3.9	278,0	31.7	21%
2	2.2	283.0	66.5	11%

Afin de déterminer les points d'équilibre thermodynamique, suite à la formation nous avons réalisé une dissociation des hydrates formés, en chauffant le système par paliers de 1 K. A chaque étape, la phase gaz et la phase liquide sont analysées pour déterminer les compositions en gaz et la composition en TBAB dans la phase liquide (Figure II.15). Le protocole opératoire suivi est détaillé dans le chapitre II « Matériel et Méthodes ».

Le Tableau III.4 présente les données d'équilibre de dissociation des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB, le nombre d'hydratation par rapport au TBAB (le rapport de moles d'eau par mole TBAB), le nombre d'hydratation par rapport au gaz (le rapport de moles d'eau par mole de gaz encapsulés) et la capacité de stockage de l'hydrate (le rapport des moles de gaz encapsulés par mole de TBAB).

Tableau III. 4 Données d'équilibre de dissociation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$

$\%_{\text{mass}}$ TBA B (initiale)	P_{eq} (MPa)	T_{eq} (K)	$\%_{\text{mass}}$ TBAB (à l'équilibre)	$z(\text{CO}_2)$) gaz	$y(\text{CO}_2)$) liquide	$x(\text{CO}_2)$ hydrat e	n_{eau} / n_{TBA} B	n_{eau} / n_{gaz}	n_{gaz} / n_{TBA} B
11,2	2,5	283,4	7,3	43,1	24,3	98,9	45,0	8,1	5,6
	2,6	284,4	7,9	45,6	24,9	98,4	44,7	7,3	6,1
	2,7	285,5	9,1	50,0	25,9	95,5	44,8	5,4	8,3
21,8	4,9	283,9	17,5	23,9	55,6	79,4	50,3	28,2	1,8
	5,0	287,5	18,3	24,5	58,1	76,4	46,6	21,6	2,2
	5,2	288,6	18,9	25,4	59,6	90,9	36,8	20,1	1,8

A partir des résultats du tableau III.4, nous pouvons observer plusieurs choses intéressantes:

- Pour tous les points d'équilibre, nous observons que la quantité de CO_2 dans la phase hydrate est plus élevée par rapport à celle dans la phase gaz. Par conséquent, la phase hydrate est enrichie en CO_2 . Cela peut suggérer la possibilité de la séparation du CO_2 par cristallisation d'hydrate de gaz dans des conditions de pression et température moins contraignantes (comparées aux conditions d'un hydrate pur) en utilisant le TBAB comme promoteur thermodynamique.
- Le nombre d'hydratation par rapport aux moles de gaz varie entre 5 et 28. La Figure III.3, illustre la variation de ce rapport en fonction de la concentration de TBAB à l'équilibre. Le nombre d'hydratation par rapport aux moles de gaz devient plus important avec l'augmentation de la concentration en TBAB dans la solution (3 à 4 fois plus important). Cela est probablement dû en partie par l'occupation de certaines cavités par le TBAB.

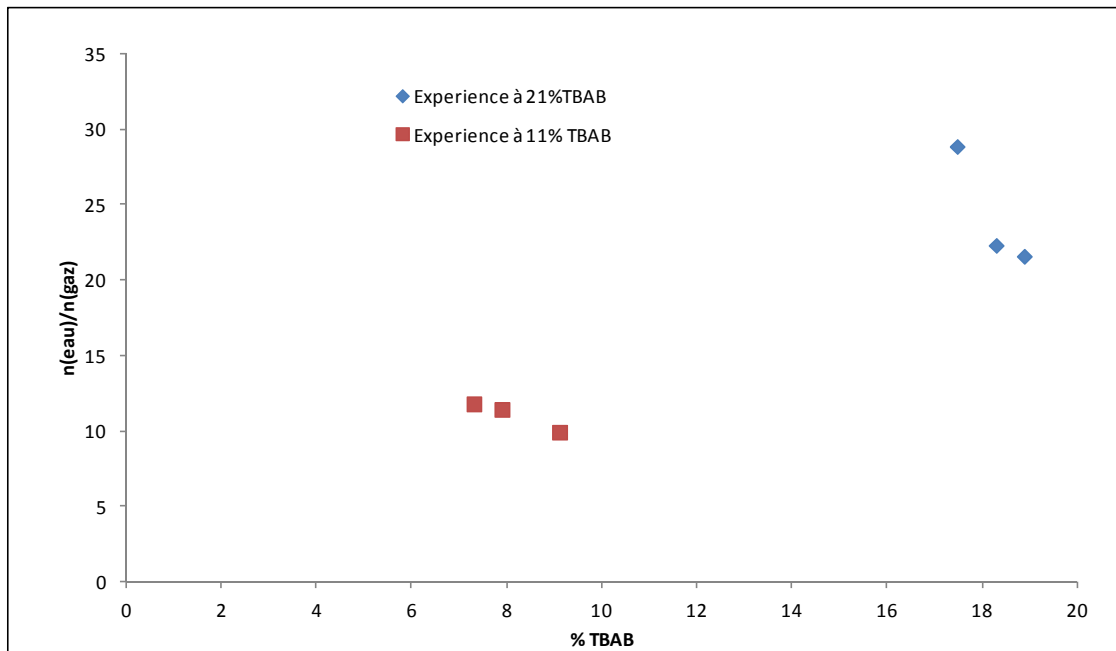


Figure III.3 Variation du nombre d'hydratation par rapport au gaz en fonction de la concentration de TBAB

- Dans le cas du semi clathrates cristallisé à partir de 11,2% massique de TBAB, le nombre d'hydratation par rapport au TBAB, a une valeur constante pendant l'étape de dissociation (autour de 45). Ce nombre d'hydratation diffère de la valeur du nombre d'hydratation des semi-clathrates de TBAB (38) proposée par Shimada dans son étude (W. Shimada et al. 2005) (voir Figure III.4).

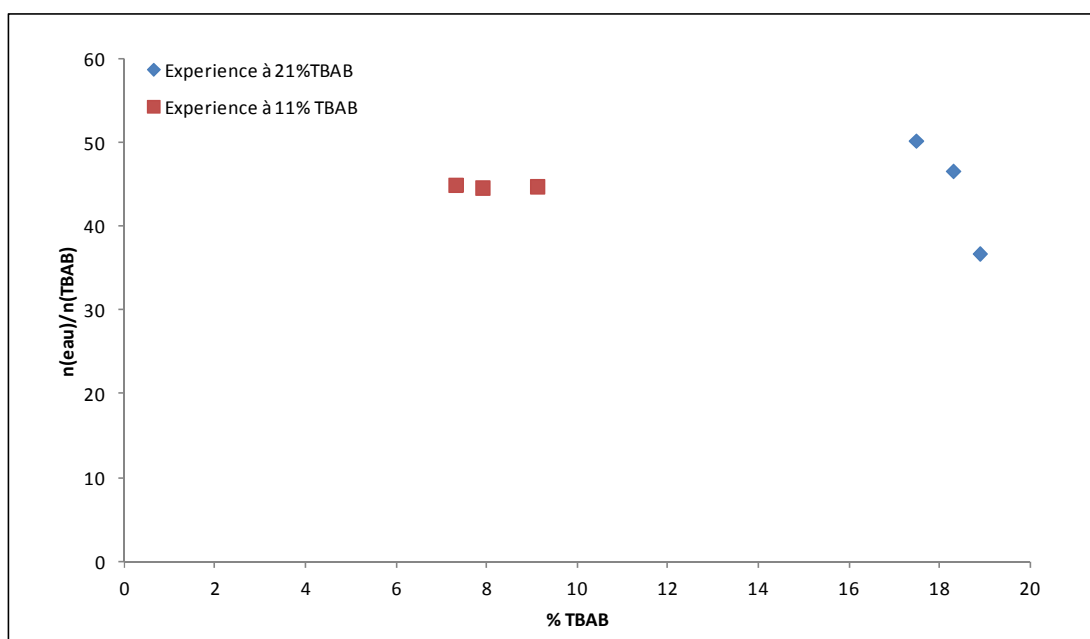


Figure III.4 Evolution du nombre d'hydratation par rapport au TBAB en fonction de la concentration du TBAB

- Dans le cas des semi-clathrates cristallisés à partir de 22,8% massique de TBAB, nous avons relevé trois différentes valeurs du nombre d'hydratation par rapport au TBAB. Deux valeurs (47 et 50) proches du nombre d'hydratation identifié pour la concentration de 11,2%. La troisième valeur qui est de 37, est plutôt proche de la valeur donnée par Shimada pour le semi-clathrates de TBAB (38) de type B.

2.1 Effet du TBAB sur la température et la pression de formation des semi-clathrates de CO₂-N₂-TBAB

A partir des expériences réalisées, nous avons obtenu différents points d'équilibre pour les semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB (pression, température, composition des phases gaz, liquide et hydrate).

Afin de voir l'effet de la présence du TBAB sur la thermodynamique des hydrates de gaz, nous avons calculé la pression d'équilibre de l'hydrate mixte CO₂-N₂, en utilisant le logiciel GasHyDyn, qui permet de prédire les pressions les températures et les compositions des différentes phases présentes à l'équilibre.

Le Tableau III.5 présente les pressions d'équilibre des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB obtenues expérimentalement et les pressions d'équilibre calculées pour un hydrate mixte CO₂-N₂, ainsi que les rapports entre ces deux pressions d'équilibre.

Tableau III.5 Pressions d'équilibre des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB et de l'hydrate mixte CO₂-N₂

$P_{eq}/P_{eq-TBAB}$	P_{eq} (MPa) calculée	T_{eq} (K) expérimentale	$P_{eq-TBAB}$ (MPa) expérimentale	% TBAB _{eq} (massique)
5,4	13,6	283,4	2,5	7,3
7,2	18,6	284,4	2,6	7,9
7,6	20,8	285,5	2,7	9,1
5,0	24,8	283,9	4,9	17,5
9,7	48,4	287,5	5,0	18,3
11,0	57,2	288,6	5,2	18,9

D'après les résultats du tableau, nous pouvons voir qu'en présence de TBAB, les pressions d'équilibre des semi-clathrates CO₂-N₂-TBAB sont considérablement réduites (d'un rapport allant de 5 à 11).

Nous pouvons aussi remarquer que pour une même composition en CO_2 (autour de 66%), la présence du TBAB augmente la température d'équilibre (T_{eq} sans TBAB= 280 K et T_{eq} avec TBAB =288 K).

2.2 Effet du TBAB sur la sélectivité et la capacité de stockage des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB

L'étude des conditions de dissociation des hydrates, nécessite la connaissance de la composition des différentes phases présentes à l'équilibre. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, la composition de la phase gaz (z_{CO_2} et z_{N_2}) est mesurée par chromatographie gazeuse, et celles de la phase liquide (y_{CO_2} et y_{N_2}) et de la phase d'hydrate (x_{CO_2} et x_{N_2}), sont déterminées à partir d'un bilan matière. En ce qui concerne le TBAB, la concentration est déterminée en mesurant l'indice de réfraction de la phase liquide à l'équilibre (Chapitre II).

Pour une meilleure compréhension de l'effet du TBAB sur la cristallisation des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB et de la sélectivité de la séparation, nous avons comparé les compositions expérimentales des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB dans la phase hydrate à l'équilibre ($\%(\text{CO}_2)_{\text{eq-TBAB}}$, $\%(\text{N}_2)_{\text{eq-TBAB}}$) et les compositions à l'équilibre calculées par GasHyDyn, dans la phase hydrate, de l'hydrate de gaz mixte CO_2 - N_2 (Tableau III.6).

Tableau III.6 Comparaison de la composition de la phase hydrate théorique et expérimentale des semi-clathrates CO_2 - N_2 -TBAB

%massique TBAB initiale	phase hydrate CO_2 - N_2 TBAB semi- clathrates		phase hydrate hydrate mixte CO_2 - N_2	
	$\%(\text{CO}_2)_{\text{eq-TBAB}}$	$\%(\text{N}_2)_{\text{eq-TBAB}}$	$\%(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$	$\%(\text{N}_2)_{\text{eq}}$
	TBAB	TBAB		
11,2	98,9	1,1	73,0	27,0
	98,4	1,6	71,8	28,2
	95,5	4,5	71,3	28,7
21,8	79,4	20,6	53,5	46,5
	76,4	23,6	47,9	52,1
	90,9	9,1	47,6	52,4

A partir de la comparaison du Tableau III.6, nous pouvons voir que la quantité de CO_2 , dans la phase hydrate, est plus élevée dans le cas des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$. Nous pouvons donc dire que la sélectivité de la phase hydrate en ce qui concerne le CO_2 est améliorée en présence de TBAB.

La capacité de stockage des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ se traduit par le rapport du nombre de moles de gaz dans la phase hydrate et le nombre de mole de TBAB dans la phase liquide, à l'équilibre. Nous avons tracé la variation de la capacité de stockage à l'équilibre en fonction de la concentration en TBAB (Figure III.5).

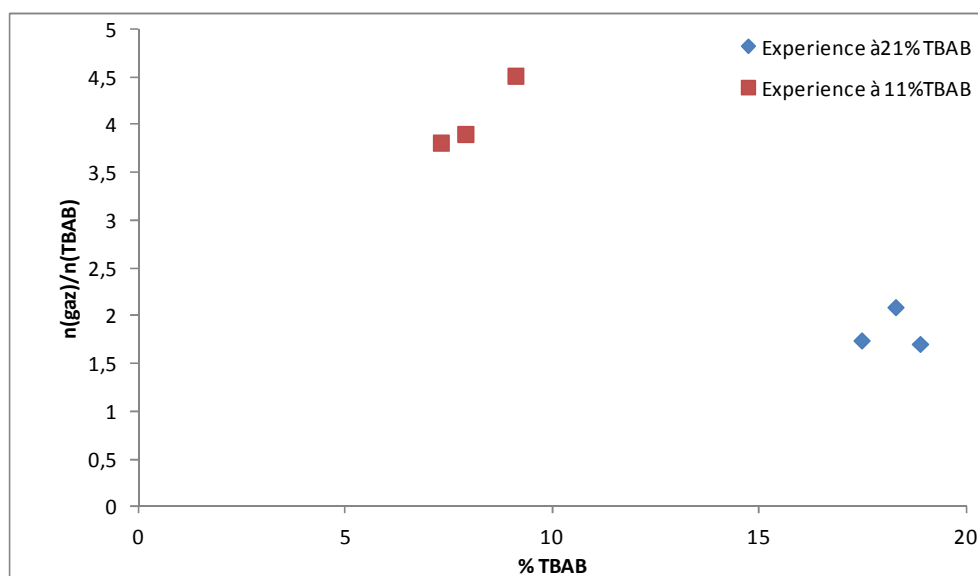


Figure III.5 Evolution de la capacité de stockage du semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ en fonction de la concentration en TBAB

A partir de la figure III.5, nous pouvons observer que la capacité de stockage passe d'une valeur d'environ 4 pour une concentration initiale en TBAB de 11%, à une valeur d'environ 2 pour une concentration initiale de 21% en TBAB. Il est donc clair que la capacité de stockage en CO_2 est considérablement réduite avec l'augmentation de la concentration en TBAB. Ceci est due à l'occupation de certaines cages par la molécule de TBAB, comme expliqué dans le chapitre I.

3 Cinétique des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Dans le but d'étudier la cinétique de formation des hydrates de gaz, qui permet de déterminer la vitesse relative de captage du CO_2 , il est nécessaire de faire une analyse de la composition de la phase gaz pendant la formation de l'hydrate de gaz. Plusieurs expériences ont été réalisées avec des compositions initiales en CO_2 allant de 25% à 67% et respectivement avec des pressions totales de charge autour de 5MPa. Dans cette partie nous présentons l'évolution

de la consommation du CO_2 en fonction du temps durant la formation de l'hydrate de gaz mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

Les figures III.6 (de *a* à *e*) montrent l'évolution de la consommation du CO_2 et du N_2 pendant la formation des hydrates. Il est important de préciser que le temps $t=0$ h correspond au mélange initial de gaz (sans solution liquide) dans le réacteur. Les graphiques ci-dessous montrent donc une évolution de moles de gaz consommées incluant les deux étapes de solubilisation et de consommation des gaz par cristallisation d'hydrates.

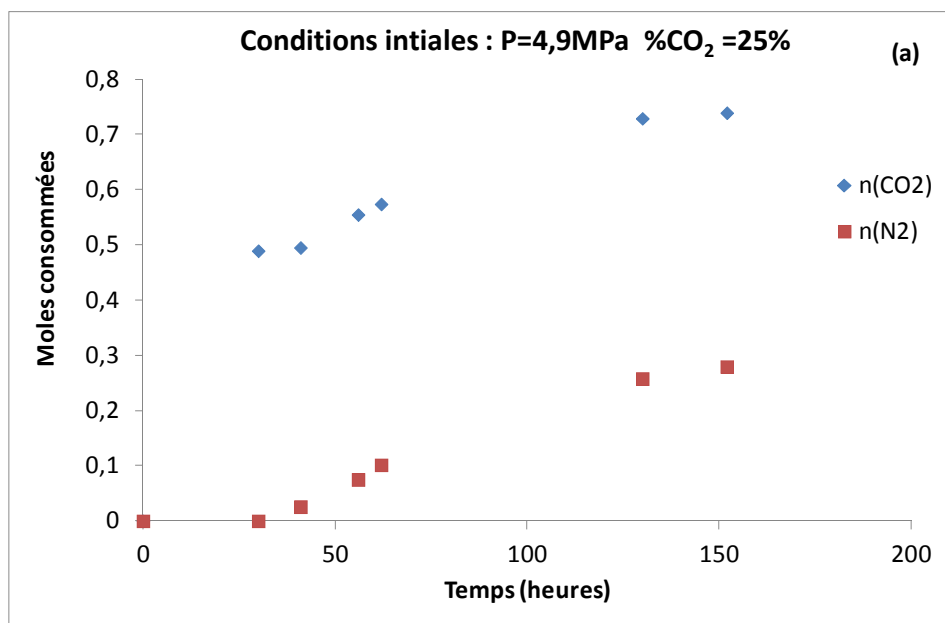


Figure III.6(a) Consommation du CO_2 pendant la cristallisation : $P=4,9\text{MPa}$ $\% \text{CO}_2 = 25\%$

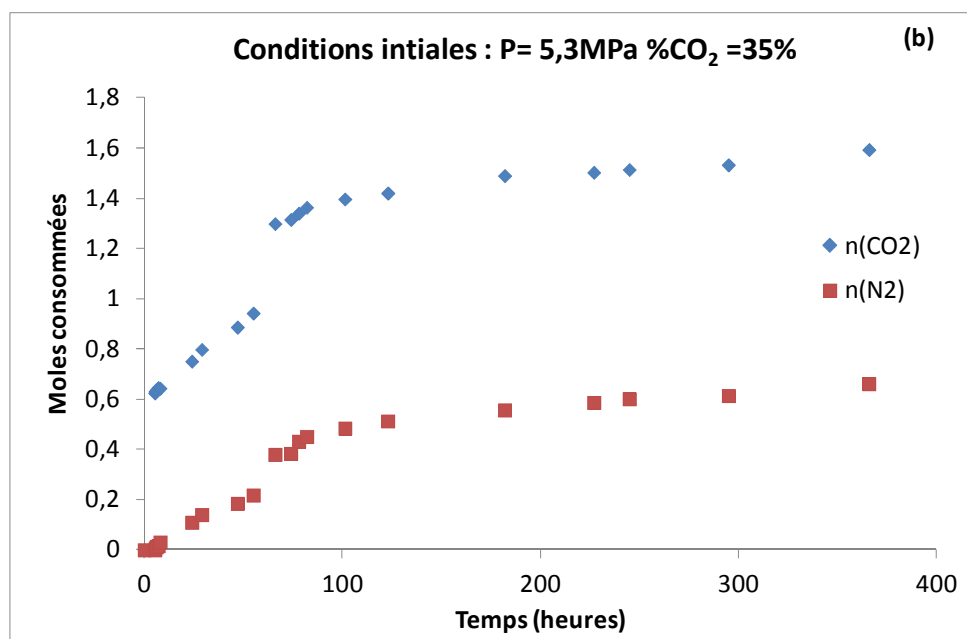


Figure III.6 (b) Consommation du CO_2 pendant la cristallisation $P= 5,3\text{MPa}$ $\% \text{CO}_2 = 35\%$

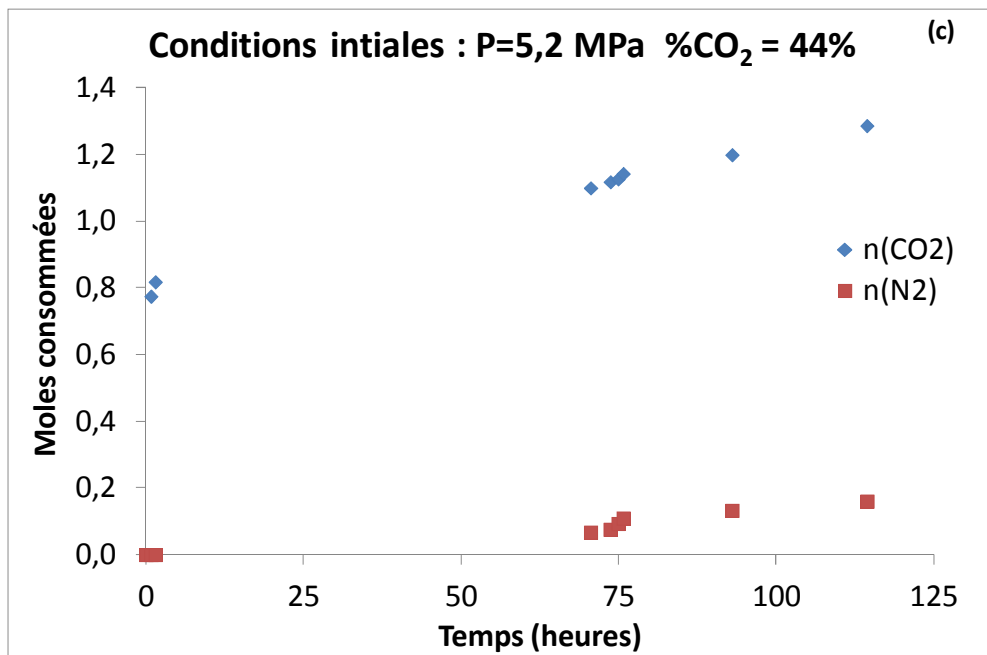


Figure III.6 (c) Consommation du CO_2 pendant la cristallisation $P=5,2 \text{ MPa}$ $\%CO_2 = 44\%$

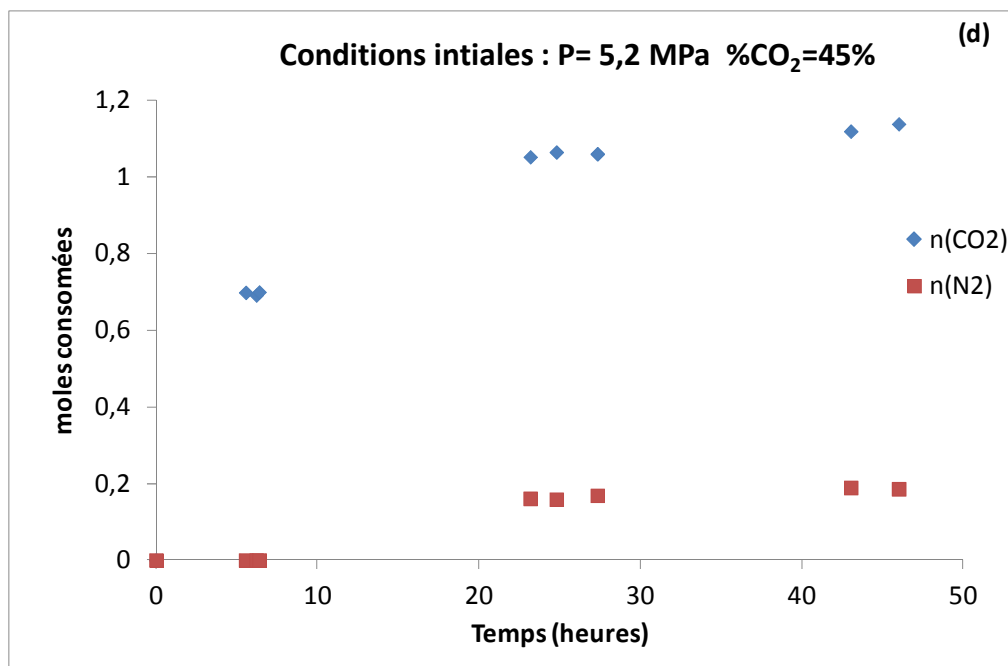


Figure III.6 (d) Consommation du CO_2 pendant la cristallisation $P= 5,2 \text{ MPa}$ $\%CO_2=45\%$

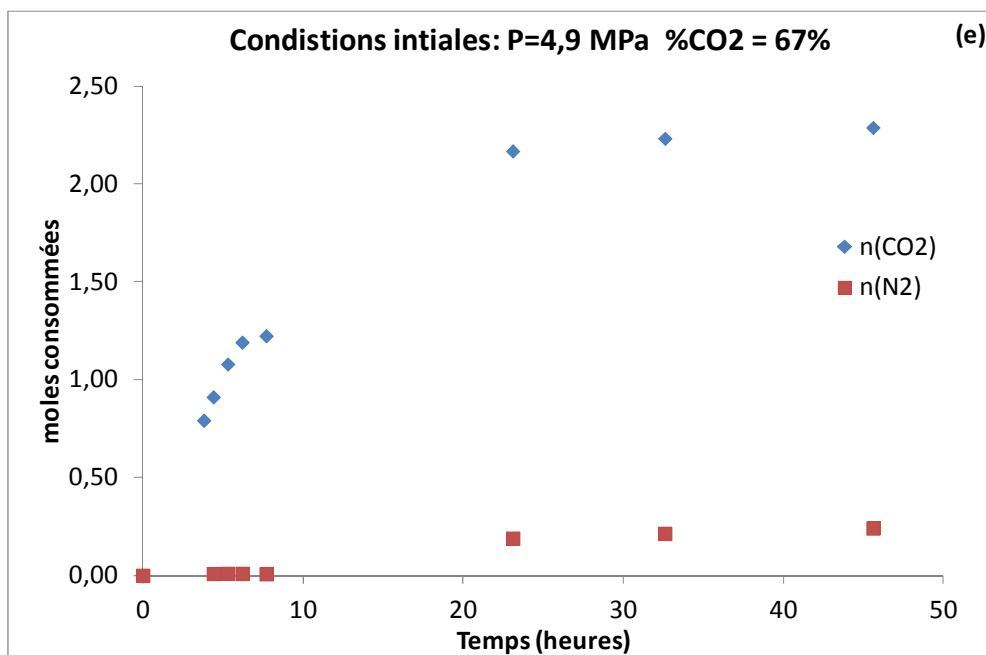


Figure III.6(e) Consommation du CO₂ pendant la cristallisation P=4,9 MPa %CO₂ = 67%

A partir de ces figures, nous pouvons voir que la cristallisation des hydrates est un processus relativement lent et assez aléatoire. En effet, pour, quasiment, les mêmes conditions initiales (Figures III.6 (c) et III.6 (d)), la cristallisation peut durer entre 50 et 125 heures.

Globalement, le CO₂ est consommé en plus grande quantité en début du processus (les premières heures). La consommation de N₂ survient beaucoup plus tard et en plus faible quantité. Ceci peut être dû au fait que le CO₂ est beaucoup plus soluble dans l'eau.

Après l'étape de solubilisation et le début de la formation des hydrates), on remarque que la vitesse de consommation du CO₂ devient moins rapide. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que pour le CO₂ la concentration dans le liquide au début de la cristallisation est très proche de sa concentration d'équilibre et par conséquent la force motrice de consommation devient faible, soit par le fait que les processus de cristallisation sont très lents pour le CO₂ et auquel cas la concentration en début de cristallisation est assez éloignée de la concentration d'équilibre mais la force motrice de consommation depuis la phase gaz reste quand même faible.

Ces expériences ont été réalisées dans le but de construire une base de données pour modéliser la cinétique de formation des hydrates de gaz. Faute de temps, nous n'avons pas pu réaliser cette modélisation.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats d'équilibre thermodynamique, obtenus à partir d'expériences de formation et de dissociation d'hydrates mixtes de $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Les résultats obtenus montrent un enrichissement de l'hydrate en CO_2 et donc une très bonne sélectivité par rapport au CO_2 , ce qui est très prometteur pour le procédé de captage du CO_2 par cristallisation d'hydrate de gaz.

Ces résultats ont permis l'ajustement des paramètres du modèle thermodynamique qui sera développé dans le chapitre IV.

Nous avons, également, présenté les résultats thermodynamiques de formation et de dissociation des semi-clathrates $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$. Les résultats obtenus, montrent que la présence du TBAB diminue la pression d'équilibre par un facteur allant de 5,4 à 11,0, dans le cadre de nos expériences.

Nous avons, aussi, constaté qu'en présence du TBAB la phase hydrate est enrichie en CO_2 et la sélectivité par rapport au CO_2 est améliorée.

Il serait intéressant de réaliser plus d'expériences sur les semi-clathrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$, avec différentes concentrations de TBAB, pour pouvoir tirer des conclusions quand à l'effet du TBAB sur le nombre d'hydratation et la capacité de stockage des ces semi-clathrates.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons présenté une étude préliminaire sur la cinétique de formation des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$, en particulier sur l'évolution du nombre de moles de CO_2 (et N_2) consommées au cours du temps tout au long du processus de cristallisation. Il est néanmoins important de poursuivre cette étude de cinétique de cristallisation et d'alimenter la base de données avec de nouveaux résultats expérimentaux afin de pouvoir prétendre à la modélisation de la cinétique de cristallisation des hydrates de gaz.

CHAPITRE IV

Modélisation Thermodynamique des hydrates

Chapitre IV

Modélisation Thermodynamique des hydrates

Dans ce chapitre, premièrement une revue bibliographique de la modélisation des équilibres thermodynamiques des hydrates est proposée. Nous présentons, dans un premier lieu, le modèle thermodynamique de van der Waals et Platteeuw, qui représente la base de cette modélisation, ainsi que les modifications apportées à ce modèle par les différents auteurs.

Dans un second lieu, nous présenterons la procédure suivie pour ajuster les paramètres du modèle (paramètres macroscopiques internes et paramètres de Kihara) en se basant sur nos résultats expérimentaux. Par la suite, le jeu de paramètres retenu, est validé avec des données expérimentales issues de la littérature.

1 Modélisation thermodynamique des hydrates

Les conditions thermodynamiques de stabilité des clathrates hydrates dépendent fortement de la taille et de la forme des molécules hottes. Chaque molécule doit être suffisamment petite pour pouvoir s'intégrer dans les cavités mais assez grande pour assurer la stabilité de la structure. Les études cristallographiques des structures des hydrates (Pauling & Marsh 1952) ont initié le développement de la thermodynamique statistique pour décrire la phase hydrate.

van der Waals (J. H. van der Waals 1956) a d'abord traité les clathrates non aqueux de gaz purs qui ne présentent qu'un seul type de cavité et un seul type de molécule piégée. Par la suite, cette théorie a été étendue aux clathrates hydrates (Platteeuw & J. H. van der Waals 1958).

Ce modèle constitue la base de toutes les méthodes de prédiction des équilibres des hydrates de gaz. Il est basé sur des considérations de thermodynamique statistique. Par la suite, il a été modifié et corrigé par plusieurs auteurs.

1.1 Description du modèle thermodynamique de van der Waals et Platteeuw

Pour décrire la thermodynamique des hydrates, le modèle de van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959) se base à la fois sur la thermodynamique classique et statistique.

En effet, la thermodynamique statistique, permet de décrire la phase solide (hydrate). Dans leur étude, ils considèrent une structure cristalline constituée de cavités formées par des molécules qui, dans notre cas, sont des molécules d'eau. Ces molécules se présentent sous deux formes : une forme stable, qui peut, sous certaines conditions, être cristalline (H) ou bien liquide (L), et une deuxième forme métastable (β). La forme métastable (β) est la structure formée par le réseau d'eau seulement, c'est-à-dire sans les molécules de gaz qui stabilisent l'ensemble. Cette structure contient des cavités de type i, pouvant contenir potentiellement des molécules de type j (gaz dans notre cas). Le nombre de cavités de type i est noté v_i (pour les hydrates de gaz de structure I : $v_1=1/23$ et $v_2=3/23$ et pour la structure II : $v_1=2/17$ et $v_2=1/17$).

Lorsque les cavités de la structure métastable sont occupées par des molécules hottes, la structure peut se stabiliser. Pour modéliser cette stabilisation, quatre hypothèses fondamentales ont été émises :

- La contribution des molécules d'eau à l'énergie libre est indépendante de l'occupation des cavités. Cette hypothèse implique que les molécules de gaz ne déforment pas les cavités.
- La molécule de gaz est piégée dans la cavité, et chaque cavité ne peut contenir qu'une seule molécule de gaz.
- Les interactions entre les molécules de gaz sont négligeables. Les molécules de gaz interagissent avec les molécules d'eau les plus proches. L'énergie de chaque molécule engagée est indépendante du nombre et du type des autres molécules engagées.
- Les interactions entre une molécule de gaz et une molécule d'eau peuvent être décrites, par paire, par une fonction de potentiel et les cavités sont considérées parfaitement sphériques.

À partir de ces hypothèses, la thermodynamique statistique permet de décrire les grandeurs microscopiques du système et de les relier aux grandeurs macroscopiques, telles que la température, le volume ou le potentiel chimique.

Dans le cas des clathrates hydrates, l'équilibre thermodynamique peut être décrit par une égalité des potentiels chimiques de l'eau, dans la phase liquide μ_w^L et dans la phase hydrate μ_w^H . L'astuce du modèle est de décrire l'équilibre non pas à partir d'une égalité directe entre les potentiels chimiques dans les deux phases, mais en introduisant un état de référence. Cet état de référence correspond à la phase hypothétique β , définie précédemment, et qui correspond à des cavités vides. L'équilibre thermodynamique s'écrit alors ;

$$\Delta\mu_w^{L-\beta} = \Delta\mu_w^{H-\beta} \quad (\text{IV.1})$$

Tel que :

$\Delta\mu_w^{L-\beta}$ et $\Delta\mu_w^{H-\beta}$ représentent respectivement, les différences entre les potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide ou la phase hydrate et le potentiel chimique de l'eau dans la phase hypothétique β .

L'originalité de cette modélisation est de pouvoir calculer $\Delta\mu_w^{H-\beta}$ à partir d'une approche de thermodynamique statistique par la relation suivante :

$$\Delta\mu_w^{H-\beta} = R.T \sum_i \nu_i \ln(1 - \sum_j \theta_j^i) \quad (\text{IV.2})$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31439 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvin, v_i le nombre de cavités de type i par mole d'eau, θ_j^i le taux d'occupation des cavités de type i par la molécule de gaz j ($\theta_j^i \in [0,1]$).

La modélisation de l'équilibre devient alors un enjeu de modélisation de l'occupation des cavités.

1.1.1 Détermination du taux d'occupation

Le taux d'occupation θ_j^i est déterminé à partir d'un modèle basé sur une analogie entre l'adsorption d'une molécule de gaz dans la structure de l'hydrate à trois dimensions et l'adsorption de Langmuir à deux dimensions. L'analogie est évidente lorsqu'on remplace les termes « adsorption ou désorption » par « enclathration ou declathration », le terme « sites » par « cavités » et le terme « surface » par « maille élémentaire » (Sloan 1998).

La théorie d'adoption de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption des molécules de gaz se fait à la surface.
- L'énergie d'adsorption est indépendante de la présence d'autres molécules adsorbées.
- La quantité maximum de l'adsorption correspond à une molécule par site.

Cette analogie permet de définir une constante de Langmuir directement liée aux taux d'occupation des cavités:

$$\theta_j^i = \frac{C_j^i \cdot f_j(T,P)}{1 + \sum_j C_j^i \cdot f_j(T,P)} \quad (\text{IV.3})$$

C_j^i représente la constante de Langmuir de la molécule j dans la cavité i en Pa^{-1} , f_j est la fugacité du gaz j à la température T et à la pression P

En substituant la valeur de θ_j^i dans l'Equation 14, la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase hydrate et la phase β , s'écrit comme suit :

$$\Delta\mu_w^{H-\beta} = R.T \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_j C_j^i f_j(T,P) \right) \quad (\text{IV.4})$$

1.1.2 Détermination de la constante de Langmuir

La constant de Langmuir C_j^i du gaz j dans la cavité i traduit l'interaction entre le gaz piégé et les molécules d'eau qui l'entourent dans la cavité. Elle est évaluée en considérant des cavités sphériques et symétriques et est exprimée en fonction du potentiel d'interaction entre la molécule de gaz et la cavité par la relation suivante :

$$C_j^i = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{IV.5})$$

$W(r)$ est le potentiel d'interaction entre la cavité et la molécule de gaz, en fonction de la distance r , entre cette molécule et les molécules d'eau qui l'entourent. $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ désigne la constante de Boltzmann.

Le potentiel d'interaction $w(r)$ peut être déterminé par différents modèles, tel que le modèle de van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959), celui de Parrish et Prausnitz (Parrish & J. M. Prausnitz 1972) ou celui de McKoy et Sinanoglu (McKoy & Sinanoğlu 1963) qui est le plus précis parmi ces trois modèles.

1.1.2.1 *Modèle de McKoy et Sinanoglu- Paramètres de Kihara*

McKoy et Sinanoglu (McKoy & Sinanoğlu 1963) ont proposé un modèle à trois paramètres, appelés paramètres de Kihara (Kihara 1951). L'expression du potentiel d'interaction devient alors :

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\Delta^{10} + \frac{a}{R} \Delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\Delta^4 + \frac{a}{R} \Delta^5 \right) \right] \quad (\text{IV.6})$$

Tel que :

$$\Delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (\text{IV.7})$$

z est le nombre de coordination de la cavité et R est le rayon de la cavité (voir Tableau I.1, chapitre I), ε est le potentiel maximum d'attraction, a est le rayon du noyau sphérique et Δ est la distance entre les deux molécules pour un potentiel nul, $N = 4, 5, 10, 11$.

Les paramètres ε , a , σ sont appelés paramètres de Kihara. Ils sont spécifiques à chaque molécule et ne changent pas en fonction de la cavité. Ces paramètres sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre des hydrates. Dans ce cas, le potentiel d'interaction dépendra uniquement des propriétés d'interaction du gaz avec les molécules de la cavité.

a est le rayon du noyau sphérique représentant la molécule de gaz comme une sphère dure. Sa valeur est déterminée à partir des calculs de viscosité (Tee et al. 1996) ou autrement, à partir du second coefficient de Viriel (Sherwood & J. M. Prausnitz 1964).

σ représente la distance par rapport au centre de la cavité où le potentiel d'interaction $w(r)$ est nul. ε correspond au potentiel d'attraction maximal. Ces deux derniers paramètres sont considérés comme des paramètres d'ajustement.

Dans le cas d'un équilibre d'hydrates de gaz avec un seul gaz piégé, l'ajustement doit être réalisé au minimum par rapport à la pression et à la température d'équilibres. Dans le cas où

l'ajustement des paramètres est effectué pour un équilibre d'hydrate avec un mélange de gaz, il faudra prendre aussi en compte la stœchiométrie du gaz ainsi que celle de l'hydrate.

Théoriquement, le potentiel d'interaction $w(r)$ dans l'Equation (IV.5) doit être intégré entre le zéro et l'infini car le gaz interagit avec l'ensemble de la structure et non pas uniquement avec la première couche d'hydratation. Ainsi John et Holder (John & G. D. Holder 1982) ont démontré que la deuxième et la troisième couche d'hydratation autour de la molécule de gaz contribuent d'une façon significative au potentiel d'interaction, à hauteur de 10% environ. Avec une intégration rigoureuse du potentiel d'interaction sur toutes les couches d'hydratation, le modèle de John et Holder (John & G. D. Holder 1982) fournit des résultats précis pour les molécules sphériques telles que Kr, Ar et CH₄. Pour les molécules asymétriques, John et al (John et al. 1985) ont également proposé de modifier l'expression du potentiel d'interaction en introduisant un facteur correctif.

Ces modifications ont pour but de donner au potentiel d'interaction et aux paramètres de Kihara une signification de plus en plus physique. En contrepartie, elles nécessitent d'augmenter les calculs dans des proportions encore trop longues aujourd'hui. Pour cette raison, dans la présente étude, nous avons du retenir une méthode d'intégration du potentiel limitée à la première couche d'hydratation. Les paramètres de Kihara, σ et ε sont donc considérés comme les paramètres ajustables ayant une origine physique.

1.1.2.2 *Modèle de Parrish et Prausnitz*

Parrish et Prausnitz (Parrish & J. M. Prausnitz 1972) ont proposé le potentiel d'interaction du puits carré. Ils aboutissent à une expression simplifiée de la constante de Langmuir.

$$C_j^i = \frac{A_j^i}{T} \exp\left(\frac{B_j^i}{T}\right) \quad (\text{IV.8})$$

A et B sont des constantes données dans la littérature.

Cette expression a été introduite afin d'éviter l'intégration du potentiel d'interaction $w(r)$, ce qui demande des temps de calculs relativement longs.

Par la suite, Munk et al (Munck et al. 1988) ont affiné les constantes, en utilisant les données expérimentales d'équilibre des hydrates. Le Tableau IV.1 donne les coefficients A et B de quelques gaz dans les cavités des structures SI et SII.

L'expression du potentiel d'interaction w donnée par Parrish et Prausnitz (Parrish & J. M. Prausnitz 1972) nécessite deux paramètres pour chaque cavité et pour un seul gaz, ainsi, la modélisation d'un gaz avec deux structures d'hydrate emploie huit paramètres au total, contre 3 paramètres dans l'approche de Parrish et Prausnitz (Parrish & J. M. Prausnitz 1972). La

simplification de calcul amène donc à une inflation des paramètres d'ajustement. Qui plus est, l'avantage déterminant de l'approche à 3 paramètres est de pouvoir les déterminer pour un type de structure, à partir de données expérimentales, et de pouvoir les utiliser sur un autre type de structure. L'exemple le plus caractéristique porte sur le mélange CO₂-N₂ car le dioxyde carbone forme un hydrate de structure SI tandis que l'azote forme un hydrate de structure SII. Le mélange forme un hydrate de structure SI sur une très large concentration de CO₂ (au-delà de 2-5%). Il est alors possible de déterminer les paramètres de Kihara sur les gaz purs, puis de tester leur validité sur les mélanges, avec les mêmes paramètres de Kihara. Avec l'approche de Munk et al, il faut disposer, par exemple pour l'azote, d'un jeu de paramètres pour la structure I et II, alors qu'il n'est pas possible, ou bien très difficile, de disposer de données expérimentales d'hydrates d'azote de structure I.

Nous avons donc retenu une méthode de calcul des constantes de Langmuir à partir de l'intégration du potentiel de Kihara.

Tableau IV.1 Coefficients pour le calcul des constantes de Langmuir (Munck et al. 1988)

Composé	Structure	Petites cavités		Grandes cavités	
		A [K/atm]	B [K]	A [K/atm]	B [K]
CH ₄	I	7,228.10 ⁻⁴	3,187.10 ³	2,335.10 ⁻²	2,653.10 ³
	II	2,207.10 ⁻⁴	3,453.10 ³	10 ⁻¹	1,916.10 ³
C ₂ H ₆	I	-	-	3,039.10 ⁻³	3,861.10 ³
	II			2,4.10 ⁻¹	2,967.10 ³
C ₃ H ₈	I	-	-		
	II			5,455.10 ⁻³	4,638.10 ³
CO ₂	I	2,474.10 ⁻⁴	3,41.10 ³	4,246.10 ⁻²	2,813.10 ³
	II	8,45.10 ⁻⁵	3,615.10 ³	8,51.10 ⁻¹	2,025.10 ³
N ₂	I	1,617.10 ⁻³	2,905.10 ³	6,078.10 ⁻³	2,431.10 ³
	II	1,742.10 ⁻⁴	3,082.10 ³	1,8.10 ⁻²	1,728.10 ³
H ₂ S	I	2,5.10 ⁻⁵	4,568.10 ³	1,634.10 ⁻²	3,737.10 ³
	II	2,98.10 ⁻⁵	4,878.10 ³	8,72.10 ⁻²	2,633.10 ³

1.1.3 Détermination du potentiel chimique de l'eau

Le potentiel chimique de l'eau dans la phase aqueuse est calculé par la thermodynamique classique à partir de la relation de Gibbs Duhem, qui donne l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température et de la pression. Les conditions de référence sont une température $T_0 = 273,15$ K et une pression $P_0 = 0$ MPa. La différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase hypothétique β peut s'écrire :

$$\Delta\mu_w^{L-\beta} = T \left(\frac{\Delta\mu_w^{L-\beta}}{T} \right)_{T_0, P_0} - T \int_{T_0}^T \frac{(\Delta h_w^{L-\beta})_{P_0}}{T^2} dT + \int_{P_0}^P (\Delta v_w^{L-\beta})_T dP - RT \ln a_w^L \quad (IV.9)$$

$$\text{Tel que :} \quad a_w^L = x_w \gamma_w^L \quad (IV.10)$$

Le premier terme de l'Equation (IV.9) $\left(\frac{\Delta\mu_w^{L-\beta}}{T} \right)_{T_0, P_0}$ (que nous noterons par la suite $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$),

correspond à la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase β dans les conditions de référence. Il est considéré comme un paramètre du premier ordre, il peut être déterminé expérimentalement.

Le terme $\left(\Delta h_w^{L-\beta} \right)_{T_0, P_0}$ (que nous noterons par la suite $\Delta h_w^{L-\beta,0}$) est un paramètre du premier ordre. Sloan (Sloan 1998) présente un raffinement du modèle qui prend en compte la variation de l'enthalpie en fonction de la température en l'exprimant en fonction de la chaleur spécifique ΔC_p :

$$\left(\Delta h_w^{L-\beta} \right)_{P_0} = \left(\Delta h_w^{L-\beta} \right)_{P_0, T_0} + \int_{T_0}^T (\Delta C p_w^{L-\beta})_{T_0, P_0} dT \quad (IV.11)$$

Avec :

$$\left(\Delta C p_w^{L-\beta} \right)_{P_0} = \left(\Delta C p_w^{L-\beta} \right)_{T_0, P_0} + b_{p,w}^{L-\beta} (T - T_0) \quad (IV.12)$$

Les termes $\left(\Delta C p_w^{L-\beta} \right)_{T_0, P_0}$ (que nous noterons par la suite $\Delta C p_w^{L-\beta,0}$) et $b_{p,w}^{L-\beta}$ sont des paramètres de second ordre.

$\left(\Delta\mu_w^{L-\beta} \right)_T$ est un paramètre du premier ordre. Il correspond à la variation du potentiel chimique en fonction de la pression. En supposant l'effet négligeable de la pression sur le volume, on peut remplacer $\left(\Delta v_w^{L-\beta} \right)_T$ par une propriété de référence $\Delta v_w^{L-\beta,0}$, déterminée expérimentalement en supposant l'effet négligeable de la pression sur le volume en phase liquide.

$\Delta v_w^{L-\beta,0}$ a été mesuré par von Stackelberg (M. v Stackelberg & Müller 1951) avec une grande précision à partir de la diffraction de rayons X. Nous utiliserons les données de Stackelberg pour les calculs dans notre modèle.

Le dernier terme de l'Equation (IV.9) prend en compte la non idéalité de la solution aqueuse. x_w et γ_w^L représentent, respectivement, la fraction molaire et le coefficient d'activité de l'eau dans la phase liquide. La solution est considérée comme idéale, le coefficient d'activité de l'eau γ_w^L sera égale à 1. En effectuant cette approximation, a_w^L sera égale à la fraction molaire de l'eau x_w .

Cependant, en présence de molécules polaires ou de sels dans la solution, le système présente des déviations par rapport à l'idéalité. Dans ce cas, γ_w^L nécessite une description appropriée comme le décrit simplement le modèle de Pitzer-Debye-Huckel ou d'une façon plus élaborée, le model eNRTL (C. Chen et al. 1982) (C. Chen & Evans 1986) ou le modèle de Pitzer (Pitzer 1973) (Pitzer 1980).

Dans la présente étude il n'est pas nécessaire d'utiliser un modèle pour décrire γ_w^L , puisque les solutions utilisées dans les expériences sont considérées comme de l'eau pure. Le terme a_w^L est considéré comme un paramètre du second ordre, comparé aux termes $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$, $\Delta h_w^{L-\beta,0}$, $\Delta Cp_w^{L-\beta,0}$ (Sloan 1998).

1.1.3.1 Détermination des conditions de références

$\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$, $\Delta h_w^{L-\beta,0}$, $\Delta Cp_w^{L-\beta,0}$ et $b_{p,w}^{L-\beta}$ sont déterminés expérimentalement. Leurs valeurs varient d'un auteur à un autre suivant les techniques expérimentales et les méthodes de calcul utilisées. Une des méthodes courantes, est celle proposée par Holder (John & G. D. Holder 1981) qui utilise les données d'équilibre du cyclopropane. A 273,15 K, le cyclopropane forme un hydrate de type SI et n'occupe que les grandes cavités. La valeur du potentiel de l'eau $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$, peut être obtenue à partir de la relation suivante :

$$\Delta\mu_w^H = -RTv_2 \ln(1 - \theta_2) \quad (\text{IV.13})$$

La partie droite de cette Equation peut être calculée en mesurant le taux d'occupation des grandes cavités (θ_2). Il est déterminé en mesurant la concentration d'une solution salée avant et après la formation d'hydrates, la différence de concentration donne la quantité d'eau consommée par les hydrates. Le suivi de la pression avant et après la formation d'hydrate, permet d'accéder à la quantité de gaz consommée. Les valeurs de $\Delta h_w^{L-\beta,0}$, $\Delta Cp_w^{L-\beta,0}$ et $b_{p,w}^{L-\beta}$ peuvent être obtenues en répétant cette expérience à plusieurs températures.

Cependant, les expériences ne fournissent pas toujours des données totalement fiables. Ceci est dû à la valeur de θ_2 qui est proche de 1, et ensuite à la forme logarithmique de l'Equation qui implique que toute erreur expérimentale conduit à des erreurs importantes dans la détermination de ces propriétés. Cependant les résultats de Dharmawardhana (Dharmawardhana 1980) montrent des erreurs faibles et semblent être valables.

Si la valeur de $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$ est constante, l'hypothèse de van der Waals et Platteeuw qui consiste à dire que les molécules de gaz ne déforment pas les cavités est valable. Dans le cas contraire, $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$ augmenterait avec le degré de distorsion de la cavité et varierait selon la molécule de

gaz. Ceci n'a pas encore été confirmé jusqu'à présent malgré les études de Pradhan (Pradhan 1985) sur ce domaine.

Il faut cependant, utiliser ces propriétés de référence avec une grande précaution. Il est conseillé d'utiliser les paramètres d'un même auteur dans un modèle. Le Tableau IV.2 donne les valeurs de propriétés de référence pour différents auteurs, plus particulièrement les auteurs qui ont proposé les valeurs de $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$, $\Delta h_w^{L-\beta,0}$ pour les deux structures I et II et que nous avons utilisé pour implémenter notre modèle. Les valeurs de $\Delta h_w^{L-\beta,0}$ indiquées dans le Tableau IV.2 correspondent à une température inférieure à 273,15 K, c'est à dire dans le domaine glace. Dans la région liquide, il faut enlever 6011J/mol qui correspond à la chaleur latente de fusion de la glace. Le Tableau IV.3 présente les paramètres de référence des hydrates, proposés par Sloan (Sloan 1998) (Sloan & Koh 2007).

Tableau IV.2 Propriétés macroscopiques des hydrates et de la glace (Sloan 1998)(Sloan & Koh 2007)

Structure I		Structure II		Auteurs
$\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$ J/mol	$\Delta h_w^{L-\beta,0}$ J/mol	$\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$ J/mol	$\Delta h_w^{L-\beta,0}$ J/mol	
699	0	820	0	van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959)
1255,2	753	795	837	Child (Child Jr 1964)
1297	1389	937	1025	Dharmawardhana (Dharmawardhana 1980) (1)*
1120	931	1714	1400	John et al (John & G. D. Holder 1982) (2)*
1287	931	1068	764	Handa et Tse (Handa 1986b) (3)*

* Dans la suite de l'étude les numérotations (1), (2) et (3) se réfèrent aux modèles dans lesquels les paramètres macroscopique de l'auteur en question, ont été implémentés

Tableau IV.3 Propriétés de référence des hydrates (Sloan 1998)(Sloan & Koh 2007)

	Unité	Structure I	Structure II
$\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$	J/mole	$\Delta h_w^{L-\beta,0} \Big _{T^0, P^0, SI}^{-6011}$	$\Delta h_w^{L-\beta,0} \Big _{T^0, P^0, SII}^{-6011}$
$\Delta v_w^{L-\beta,0}$	$10^{-6} \text{m}^3/\text{mole}$	4,5959	4,99644
$\Delta C_p^{L-\beta,0}$	J/(mole K ⁻¹)	-38,12	-38,12
$b_{p,w}^{L-\beta}$	J/(mole K ⁻²)	0,141	0,141

1.2 Modification du modèle de van der Waals et Platteeuw

Plusieurs auteurs ont modifié et amélioré la précision du modèle de van der Waals et Platteeuw.

1.2.1 Modification de John et Holder

John et Holder (G. D. Holder & John 1983) ont apporté des modifications au modèle de van der Waals et Platteeuw. En utilisant les lois de la mécanique statistique, la constante de Langmuir s'écrit rigoureusement par :

$$C = \frac{1}{kT} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (\text{IV.14})$$

où l'énergie potentielle d'interaction est fonction de la position de la molécule de gaz dans la cavité tridimensionnelle.

Une des hypothèses du modèle de van der Waals et Platteeuw, est que la cavité peut être décrite comme une distribution de molécules formant une sphère de rayon R. Dans ce cas, l'énergie potentielle d'interaction est indépendante des coordonnées angulaires. La relation simplifiée est la suivante :

$$C = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{IV.15})$$

L'existence d'un degré d'asymétrie dans toutes les cavités et particulièrement dans les grandes cavités de la structure I, rend l'hypothèse de van der Waals et Platteeuw peu conforme à la réalité. La constante de Langmuir doit être fonction des coordonnées angulaires.

Les positions des molécules d'eau formant la cavité, ont été déterminées grâce aux travaux de cristallographie de Von Stackelberg (M. Von Stackelberg & Muller 1954).

Connaissant les positions des molécules d'eau, John et Holder ont calculé le potentiel exact $w(r, \theta, \varphi)$ pour une position radiale et angulaire donnée de la molécule de gaz, en sommant toutes les interactions entre cette molécule de gaz et toutes les molécules d'eau formant la cavité. Ils ont déterminé le rayon effectif R et le nombre de coordination z , qui permettent d'approcher de plus près la valeur du potentiel $w(r, \theta, \varphi)$ en utilisant l'Equation simplifiée (Equation IV.15). Le Tableau IV.4 donne les caractéristiques des cavités pour le calcul du potentiel.

Tableau IV.4 Caractéristiques des cavités selon la modification de Holder et John (Holder & John 1983)

	Premier niveau	Second niveau	Troisième niveau
Structure I petites cavités	R = 387,5 [pm]	R = 659,3 [pm]	R=805,6 [pm]
	z = 20	z = 20	z = 50
Structure I grandes cavités	R = 415,2 [pm]	R = 707,8 [pm]	R=828,5 [pm]
	z = 21	z = 24	z = 50
Structure II petites cavités	R = 387,0 [pm]	R = 666,7 [pm]	R = 807,9 [pm]
	z = 20	z = 20	z = 50
Structure II grandes cavités	R = 470,3 [pm]	R=746,4 [pm]	R=878,2 [pm]
	z = 28	z = 28	z = 50

Le modèle de van der Waals et Platteeuw suppose aussi que seules les molécules d'eau les plus proches interviennent dans l'énergie d'enclathration de la molécule de gaz. Par exemple, seules les molécules d'eau proches (Z=28) interviennent dans le calcul de la constante de Langmuir entre la molécule de gaz et une grande cavité de la structure II. John et Holder ont utilisé les données cristallographiques de Von Stakelberg pour déterminer la contribution des molécules plus éloignées, appelées deuxième et troisième "niveau". Les résultats montrent que la contribution des molécules du deuxième et troisième "niveau" est significative même si elle est moins importante que celle des molécules d'eau proches (premier "niveau"). La constante de Langmuir est donc définie par :

$$C^* = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{w_1(r)+w_2(r)+w_3(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{IV.16})$$

La constante de Langmuir calculée par l'équation précédente (Equation IV.16) ne prédit pas correctement les données d'équilibre des hydrates, sauf pour les molécules sphériques telles que l'argon, le krypton ou le méthane. Dans le but de fournir un modèle capable de représenter les molécules non sphériques, John et Holder ont introduit un paramètre empirique, Q^* , dans le calcul de la constante de Langmuir :

$$C = C^* Q^* \quad (\text{IV.17})$$

- Q^* doit diminuer quand la taille de la molécule augmente et plus précisément, Q^* doit être proportionnel au rapport entre le diamètre moléculaire et le rayon de la cavité. Le paramètre $\sigma/(R-a)$ a été choisi comme paramètre de corrélation.

- Q^* doit augmenter quand les interactions entre molécules, représentées par ε , augmentent. Le paramètre ε/kT a été aussi choisi.

Compte tenu de toutes ces considérations, le facteur correctif Q^* s'écrit :

$$Q^* = \exp \left(-a_0 \left[w \left(\frac{\sigma}{R-a} \right) \left(\frac{\varepsilon}{kT_0} \right) \right] \right) \quad (\text{IV.18})$$

où a_0 et n sont des paramètres empiriques qui dépendent de la cavité. Leurs valeurs sont ajustées à partir des données expérimentales d'équilibre, en utilisant les paramètres de Kihara obtenus à partir des données de viscosité et du second coefficient de Viriel. Les résultats obtenus avec ce modèle montrent une bonne prédiction des équilibres thermodynamiques des hydrates de tous les gaz étudiés. Le Tableau VI.5 donne les paramètres de Kihara obtenus par le modèle.

Tableau IV.22 Paramètres de Kihara du modèle de Holder et John (Holder & John 1983)

Composé	ε_g/k (K)	σ_g^* (Å ⁰)	a_g (Å ⁰)
CH₄	197,36	3,501	0,26
C₂H₆	393,2	4,036	0,574
Ethylène	354,33	3,819	0,536
O₂	165,52	3,272	0,272
N₂	158,97	3,444	0,341
Xénon	314,51	3,648	0,252
CO₂	506,25	3,407	0,677
H₂S	478,94	3,476	0,492
Cyclopropane	602,4	4,191	0,653

Certains auteurs proposent des modifications du modèle de van der Waals et Platteeuw en utilisant l'égalité des fugacités au lieu de l'égalité des potentiels chimiques :

$$f_w^L(P, T) = f_w^V(P, T) + f_w^H(P, T) \quad (\text{IV.19})$$

La fugacité de la phase hydrate peut être exprimé par la relation suivante :

$$f_w^H(P, T) = f_w^\beta(P, T) \exp \left(\frac{\Delta\mu_w^H(T, P)}{RT} \right) \quad (\text{IV.20})$$

Tel que f_w^β est la fugacité de l'eau dans la phase hypothétique de cavités vides β .

Nous détaillons ci-dessous certains de ces modèles.

1.2.2 Modification de Sloan *et al*

Sloan *et al.* (E. D. Sloan *et al.* 1976) ont été les premiers à relier la fugacité de l'eau dans la phase l'hydrate à la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase l'hydrate et la phase hypothétique β .

La fugacité de l'eau dans la phase hypothétique β (de cavités vides), peut être exprimée en utilisant l'Equation d'équilibre de phases :

$$f_w^\beta(P, T) = \Phi_w^\beta P_w^\beta \exp \int_{P_w^\beta}^P \left(\frac{v_w^\beta}{RT} \right) dP \quad (\text{IV.21})$$

Les valeurs de la fugacité de l'eau et la pression de vapeur dans la phase β , ont été ajustés à l'aide de données expérimentales (différentes températures et différents composés). En 1987, Sloan *et al.* (E. D. Sloan *et al.* 1987) proposent des expressions de la pression de vapeur (en atmosphère), pour les structures I et II :

$$P_w^\beta = 17,440 - \frac{6003,9}{T} \quad \text{Pour la structure I}$$

$$P_w^\beta = 17,332 - \frac{6017,6}{T} \quad \text{Pour la structure II}$$

1.2.3 Approche de Chen et Guo

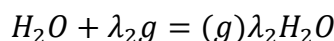
Chen et Guo (G.-J. Chen & Guo 1998) ont choisi de résoudre l'Equation suivante en se basant sur l'égalité des gaz i :

$$f_i^H = f_i^V \quad (\text{IV.22})$$

La fugacité du gaz dans la phase gazeuse est calculée, à partir d'une équation d'état, en fonction de la pression et de la température.

Pour modéliser la phase hydrate, ils proposent un mécanisme de formation en deux étapes. La fugacité est exprimée comme étant le produit de la fugacité du gaz dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase hypothétique β (hydrate vide) et un second terme basé sur la théorie de Langmuir.

La première étape consiste à la formation de « cavités basiques » à partir des molécules d'eau entourant chaque molécule de gaz. Il s'agit donc de la formation et de l'occupation totale des grandes cavités. Les petites cavités seront formées par associations de ces « cavités basiques » ou grandes cavités. Cette première étape est un processus stœchiométrique :



où λ_2 représente le nombre de « cavités basiques » (grandes cavités) par molécule d'eau et g désigne les molécules de gaz. La condition suivante est vérifiée :

$$\mu_B(P, T) = \mu_w(P, T) + \lambda_2 \mu_g(P, T) \quad (\text{IV.23})$$

où μ_w est le potentiel chimique de l'eau dans le liquide, μ_g celui du gaz dans le liquide et μ_B le potentiel chimique des "cavités basiques", c'est-à-dire les molécules d'eau entourant les molécules de gaz dissoutes.

La seconde étape consiste en l'occupation des petites cavités créées par la liaison entre les grandes cavités (cavités basiques). Ces petites cavités, ne peuvent être occupées que par de petites molécules (Ar, N₂, O₂, CH₄). La théorie de Langmuir est utilisée pour décrire cette occupation des petites cavités. Cette description conduit à l'Equation :

$$\mu_B(P, T) = \mu_B^0(P, T) + \lambda_1 RT \ln(1 - \sum_i \theta_i) \quad (\text{IV.24})$$

Avec $\sum_i \theta_i = \frac{\sum_i f_i c_i}{1 + \sum_i f_i c_i}$

où μ_B^0 représente le potentiel chimique de l'hydrate basique pour un taux d'occupation des petites cavités nul et λ_1 est le nombre de petites cavités par molécule d'eau.

La thermodynamique classique permet d'écrire :

$$\mu_G(P, T) = \mu_G^0(T) + RT \ln f_G \quad (\text{IV.25})$$

Où $\mu_G^0(T)$ représente le potentiel chimique du gaz à l'état idéal.

La combinaison de ces équations permet d'aboutir à la formulation suivante :

$$\mu_B^0(P, T) + \lambda_1 RT \ln(1 - \theta) = \mu_w + \lambda_2 [\mu_G^0(T) + RT \ln f_G] \quad (\text{IV.26})$$

En définissant

$$f_G^0 = \exp\left(\frac{\mu_B^0 - \mu_w - \lambda_2 \mu_G^0(T)}{\lambda_2 RT}\right) \quad (\text{IV.27})$$

On peut écrire :

$$f_G = f_G^0 (1 - \theta)^\alpha \quad (\text{IV.28})$$

Tel que : $\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$, $\alpha=1/3$ pour la structure I et $\alpha=2$ pour la structure II. f_G^0 représente en fait la fugacité du gaz dans la phase hydrate en équilibre avec l'hydrate "basique" avec un taux

d'occupation nul. Dans le terme en exponentielle de l'Equation IV.27, les termes μ_w , μ_g et μ_B dépendent seulement de la température, de la pression et de l'activité de l'eau. Chen et Guo supposent que f_G^0 peut être exprimé en fonction de trois termes représentant les contributions de la température, de la pression et de l'activité de l'eau.

$$f_G^0(P, T, a_w) = f_G^0(T) f_G^0(P) f_G^0(a_w) \quad (\text{IV.29})$$

Avec
$$f_G^0(a_w) = a_w^{-1/\lambda_2} \quad (\text{IV.30})$$

$$f_G^0(P) = \exp\left(\frac{\beta P}{T}\right) \quad (\text{IV.31})$$

où $\beta = 0,4242$ K/bar pour la structure I et $1,0224$ K/bar pour la structure II.

$$f_G^0 = A \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) \quad (\text{IV.32})$$

Les coefficients A' , B' et C' sont déterminés par régression des données expérimentales d'équilibre des hydrates. Leurs valeurs sont consignées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.23 Constantes pour l'évaluation de la fugacité du gaz dans l'hydrate (Chen & Guo 1998)

Composé	Structure I			Structure II		
	$A' (x10^{10})$	B'	C'	$A' (x 10^{-23})$	B'	C'
CH₄	158,44	-6591,43	27,04	0,52602	-12570	6,79
C₂H₆	4,75	-5465,6	57,93	0,00399	-11491	30,4
C₃H₈	0,09496	-3732,47	113,6	0,23854	-13106	30,2
C₄H₁₀ (i-Butane)	0,1	0	0	0,45138	-12850	37
H₂S	443,42	-7540,62	31,88	0,32794	-13523	6,7
N₂	9,7939	-5286,59	31,65	0,68165	-127770	-1,1
CO₂	0,96372	-6444,5	36,67	0,34474	-12570	6,79

Dans le cas d'un équilibre avec de la glace,

$$f_G^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T-C'}\right) \exp\left(\frac{D(T-273,15)}{T}\right) \quad (\text{IV.33})$$

La constante D vaut $22,5$ pour la structure I et $49,5$ pour la structure II.

Les constantes de Langmuir sont calculées en utilisant le modèle de Lennard-Jones. Par soucis de simplicité, les auteurs ont proposé la corrélation suivante :

$$C = X \exp\left(\frac{Y}{T-Z}\right) \quad (\text{IV.34})$$

Le Tableau IV.7 donne les valeurs de X , Y et Z . Il faut rappeler que d'après le mécanisme cinétique proposé, les petites molécules de gaz n'occupent que les petites cavités (de type 5¹²) créés par la liaison des cavités « basiques ».

Tableau IV.7 Constantes pour l'évaluation de la constante de Langmuir (Chen & Guo 1998)

Composé	X (x 10 ⁶)	Y	Z
CH₄	2,3048	2752,29	23,01
H₂S	4,0596	3156,52	27,12
N₂	4,3151	2472,37	0,64
CO₂	1,6464	2799,66	15,90

1.3 Le modèle de Klauda et Sandler (Klauda & Sandler 2000)

Klauda et Sandler (Klauda & Sandler 2000) proposent l'égalité suivante :

$$f_w^H = f_w^L = f_w^V \quad (\text{IV.35})$$

Cette approche a l'avantage de s'affranchir des propriétés de référence des hydrates.

L'Equation d'équilibre peut s'écrire :

$$f_w^H = f_w^\beta(T, P) \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}(T, P)}{RT}\right) \quad (\text{IV.36})$$

où f_w^β représente la fugacité de l'eau dans la phase hypothétique de cavités vides.

Klauda et Sandler (Klauda & Sandler 2000) ont contesté l'hypothèse de non déformation des cavités par les molécules de gaz, qui conduit à $\Delta\mu_{w0}$ constant quelle que soit la molécule de gaz piégée. Ils ont donc utilisé la formulation d'égalité des fugacités.

La différence de potentiel de l'eau entre la phase hydrate et la phase hypothétique β ($\Delta\mu_w^{\beta-H}$) est calculée en utilisant la constante de Langmuir telle que définie par Holder. Les paramètres de Kihara utilisés dans ce modèle sont ceux calculés par Tee et *al.* (Tee et al. 1966) à partir du second coefficient de Viriel et des données de viscosité des gaz, ils ne sont donc pas ajustés en fonction des données d'équilibre. Le Tableau IV.8 donne les paramètres de Kihara calculés par Tee et *al.* avec les règles de combinaison classique.

Tableau IV.8 Paramètres de Kihara de (Tee et al. 1966) – modèle de (Klauda & Sandler 2000)

Composé	ε/k (K)	σ (Å)	a (Å)
CH₄	232,2	3,505	0,28
C₂H₆	404,3	4,022	0,574
C₃H₈	493,71	4,519	0,6502
C₄H₁₀ (i-Butane)	628,6	3,607	0,859
H₂S	459,6	3,153	0,36
N₂	142,1	3,469	0,341
CO₂	513,85	3,335	0,677
H₂O	102,134	3,564	0

La fugacité de l'eau dans la phase hypothétique β est exprimée en utilisant la relation classique d'équilibre de phase, c'est-à-dire en fonction du coefficient de fugacité de l'eau dans la phase β , de la pression de vapeur saturante de l'eau et du facteur correctif de Poynting. La relation est la suivante :

$$f_w^\beta = \phi_w^{sat,\beta} P_w^{sat,\beta} \exp\left(\frac{v_w^\beta (P - P_w^{sat,\beta})}{RT}\right) \quad (IV.37)$$

La problématique revient à déterminer les pressions de vapeur saturante et les volumes molaires de la phase β . Cette phase n'existe pas dans la réalité, il n'y a donc pas de méthode directe permettant de calculer ces propriétés.

Pour la pression de vapeur saturante, Klauda et Sandler proposent la corrélation suivante où la température est en Kelvin :

$$\ln(P_w^{sat,\beta} [Pa]) = A \ln(T) + \frac{B}{T} + C + DT \quad (IV.38)$$

La pression de vapeur dépend du gaz piégé dans l'hydrate. Les coefficients de l'Equation peuvent être déterminés par régression des données expérimentales d'équilibre ou par des modèles de mécanique quantique. Le Tableau IV.9 donne les coefficients déterminés par Klauda et Sandler en utilisant la mécanique quantique.

Concernant le volume molaire de cette phase β , il dépend de la structure formée. La relation proposée est la suivante (La température s'exprime en Kelvin et la pression en Pascal)

$$v_w^\beta \left(\frac{m^3}{mol}\right) = (A + BT + CT^2) \frac{10^{-30} N_a}{N_w^\beta} + DP + EP^2 \quad (IV.39)$$

où N_a représente le nombre d'Avogadro et N_w^β le nombre de molécules d'eau dans la structure vide.

Les constantes multipliant les facteurs de température ont été ajustées à partir des données expérimentales d'expansion thermique des hydrates de Tse (J. Tse 1987).

Les constantes de compressibilité E et D, ont été obtenues à partir de régression des données thermodynamiques du méthane à haute pression et sont supposées être applicables pour tous les hydrates. Les valeurs des constantes sont consignées dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10 Calcul de la pression de vapeur saturante de la phase β (Klauda & Sandler 2000)

Structure	gaz	A	B	C	D.10 ³
SI	CH ₄	4,6477	-5242,979	2,7789	-8,7156
	C ₂ H ₆	4,6766	-5263,9565	2,7789	-9,0154
	CO ₂	4,6188	-5020,8289	2,7789	-8,3455
	H ₂ S	4,6446	-5150,3690	2,7789	-8,7553
SII	N ₂	5,1511	-5595,4346	2,7789	-16,0445
	C ₃ H ₈	5,2578	-5650,5584	2,7789	-16,2021
	C ₄ H ₁₀ (i-Butane)	4,6818	-5455,2664	2,7789	-8,9678

Tableau IV.24 Coefficients de calcul du volume molaire de la phase β – modèle de Klauda et Sandler

Structure	A	B	C	D	E	F
SI	11,835	2,217.10 ⁻⁵	2,242.10 ⁻⁶	0	8,006.10 ⁻⁹	5,448.10 ⁻¹²
SII	17,13	2,249.10 ⁻⁴	2,013.10 ⁻⁶	1,009.10 ⁻⁹	8,006.10 ⁻⁹	5,448.10 ⁻¹²

L'objectif de cette partie, était de fournir tout les éléments nécessaires pour la modélisation des équilibres des hydrates. Nous avons vu, que le modèle de van der Waals et Platteeuw constitue la base de la modélisation de la thermodynamique des hydrates, malgré les différentes modifications apportées par plusieurs auteurs.

Dans la partie qui va suivre, nous allons présenter une méthode d'ajustement des paramètres de ce modèle à partir de nos résultats expérimentaux, que nous validerons par la suite par des données expérimentales issues de la littérature

1.4 Méthode d'ajustement des paramètres du modèle

L'équilibre de phases, entre l'eau dans la phase hydrate et l'eau dans la phase liquide, est exprimé par l'Equation IV.1. Pour un jeu de paramètres de Kihara donné ε_j et σ_j où j est le gaz, et pour une température donnée (respectivement pour une pression donnée), la pression d'équilibre calculée P_{calc} (respectivement la température d'équilibre calculée) correspond à la

valeur pour laquelle $\Delta\mu_w^{L-\beta} = \Delta\mu_w^{H-\beta}$. La valeur de la pression calculée (respectivement la température calculée) est comparée à la valeur expérimentale P_{exp} (respectivement T_{exp}), par le biais d'une fonction de déviation définie comme suit:

$$F(\varepsilon_j, \sigma_j) = \sum_{l=1}^N \left| \frac{P_{calc}}{P_{exp}} - 1 \right| \rightarrow \min \quad (IV.40)$$

De la même façon pour la température :

$$F(\varepsilon_j, \sigma_j) = \sum_{l=1}^N \left| \frac{T_{calc}}{T_{exp}} - 1 \right| \rightarrow \min \quad (IV.41)$$

Dans l'Equation précédente, l'indice l est assigné aux points expérimentaux et la somme est réalisée sur l'ensemble de ces données.

La méthode d'ajustement des paramètres de Kihara consiste à trouver le minimum de la fonction $F(\varepsilon_j, \sigma_j)$ (Equation IV.40).

N'étant pas le sujet de notre optimisation, les quantités $\Delta h_w^{L-\beta,0}$, $\Delta C_{P,w}^{L-\beta,0}$ ($\Delta v_w^{L-\beta}$)_T et $b_{p,w}^{L-\beta}$ ont été fixées à partir des données de la littérature (Tableaux IV.2 et IV.3).

Après introduction des relations données par les Equations IV.11 et IV.12, en prenant en considération l'approximation $a_w^L \cong x_w$ et en réalisant toutes les intégrations nécessaires dans la relation (IV.9) issue de la thermodynamique classique, nous obtenons l'Equation suivante:

$$\Delta\mu_w^{L-\beta} = \frac{T}{T^0} \Delta\mu_w^{L-\beta,0} + \left(b_{P,w}^{L-\beta} T^0 - \Delta C_{P,w}^{L-\beta,0} \right) T \ln \frac{T}{T^0} + \frac{1}{2} b_{P,w}^{L-\beta} T (T^0 - T) + \left(\Delta h_w^{L-\beta} \Big|_{T^0, P^0} + \left(b_{P,w}^{L-\beta} T^0 - \Delta C_{P,w}^{L-\beta} \Big|_{T^0, P^0} \right) T^0 - \frac{1}{2} b_{P,w}^{L-\beta} T^{0^2} \right) \left(1 - \frac{T}{T^0} \right) + \Delta v_w^{L-\beta} \Big|_T (P - P^0) - RT \ln x_w \quad (IV.42)$$

Dans l'Equations (IV.42) la fraction molaire de l'eau pour n'importe quel état d'équilibre est déterminée en utilisant les résultats de mesure du nombre de moles de gaz i et k dans la phase liquide n_j^L , n_k^L et le volume de la phase liquide V^L est alors obtenu à partir de la relation suivante :

$$x_w = \frac{V^L \rho_w^0}{V^L \rho_w^0 + M_w (n_j^L + n_k^L)} \quad (IV.43)$$

Le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrates est obtenu en introduisant l'Equation (IV.5) dans l'Equation (IV.6), nous obtenons ainsi la relation suivante :

$$\Delta\mu_w^{H-\beta} = RT \sum_i v_i \ln \left(1 - \frac{4\pi}{kT} \sum_i f_j (T, P, y_j) \int_0^R \exp \left(-\frac{w(r, \varepsilon_j, \sigma_j, a_j)}{kT} \right) r^2 dr \right) \quad (IV.44)$$

Tel que, $w(r, \varepsilon_j, \sigma_j, a_j)$ est remplacé dans cette relation par les expressions données par les Equations (IV.6) et (IV.7) (modèle de McKoy et Sinanoglu). La précision du modèle, dépend des paramètres internes des Equations (IV.42) et (IV.44), ainsi que de l'Equation d'état utilisée pour décrire la fugacité de la phase gaz.

Les paramètres de références (ou des paramètres macroscopiques tels que $\Delta\mu_w^{L-\beta}$ et $\Delta h_w^{L-\beta}$) décrivent des quantités dérivées de la thermodynamique classique. Parmi ces paramètres, une distinction est faite entre les paramètres du premier ordre et deux du second ordre, comme cela a été indiqué précédemment.

Les paramètres de Kihara permettent de calculer rigoureusement la constante de Langmuir, qui est nécessaire dans la thermodynamique statistique pour décrire la phase hydrate. Ces paramètres ont été déterminés en ajustant les données expérimentales (principalement les pressions et les températures d'équilibre des composés purs) et en supposant une seule structure stable.

La partie qui va suivre, décrit les différentes étapes d'optimisation de ces paramètres. Nous verrons que les paramètres de Kihara dépendent effectivement, des valeurs $\Delta\mu_w^{L-\beta}$ et $\Delta h_w^{L-\beta}$. Nous allons, ensuite, évaluer les performance de trois modèles : le modèle (1) implémenté avec les valeurs de $\Delta\mu_w^{L-\beta}$ et $\Delta h_w^{L-\beta}$ de (Dharmawardhana 1980), le modèle (2) implémenté avec les valeurs de (John et al. 1985) et le modèle (3) implémenté avec les valeurs de (Handa & JS Tse 1986).

2 Résultats et discussions :

2.1 Optimisation des paramètres internes du modèle

Le modèle de van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959) dépend des paramètres internes : les paramètres de référence (ou paramètres macroscopiques) issus de la thermodynamique classique (Equation IV.11) et les paramètres de Kihara (Equations IV.6 et IV.19) qui permettent de modéliser la constante de Langmuir (Equation IV.5).

Notre procédure pour sélectionner le meilleur jeu de paramètres internes, consiste, d'abord par choisir un jeu de paramètres macroscopiques à partir des données de la littérature (Tableau IV.2), puis optimiser les paramètres de Kihara, tel que l'écart-type moyen entre les résultats calculés par les équations du modèle et les résultats expérimentaux utilisés soit minimisé (minimisation de la fonction $F(\varepsilon_j, \sigma_j)$ Equation IV.40)

Il en résulte trois modèles différents appelés le modèle 1, modèle 2 et le modèle 3. Enfin, nous retiendrons le meilleur jeu de paramètres (2 paramètres macroscopiques + 3 paramètres de Kihara optimisés) qui donne le plus faible écart type moyen.

Le Tableau IV.11 résume les valeurs des paramètres de Kihara que nous avons obtenu suivant la méthode d'optimisation, présentée auparavant et détaillée dans ce qui suit. Nous pouvons voir que les paramètres de Kihara sont effectivement dépendants des paramètres macroscopiques $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$ et $\Delta h_w^{L-\beta,0}$. Le Tableau IV.2 donne également les paramètres de Kihara proposés par Sloan (Sloan 1998) et Sloan et Koh (Sloan & Koh 2007). Dans leur modèle, Sloan et Koh ont utilisé $\Delta\mu_w^{L-\beta,0}$ et $\Delta h_w^{L-\beta,0}$ issus de Dharmawardhana et al (Dharmawardhana 1980). Il est intéressant de voir tout d'abord que les valeurs des paramètres de Kihara ont été modifiées de 1998 à 2007. Deuxièmement, nous pouvons observer les différences entre les paramètres de Kihara données par Sloan et Koh et ceux que nous avons obtenus après régression, en utilisant également les paramètres de référence de Dharmawardhana et al (modèle 1).

Ceci souligne la difficulté de comparer les modèles entre les différents auteurs, car plusieurs points doivent être clarifiés:

- Quelles sont les données qui ont servi à la régression pour chaque modèle proposé ?
- Quelle est la méthode retenue dans l'intégration du potentiel?
- Est-ce que les modèles ont les mêmes paramètres de référence ?

Ainsi, la comparaison entre les modèles ne peut pas se faire sur la base des paramètres internes ou des paramètres de Kihara, mais plutôt sur leur précision en termes de résultats de simulation à partir d'une base de données expérimentale commune.

Nous allons maintenant détailler les différentes étapes qui nous ont permis d'optimiser les paramètres de Kihara, et de valider par la suite le modèle retenu.

Tableau IV.11 Paramètres de Kihara issus des résultats expérimentaux de cette étude et paramètres de Kihara issus de la littérature

Modèle	CO_2			CH_4			N_2		
	$\frac{\varepsilon}{k}$	σ	A	$\frac{\varepsilon}{k}$	σ	a	$\frac{\varepsilon}{k}$	σ	a
<i>Paramètres de Kihara issus de résultats expérimentaux de cette étude implémentés dans les trois modèles (1), (2) et (3) dont les paramètres macroscopiques sont issus du Tableau IV.2</i>									
(1)	170	2,9855	0,6805	157,85	3,1439	0,3834	126,98	3,0882	0,3526
(2)	164,56	2,9824	0,6805	154,47	3,111	0,3834	166,38	3,0978	0,3526
(3)	171,41	2,983	0,6805	158,71	3,1503	0,3834	138,22	3,0993	0,3526
<i>Paramètres de Kihara issus de la littérature</i>									
(Sloan 1998)	168,77	2,9818	0,6805	154,54	3,165	0,3834	125,15	3,0124	0,3526
(Sloan & Koh 2007)	175,405	2,97638	0,6805	155,593	3,14393	0,3834	127,426	3,13512	0,3526

2.1.1 Etape 1 - Détermination du meilleur jeu de paramètres internes

Afin de déterminer le meilleur jeu de paramètres internes du modèle nous devons choisir premièrement un jeu de paramètres macroscopiques à partir du Tableau IV.2. Deuxièmement, après avoir formulé une hypothèse de structure SI et SII, nous devons trouver les meilleurs paramètres de Kihara en ajustant ε , σ et a pour minimiser la fonction F (écart type moyen).

- calcul de l'écart type moyen pour des données de pression et de température d'équilibre dans le cas des systèmes contenant un seul gaz (CO_2 , N_2 ou CH_4) (données obtenus à partir de la littérature) ;

- calcul de l'écart type moyen pour des données de pression et de température et de composition de la phase hydrate, à partir des résultats expérimentaux des mélanges CO_2+N_2 et CO_2+CH_4 .

Enfin, il faut valider le jeu de paramètres optimisés sur d'autres résultats expérimentaux, à savoir dans notre cas les résultats expérimentaux de Jhaveri et Robinson (Jhaveri & Robinson 1965). En effet, ces auteurs ont donné un ensemble complet de résultats expérimentaux de pression d'équilibre et de compositions de phase hydrate pour le mélange CH_4-N_2 (Tableau 18). Ainsi, nous validons le modèle sur des résultats expérimentaux du binaire CH_4-N_2 après avoir callé les paramètres sur des corps purs CH_4 , N_2 et CO_2 , et sur les binaires CO_2-CH_4 et CO_2-N_2 .

Il est important de préciser que la deuxième partie de l'étape 1, qui consiste à déterminer le meilleur jeu de paramètres de Kihara (Pour des paramètres macroscopiques donnés) nécessite, d'un point de vue numérique, un temps de calcul relativement long.

En effet, la Figure IV.1, illustre bien cette difficulté. Dans cette figure est représentée une forme typique du tracé de surface de la fonction F (Equation IV.40), donnant l'écart entre les données modélisées et les données expérimentales, en fonction des paramètres de Kihara. Dans cet exemple, les données expérimentales d'équilibre correspondent aux hydrates purs de CO_2 ((Adisasmito et al. 1991), référence (b) dans le Tableau IV.13), le modèle est implémenté avec les paramètres macroscopiques de Handa et Tse (Handa & JS Tse 1986) (voir Tableau IV.2). L'écart moyen (AD_i dans le Tableau IV.13) est calculé à partir des pressions d'équilibre expérimentales et des pressions calculées.

Nous avons varié ϵ/k et σ autour de leur meilleure valeur dans un intervalle de $\pm 10\%$ (voir Tableau IV.11). Le meilleur jeu de paramètres est celui qui minimise la fonction objective F dans l'Equation IV.40. Nous pouvons noter, dans la Figure IV.1, que le minimum de la fonction est localisé dans le creux plat de la vallée, sur lequel l'algorithme doit se déplacer lentement.

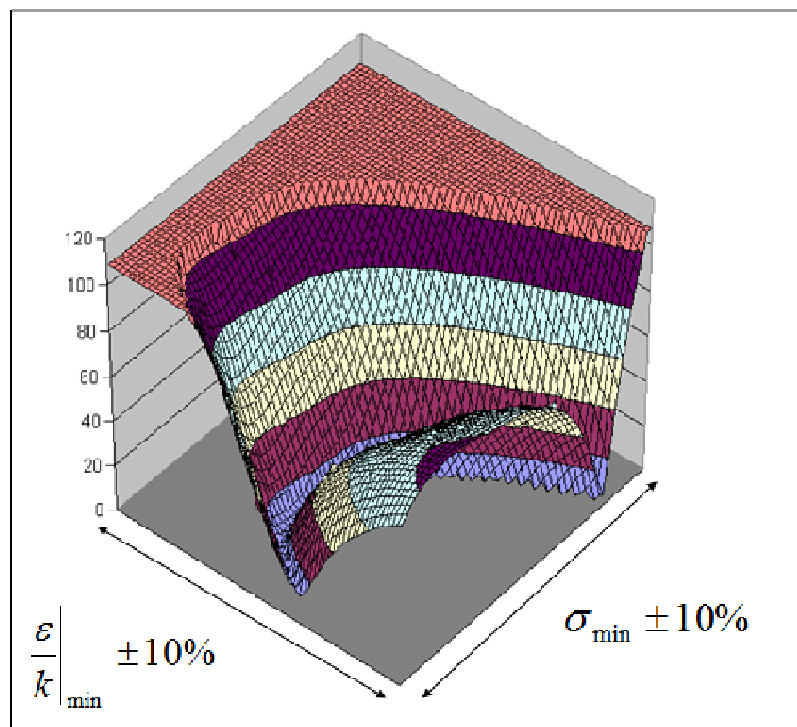


Figure IV.1 Forme typique de l'écart moyen entre les résultats expérimentaux de la pression d'équilibre et le modèle en fonction des paramètres de Kihara. Les axes des x et y , correspondent respectivement au paramètres de Kihara σ et ε

2.1.1.1 Détermination des paramètres du modèle

Pour chaque ensemble de paramètres macroscopiques du Tableau (IV.2), les paramètres de Kihara ont été optimisés pour être le plus proche possible des résultats expérimentaux (Tableau IV.11). Les paramètres de Kihara répertoriés dans le Tableau IV.11 ont permis d'exécuter ce travail. Les résultats, sont donnés dans les Tableaux IV.12, IV.13, IV.14.

Dans les Tableaux IV.12 et IV.13, nous présentons les données expérimentales de pression, température, composition de la phase gaz et composition de la phase hydrate. Ces Tableaux montrent aussi la structure la plus stable donnée par le modèle, ainsi que les résultats de la simulation obtenus pour le meilleur ensemble de paramètres macroscopiques, qui s'avère être celui de (Handa & JS Tse 1986) (modèle 3). Nous présentons les valeurs calculées de pression et de composition de la phase hydrates, et aussi les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

A la fin de ces deux Tableaux, sont présentées les valeurs des écarts moyens pour les trois modèles [(1) (Dharmawardhana 1980), (2) (John et al. 1985), (3) (Handa & JS Tse 1986)].

Le Tableau IV.12, présente la comparaison entre les résultats de modélisation et les données expérimentales d'équilibre des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ((Thiam 2007) (a), ainsi que des données expérimentales des hydrates de gaz purs (CO_2 (b) et CH_4 (c)) (Adisasmito et al.

1991). Tous les modèles s'avèrent être efficaces, tant pour l'estimation de la pression d'équilibre que pour l'estimation de la composition de la phase hydrate. Il est difficile d'identifier le meilleur modèle. À partir des résultats obtenus, nous pouvons seulement dire que le modèle dont les paramètres de Kihara ont été calculés avec les paramètres macroscopique de Handa et Tse (Handa & JS Tse 1986) présente l'écart moyen le moins élevé (3%) pour le calcul de la pression d'équilibre et une bonne évaluation de la composition de la phase hydrate, que ce soit pour le CO₂ (0.6%) ou le CH₄ (1.25%).

Dans le Tableau IV.13, qui présente les résultats obtenus pour les hydrates mixtes CO₂-N₂, la situation change complètement. Avec les paramètres macroscopiques de Handa et Tse (Handa & JS Tse 1986), le modèle est en accord avec l'expérience. En effet, l'écart moyen pour l'évaluation de la pression d'équilibre est de 8,1 % (de 4,1% pour la composition en CO₂ et raisonnablement de 10,4 % pour l'évaluation de la composition du N₂).

Les résultats montrent que le modèle basé sur les paramètres de Handa et Tse (Handa & JS Tse 1986) (modèle 3) semble être le meilleur choix.

Nous avons appliqué les trois modèles, avec à chaque fois les trois ensembles de paramètres macroscopiques correspondants aux auteurs : ((1)(Dharmawardhana 1980), (2) (John et al. 1985) et (3) (Handa & JS Tse 1986)), aux données expérimentales d'équilibre d'un hydrate pur de N₂ issues des travaux de Van Cleeff et Diepen (van Cleeff & Diepen 1960).

Les résultats sont consignés dans le Tableau IV.14. La comparaison des résultats expérimentaux et des résultats de simulation à travers l'écart moyen (ADi) montre qu'aucun des trois modèles n'est assez satisfaisant.

Tableau IV.12 Comparaison des résultats expérimentaux au modèle pour l'hydrate de CO_2 , l'hydrate de CH_4 et CO_2-CH_4

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P_{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P_{eq} MPa	%D3	Fraction molaire dans la Phase hydrate $\pm 0,06$			
				z_{CO_2}	z_{CH_4}	x_{CO_2}	x_{CH_4}			x_{CO_2}	%D3	x_{CH_4}	%D3
(a)	SI	277,15	2,04	1	0	1	0	2	1,92	1	0	0	0
(a)	SI	277,15	2,36	0,64	0,36	0,77	0,23	2,32	1,72	0,76	1,16	0,24	3,83
(a)	SI	277,15	2,55	0,52	0,48	0,68	0,32	2,47	3,15	0,67	1,09	0,33	2,28
(a)	SI	277,15	2,8	0,36	0,64	0,54	0,46	2,74	2,18	0,53	1,17	0,47	1,34
(a)	SI	277,15	3,55	0,11	0,89	0,21	0,79	3,39	4,56	0,21	0,2	0,79	0,06
(a)	SI	277,15	3,9	0	1	0	1	3,88	0,59	0	0	1	0
(b)	SI	273,3	1,42	1	0	1	0	1,27	10,25	1		0	
(b)	SI	275,5	1,63	1	0	1	0	1,64	0,83	1		0	
(b)	SI	276,8	1,9	1	0	1	0	1,92	0,93	1		0	
(b)	SI	277,6	2,11	1	0	1	0	2,11	0,17	1		0	
(b)	SI	279,1	2,55	1	0	1	0	2,55	0,04	1		0	
(b)	SI	280,6	3,12	1	0	1	0	3,11	0,29	1		0	
(b)	SI	281,5	3,51	1	0	1	0	3,53	0,7	1		0	
(b)	SI	282,1	3,81	1	0	1	0	3,87	1,5	1		0	
(b)	SI	282,9	4,37	1	0	1	0	4,37	0,01	1		0	
(c)	SI	273,4	2,68	0	1	0	1	2,63	1,94	0		1	
(c)	SI	274,6	3,05	0	1	0	1	2,97	2,67	0		1	
(c)	SI	276,7	3,72	0	1	0	1	3,7	0,62	0		1	
(c)	SI	278,3	4,39	0	1	0	1	4,37	0,46	0		1	
(c)	SI	279,6	5,02	0	1	0	1	5,05	0,61	0		1	
(c)	SI	280,9	5,77	0	1	0	1	5,83	0,97	0		1	
(c)	SI	282,3	6,65	0	1	0	1	6,9	3,8	0		1	
(c)	SI	283,6	7,59	0	1	0	1	8,11	6,8	0		1	
(c)	SI	284,7	8,55	0	1	0	1	9,34	9,25	0		1	
(c)	SI	285,7	9,17	0	1	0	1	10,73	17,06	0		1	
(c)	SI	286,4	10,57	0	1	0	1	11,87	12,34	0		1	
								AD1	2,22		1,15		2,46
								AD2	3,16		1,67		3,14
								AD3	3,04		0,60		1,25

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (a) résultats expérimentaux des travaux de (Thiam 2007) (b) et (c) résultats d'équilibre des travaux de (Adisasmito et al. 1991) AD(i) représente l'écart moyen en référence au modèle $i=1,3$ dans lesquels les références sont des auteurs suivants (1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.13 Donnée expérimentales et comparaison au modèle pour l'hydrate de gaz CO_2-N_2

S	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T ^(a) (K)	P _{eq} ^(a) (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Fraction molaire dans la Phase hydrate ± 0,06			
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	%D3	x _{N2}	%D3
(a)	SI	273,4	6,1	0,16	0,84	0,66	0,34	5,79	5,01	0,59	10,2	0,41	19,62
(a)	SI	274,5	6,2	0,16	0,84	0,66	0,34	6,49	4,7	0,59	9,86	0,41	18,89
(a)	SI	275,4	6,4	0,19	0,82	0,66	0,34	6,73	5,13	0,62	6,08	0,38	11,6
(a)	SI	276,5	6,6	0,02	0,80	0,58	0,42	7,41	12,26	0,63	7,13	0,37	10,02
(a)	SI	273,9	5,9	0,25	0,75	0,75	0,25	4,38	25,74	0,71	5,42	0,29	16,43
(a)	SI	274,7	5,9	0,26	0,75	0,73	0,27	4,82	18,29	0,71	3,08	0,29	8,33
(a)	SI	276	5,9	0,26	0,74	0,70	0,30	5,57	5,54	0,71	0,17	0,29	0,41
(a)	SI	276,9	6	0,27	0,74	0,70	0,30	6,29	4,76	0,70	0,58	0,30	1,38
(a)	SI	277,8	6,3	0,29	0,71	0,67	0,33	6,62	5,04	0,72	6,59	0,28	13,43
(a)	SI	278,1	6,4	0,30	0,71	0,69	0,31	6,84	6,87	0,72	3,58	0,28	8,01
(a)	SI	278,4	6,4	0,30	0,71	0,72	0,29	7,17	12,06	0,71	0,38	0,29	0,96
(a)	SI	278,6	6,5	0,30	0,70	0,70	0,31	7,27	11,8	0,72	2,96	0,28	6,74
(a)	SI	275,4	6,1	0,20	0,80	0,67	0,33	6,29	3,04	0,64	4,25	0,36	8,64
(a)	SI	276,0	6,2	0,22	0,78	0,65	0,35	6,44	3,93	0,66	1,26	0,34	2,33
(a)	SI	280,1	5,3	0,56	0,44	0,85	0,16	5,17	2,47	0,87	2,4	0,13	13,08
(a)	SI	281,1	5,6	0,59	0,42	0,82	0,18	5,79	3,47	0,87	6,14	0,13	27,8
								AD1	39,18		10,31		25,20
								AD2	70,81		53,67		127,3
								AD3	8,13		4,38		10,38

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (a) résultats expérimentaux de la présente étude.

AD(i) représente l'écart moyen en référence au modèle i = 1, 2, 3 dans lesquels les références sont des auteurs suivants

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.14 Comparaison des résultats de (van Cleeff & Diepen 1960) au modèle pour l'hydrate de N₂

Source	Résultats Expérimentaux		Résultats de simulation					
	T (K)	P _{eq} MPa	Modèle (3)		Modèle (2)		Modèle (1)	
			P _{eq} MPa	%D3	P _{eq} MPa	%D3	P _{eq} MPa	%D3
(d)	273,20	16,01	13,17	17,72	13,62	14,96	13,63	14,86
(d)	273,20	16,31	13,17	19,24	13,62	16,52	13,63	16,42
(d)	273,40	16,62	13,49	20,74	13,93	16,17	13,93	16,17
(d)	274,00	17,53	14,50	23,05	14,95	14,74	14,98	14,56
(d)	274,20	17,73	14,85	18,21	15,29	13,74	15,33	13,56
(d)	274,80	19,15	15,99	22,45	16,43	14,18	16,50	13,81
(d)	274,80	19,25	15,99	16,93	16,43	14,63	16,50	14,26
(d)	275,20	19,66	16,78	18,67	17,23	12,38	17,32	11,90
(d)	275,60	20,67	17,67	18,81	18,11	12,38	18,18	12,07
(d)	275,80	21,58	18,11	18,13	18,56	14,02	18,65	13,58
(d)	276,20	22,39	19,06	19,11	19,25	14,02	19,62	12,39
(d)	276,60	23,10	20,06	17,48	20,49	11,31	20,61	10,76
(d)	277,20	24,83	21,66	19,21	22,10	10,99	22,26	10,35
(d)	278,20	27,36	24,70	20,84	25,11	8,23	25,32	7,47
(d)	278,20	27,97	24,70	11,70	25,11	10,23	25,32	9,49
(d)	278,60	28,27	26,06	12,64	26,44	6,48	26,66	5,69
(d)	279,20	29,89	28,24	12,82	28,56	4,45	28,85	3,49
(d)	279,20	30,30	28,24	6,78	28,56	5,74	28,85	4,80
(d)	280,20	33,94	32,33	16,78	32,55	4,09	32,42	4,47
(d)	281,20	37,49	37,05	13,77	36,98	1,35	37,49	0,00
(d)	281,60	38,61	39,14	4,05	39,26	1,69	39,64	2,68
(d)	282,20	41,44	42,49	5,56	41,54	0,25	42,94	3,61
(d)	283,20	45,90	48,76	7,42	48,64	5,96	49,14	7,06
(d)	284,20	50,66	55,98	3,75	55,60	9,76	56,17	10,88
(d)	284,60	52,29	59,15	7,06	57,76	10,45	59,28	13,36
(d)	285,20	55,43	64,28	6,71	63,58	14,71	64,21	15,85
(d)	286,20	61,40	73,71	4,69	71,94	17,17	72,95	18,82
(d)	287,20	67,79	84,73	8,74	83,09	22,56	83,85	23,69
(d)	287,80	71,23	92,08	18,96	90,18	26,60	90,69	27,31
(d)	288,40	74,58	100,10	23,46	98,29	31,78	98,54	32,12
(d)	289,20	81,47	112,00	22,82	109,40	34,32	109,60	34,63
(d)	290,20	89,37	128,70	25,28	126,10	41,15	125,40	40,59
(d)	290,60	92,21	136,70	39,55	133,70	45,05	132,30	43,95
(d)	291,00	95,86	144,80	42,70	140,80	46,92	140,30	46,40
AD1								15,62
AD2						15,74		
AD3				16,64				

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (d) résultats des travaux de (van Cleeff & Diepen 1960)
AD(i) représente l'écart moyen en référence au modèle $i=1,3$ dans lesquels les références sont des auteurs suivants :
(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

2.1.1.2 *Validation du meilleur jeu de paramètres internes*

Cette étape consiste en la validation du meilleur jeu de paramètres avec les données expérimentales de l'équilibre du mélange N_2-CH_4 , issus de la littérature.

En effet, la littérature présente un grand nombre de données expérimentales donnant la pression d'équilibre en fonction de la température et la composition en gaz, en particulier pour les gaz purs et les mélanges de gaz binaires. Mais rares sont les données complètes, celles qui donnent la pression, la température, la composition de la phase gaz ainsi que la composition de la phase hydrate. Cependant, Jhaveri et Robinson (Jhaveri & Robinson 1965), donnent dans leurs travaux l'ensemble des données d'équilibre pour le mélange N_2-CH_4 (pression, température, compositions des phases gaz et hydrate).

La comparaison de ces données avec les résultats de la simulation, sont présentés dans le Tableau 18. Le meilleur modèle, continue à être le modèle 3 (paramètres de Kihara optimisés avec les données macroscopiques de (Handa & JS Tse 1986)) avec un écart raisonnable moyen de 13% pour la pression et autour de 10 % pour la composition.

Tableau IV.15 Comparaison des résultats de (Jhaveri & Robinson 1965) aux résultats de la simulation pour l'hydrate de N_2-CH_4

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation						
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate				
				z _{N2}	z _{CH4}	x _{N2}	x _{CH4}			x _{N2}	%D3	x _{CH4}	%D3	
(e)	SI	273,2	2,64	0	1	0	1	2,58	2,4	0				
(e)	SI	273,2	3,62	0,16	0,84	0,07	0,94	2,99	17,4	0,04	33,01	0,96	2,3	
(e)	SI	273,2	4,31	0,31	0,69	0,1	0,9	3,51	18,45	0,1	0,81	0,9	0,09	
(e)	SI	273,2	5,35	0,53	0,47	0,2	0,8	4,73	11,67	0,21	6,97	0,79	1,74	
(e)	SI	273,2	6,55	0,65	0,36	0,35	0,65	5,75	12,26	0,31	12,52	0,69	6,74	
(e)	SI	273,2	7,75	0,73	0,28	0,43	0,58	6,74	12,97	0,39	7,79	0,61	5,76	
(e)	SI	273,2	10,64	0,82	0,19	0,62	0,38	8,37	21,36	0,52	15,94	0,48	26,01	
(e)	SI	273,2	11,65	0,88	0,12	0,71	0,29	10,07	13,57	0,65	8,89	0,35	21,77	
(e)	SII	273,2	12,77	0,9	0,1	0,77	0,24	10,61	16,93	0,77	1	0,23	3,24	
(e)	SI	277,4	3,86	0	1	0	1	3,98	3,15	0				
(e)	SI	277,4	5,2	0,44	0,56	0,18	0,82	6,59	26,66	0,17	5,87	0,83	1,29	
(e)	SI	277,4	8,11	0,63	0,37	0,31	0,69	9,07	11,86	0,31	0,19	0,69	0,08	
(e)	SI	277,4	10,34	0,74	0,26	0,47	0,53	11,5	11,24	0,43	7,72	0,57	6,85	
(e)	SI	277,4	12,06	0,78	0,22	0,56	0,44	12,7	5,28	0,49	12,48	0,51	15,89	
(e)	SII	277,4	13,32	0,93	0,07	0,81	0,19	18,9	41,92	0,84	3,37	0,16	14,38	
(e)	SII	277,4	14,59	0,94	0,06	0,86	0,14	19,51	33,69	0,87	0,86	0,13	5,26	
(e)	SII	277,4	16,21	1	0	1	0	22,23	37,13	1				
(e)	SI	279,8	5,14	0	1	0	1	5,17	0,57	0				
(e)	SI	279,8	7,14	0,35	0,65	0,09	0,91	7,69	7,76	0,13	40,58	0,87	4,06	
(e)	SI	279,8	8,37	0,46	0,54	0,22	0,78	9,06	8,29	0,19	15,14	0,81	4,37	
(e)	SI	279,8	15,55	0,75	0,25	0,55	0,45	16,16	3,95	0,46	15,68	0,54	19,16	
(e)	SI	279,8	20,67	0,84	0,16	0,68	0,32	20,58	0,43	0,61	10,86	0,39	23,07	
(e)	SII	279,8	25,23	0,91	0,09	0,8	0,2	25,62	1,53	0,82	2,83	0,18	11,47	
(e)	SII	279,8	32,42	1	0	1	0	30,62	5,55	1				
								AD1	27,50		20,04		23,67	
								AD2	66,01		123,7		61,82	
								AD3	13,58		10,66		9,13	

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (e) résultats des travaux de (Jhaveri & Robinson 1965)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model $i=1,3$ dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

2.1.2 Etape 2 – Validation du modèle

A partir de l'étape précédente (Etape1), nous avons obtenue trois jeux de paramètres de Kihara optimisés, basés sur trois ensembles de paramètres macroscopiques suivants trois différents auteurs : Dharmawardhana (Dharmawardhana 1980) (modèle 1), John et al (John et al. 1985) (modèle 2) et Handa et Tse (modèle 3) (Handa & JS Tse 1986) (voir Tableau IV.2). Par la suite, chaque ensemble de paramètres (2 paramètres macroscopiques + 3 paramètres Kihara) est implémenté dans le modèle de van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959). Puis, les résultats de simulation sont comparés aux données disponibles dans la littérature. Les résultats expérimentaux qui présentent un jeu complet de données (P, T, z, x) pour le mélange CO₂-N₂ sont ceux obtenus par Seo et al (Seo et al. 2000) , Kang et al (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001), ainsi que Belandria (Belandria et al. 2010). Nous nous sommes également intéressé au mélange CO₂-CH₄, pour lequel, il existe des ensembles complets de données (P, T, z, x). les données sont issues des travaux de Seo et al (Seo et al. 2000), Belandria (Belandria et al. 2011) et Ohgaki (Ohgaki et al. 1996) (voir les Tableaux IV.16, IV.17, IV.18, IV.19, IV.20 respectivement).

Après avoir optimisé les paramètres du modèle de van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959) avec nos résultats expérimentaux, en utilisant les paramètres macroscopique de Handa et Tse (Handa & JS Tse 1986) et les paramètres de Kihara du Tableau (14). Nous présentons, dans cette étape, les résultats de simulations issus du modèle optimisé avec les données trouvées dans la littérature pour les systèmes de gaz CO₂-N₂ et CO₂-CH₄. Pour le mélange CO₂-N₂, les résultats sont présentés dans les Tableaux IV.16, IV.17 et IV.18 pour (Seo et al. 2000), (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) et (Belandria et al. 2010) respectivement. Pour le mélange CO₂-CH₄ les résultats sont consignés dans les Tableaux IV.19, IV.20, IV.21 pour (Seo et al. 2000), (Belandria et al. 2011) et (Ohgaki et al. 1996) respectivement.

Tableau IV.16 Comparaison des données de (Seo et al. 2000) aux résultats du modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate			
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	%D3	x _{N2}	%D3
(f)	SI	274,0	1,39	1,00	0,00	1,00	0,00	1,38	1,19	1,00		0,00	
(f)	SI	274,0	1,77	0,82	0,18	0,99	0,02	1,65	6,48	0,97	2,01	0,03	132,10
(f)	SI	274,0	2,35	0,60	0,40	0,95	0,05	2,18	7,19	0,91	4,90	0,09	96,47
(f)	SI	274,0	2,84	0,50	0,50	0,93	0,07	2,54	10,58	0,87	6,48	0,13	86,29
(f)	SI	274,0	3,46	0,40	0,60	0,90	0,10	3,09	10,83	0,82	9,02	0,18	81,27
(f)	SI	274,0	7,24	0,21	0,79	0,58	0,42	5,18	28,44	0,66	12,67	0,34	17,76
(f)	SI	274,0	11,20	0,12	0,88	0,34	0,66	7,60	32,15	0,50	46,42	0,50	24,19
(f)	SI	274,0	14,93	0,05	0,95	0,18	0,82	11,45	23,32	0,29	59,15	0,71	12,92
(f)	SII	274,0	17,93	0,00	1,00	0,00	1,00	14,50	19,10	0,00		1,00	
(f)	SI	277,0	1,95	1,00	0,00	1,00	0,00	1,97	0,62	1,00		0,00	
(f)	SI	277,0	2,60	0,85	0,15	0,98	0,02	2,29	11,86	0,97	0,98	0,03	43,87
(f)	SI	277,0	3,38	0,59	0,41	0,95	0,05	3,22	4,71	0,89	5,68	0,11	98,59
(f)	SI	277,0	5,23	0,39	0,61	0,89	0,11	4,61	11,96	0,80	10,09	0,20	78,98
(f)	SI	277,0	11,98	0,18	0,82	0,54	0,46	8,77	26,79	0,58	7,95	0,42	9,34
(f)	SI	277,0	15,50	0,12	0,88	0,35	0,65	11,65	24,82	0,46	30,72	0,54	16,73
(f)	SI	277,0	19,17	0,07	0,93	0,19	0,81	15,58	18,75	0,31	61,76	0,69	14,75
(f)	SII	277,0	24,04	0,00	1,00	0,00	1,00	21,12	12,15	0,00		1,00	
(f)	SI	280,0	2,80	1,00	0,00	1,00	0,00	2,87	2,45	1,00		0,00	
(f)	SI	280,0	3,60	0,83	0,18	0,98	0,02	3,48	3,36	0,96	1,88	0,04	78,27
(f)	SI	280,0	4,23	0,70	0,30	0,96	0,04	4,09	3,32	0,92	4,25	0,08	105,20
(f)	SI	280,0	5,07	0,59	0,41	0,94	0,06	4,82	4,88	0,88	6,70	0,12	111,20
(f)	SI	280,0	8,28	0,39	0,61	0,86	0,14	7,09	14,29	0,77	10,51	0,23	66,86
(f)	SI	280,0	14,97	0,25	0,75	0,64	0,36	10,80	27,89	0,64	0,18	0,36	0,31
(f)	SI	280,0	20,75	0,17	0,83	0,45	0,55	14,80	28,67	0,52	15,82	0,48	12,95
(f)	SI	280,0	26,69	0,09	0,91	0,22	0,78	21,66	18,85	0,34	53,73	0,66	15,30
(f)	SII	280,0	32,31	0,00	1,00	0,00	1,00	31,41	2,78	0,00		1,00	
								AD1	6,61		9,25		19,64
								AD2	61,64		43,31		367,9
								AD3	13,75		17,54		55,16

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(f) résultats des travaux de (Seo et al. 2000)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model i = 1,3 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.17 Données expérimentales de (Kang et al. 2001) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-N_2

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate			
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	%D3	x _{N2}	%D3
(g)	SI	238	1,36	1	0	1	0	1,38	1,06	1		0	
(g)	SI	238	1,73	0,82	0,18	0,99	0,02	1,65	4,31	0,97	2,01	0,03	132,06
(g)	SI	238	2,3	0,6	0,4	0,95	0,05	2,18	4,88	0,91	4,71	0,09	89,48
(g)	SI	238	2,77	0,5	0,5	0,93	0,07	2,54	8,51	0,87	6,48	0,13	86,29
(g)	SI	238	3,48	0,4	0,6	0,9	0,1	3,09	11,34	0,82	9,02	0,18	81,27
(g)	SI	238	7,07	0,21	0,79	0,58	0,42	5,18	26,79	0,66	12,67	0,34	17,76
(g)	SI	238	10,95	0,12	0,88	0,34	0,66	7,6	30,59	0,5	46,42	0,5	24,19
(g)	SI	238	14,59	0,05	0,95	0,18	0,82	11,45	21,56	0,29	59,15	0,71	12,92
(g)	SII	238	17,52	0	1	0	1	14,5	17,24	0		1	
(g)	SI	241	1,91	1	0	1	0	1,97	2,89	1			
(g)	SI	241	2,54	0,85	0,15	0,98	0,02	2,29	9,78	0,97	1,16	0,03	56,81
(g)	SI	241	3,3	0,57	0,43	0,95	0,05	3,32	0,51	0,88	6,48	0,12	112,36
(g)	SI	241	5,12	0,39	0,61	0,89	0,11	4,61	10,02	0,8	10,09	0,2	78,98
(g)	SI	241	11,71	0,18	0,82	0,54	0,46	8,77	25,1	0,58	7,95	0,42	9,34
(g)	SI	241	15,15	0,12	0,88	0,35	0,65	11,4	24,76	0,47	33,3	0,53	18,14
(g)	SI	241	18,74	0,07	0,93	0,19	0,81	15,58	16,87	0,31	61,76	0,69	14,75
(g)	SII	241	23,5	0	1	0	1	21,12	10,13	0		1	
(g)	SI	241	1,91	1	0	1	0	1,97	2,89	1			0
(g)	SI	241	2,54	0,85	0,15	0,98	0,02	2,29	9,78	0,97	1,16	0,03	56,81
(g)	SI	244	2,74	1	0	1	0	2,87	4,73	1			0
(g)	SI	244	3,52	0,83	0,17	0,98	0,02	3,46	1,72	0,96	2,1	0,04	102,7
(g)	SI	244	4,14	0,7	0,3	0,96	0,04	4,09	1,15	0,92	4,13	0,08	99,01
(g)	SI	244	4,95	0,59	0,41	0,94	0,06	4,82	2,61	0,88	6,38	0,12	99,94
(g)	SI	244	8,09	0,39	0,61	0,86	0,14	7,09	12,33	0,77	10,09	0,23	61,97
(g)	SI	244	14,64	0,25	0,75	0,64	0,36	10,8	26,25	0,64	0,18	0,36	0,31
(g)	SI	244	20,29	0,17	0,83	0,45	0,55	14,8	27,04	0,52	15,82	0,48	12,95
(g)	SI	244	26,09	0,09	0,91	0,22	0,78	21,66	16,99	0,34	54,91	0,66	15,49
(g)	SII	244	31,58	0	1	0	1	31,41	0,54	0		1	
(g)	SI	244	2,74	1	0	1	0	2,87	4,73	1			0
								AD1	7,19		8,69		18,96
								AD2	55,89		41,97		393,2
								AD3	11,62		16,95		56,40

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(g) résultats des travaux de (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au modèle i = 1, 2, 3 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.18 *Données expérimentales de (Belandria et al. 2010) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-N₂*

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate			
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	%D3	x _{N2}	%D3
(h)	SI	273,6	2,03	0,62	0,38	0,97	0,03	2,03	0,11	0,91	6,17	0,09	199,42
(h)	SI	273,6	8,15	0,17	0,83	0,66	0,34	5,37	34,10	0,61	7,44	0,39	14,25
(h)	SI	273,6	11,94	0,18	0,82	0,37	0,63	5,17	56,73	0,62	66,43	0,38	39,52
(h)	SI	273,6	2,96	0,43	0,57	0,90	0,10	2,74	7,64	0,83	7,05	0,17	61,40
(h)	SI	273,6	3,76	0,32	0,68	-	-	3,46	8,06	0,77	-	0,23	-
(h)	SI	274,6	2,54	0,73	0,27	0,74	0,26	1,98	22,30	0,94	27,31	0,06	77,32
(h)	SI	274,9	5,20	0,72	0,28	0,79	0,21	2,08	60,12	0,94	18,94	0,06	70,39
(h)	SI	275,2	2,29	0,66	0,34	0,90	0,10	2,32	1,49	0,92	2,41	0,08	20,99
(h)	SI	275,2	2,64	0,73	0,27	0,89	0,11	2,12	19,85	0,94	5,85	0,06	46,40
(h)	SI	275,2	3,26	0,45	0,55	0,88	0,12	3,21	1,49	0,84	4,82	0,16	34,99
(h)	SI	275,2	4,05	0,36	0,64	-	-	3,85	4,81	0,78	-	0,22	-
(h)	SI	275,2	7,45	0,17	0,83	0,82	0,18	6,45	13,47	0,60	26,79	0,40	119,61
(h)	SI	275,2	8,25	0,18	0,82	0,80	0,20	6,40	22,36	0,60	24,76	0,40	98,41
(h)	SI	275,2	12,75	0,16	0,84	0,38	0,62	6,79	46,73	0,58	50,59	0,42	31,27
(h)	SI	275,6	2,71	0,73	0,27	0,76	0,24	2,22	18,21	0,94	22,97	0,06	74,35
(h)	SI	275,8	5,38	0,72	0,28	0,80	0,20	2,31	57,16	0,94	16,71	0,06	67,66
(h)	SI	276,1	2,50	0,68	0,32	0,98	0,02	2,48	0,70	0,92	6,04	0,08	371,58
(h)	SI	276,1	2,87	0,73	0,27	0,79	0,21	2,36	17,77	0,94	18,83	0,06	70,82
(h)	SI	276,1	3,70	0,49	0,51	0,70	0,30	3,34	9,70	0,85	21,10	0,15	49,95
(h)	v	276,1	4,40	0,40	0,60	0,69	0,31	3,97	9,78	0,80	16,66	0,20	36,74
(h)	SI	276,1	8,58	0,20	0,80	0,57	0,43	6,68	22,13	0,62	8,29	0,38	11,17
(h)	SI	276,7	3,70	0,49	0,51	0,70	0,30	3,60	2,69	0,85	20,69	0,15	48,98
(h)	SI	277,1	2,71	0,71	0,30	0,84	0,16	2,75	1,57	0,93	10,84	0,07	56,07
(h)	SI	277,3	3,13	0,73	0,27	0,83	0,17	2,73	12,80	0,94	12,81	0,06	62,54
(h)	SI	277,8	6,16	0,75	0,25	0,86	0,14	2,85	53,73	0,94	8,74	0,06	55,50
(h)	SI	278,1	2,97	0,73	0,27	0,89	0,11	3,03	1,78	0,93	4,88	0,07	39,45
(h)	SI	278,1	3,41	0,73	0,27	0,75	0,25	2,99	12,37	0,94	24,34	0,06	73,80
(h)	SI	278,1	4,19	0,52	0,48	0,66	0,35	4,08	2,61	0,86	30,76	0,14	58,39
(h)	SI	278,1	9,15	0,23	0,77	0,54	0,46	7,80	14,69	0,64	18,83	0,36	22,19
(h)	SI	278,1	14,26	0,13	0,87	0,51	0,49	11,22	21,31	0,48	7,23	0,52	7,62
(h)	SI	279,7	4,82	0,56	0,44	0,70	0,30	4,79	0,61	0,86	23,66	0,14	54,68
(h)	SI	279,7	10,02	0,26	0,74	0,61	0,39	8,84	11,78	0,66	9,06	0,34	13,99
(h)	SI	279,7	15,82	0,15	0,85	0,55	0,45	12,79	19,12	0,50	9,99	0,50	12,25
(h)	SI	281,2	17,63	0,18	0,82	0,58	0,42	14,34	18,67	0,52	10,68	0,48	14,99
(h)	SI	281,7	6,33	0,75	0,25	0,81	0,19	4,93	22,05	0,92	14,71	0,08	61,12
								AD1	26,46		20,03		58,87
								AD2	37,69		35,81		202,94

AD3

18,01

17,16

62,96

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (h) résultats des travaux de (Belandria et al. 2010)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model $i=1,3$ dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Dans le cas du système $\text{CO}_2\text{-N}_2$, aucun modèle n'est capable de prédire, avec une bonne précision, à la fois la pression et la composition, et ceci pour les deux sources de données ((Seo et al. 2000) Tableau IV.16, (S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001) Tableau IV.17 et (Belandria et al. 2010) Tableau IV.18),

Pour le Système $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (Tableaux IV.16, IV.17 et IV.18), le modèle (2) (paramètre macroscopiques de (John et al. 1985)) ne montre aucune efficacité alors que les modèles (1) et (3) ((1) (Dharmawardhana 1980) et (3)(Handa & JS Tse 1986)) donnent de meilleures prédiction de la pression d'équilibre et de la composition en CO_2 . Le modèle (1) s'avère néanmoins plus précis (écarts plus faibles). En effet, pour le modèle (1), la pression d'équilibre est évaluée avec une précision de 6,61% ((Seo et al. 2000)-Tableau IV.16) et 7;19% ((S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001)-Tableau IV.17), alors que pour le modèle 3 , les précisions de la pression d'équilibres sont de 13,75, % ((Seo et al. 2000)-Tableau IV.16) et 11,62% ((S. -P. Kang, H. Lee, C. -S. Lee, et al. 2001)-Tableau IV.17). Ceci n'est pas le cas pour les résultats de Belandria (Belandria et al. 2010) ou le modèle (3) est le plus précis pour avec une précision de 18 %, sur le calcul de la pression d'équilibre, contre 26,46% pour le modèle (1).

Tableau IV.19 Données expérimentales de (Seo et al. 2000) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-CH_4

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate			
				z _{CO2}	z _{CH4}	x _{CO2}	x _{CH4}			x _{CO2}	%D3	x _{CH4}	%D3
(i)	SI	273,1	2	0,28	0,72	0,92	0,08	1,87	6,59	0,46	49,93	0,54	537,5
(i)	SI	274,1	2	0,4	0,6	0,94	0,06	1,9	4,81	0,58	38,4	0,42	561,6
(i)	SI	275,4	2	0,61	0,39	0,98	0,02	1,93	3,33	0,74	24,58	0,26	1340
(i)	SI	276,3	2	0,79	0,21	1	0	1,96	2,24	0,87	13,01	0,13	4324
(i)	SI	273,8	2,6	0,13	0,87	0,66	0,34	2,34	9,88	0,25	62,44	0,75	122,3
(i)	SI	274,9	2,6	0,23	0,77	0,85	0,15	2,37	8,66	0,39	53,57	0,61	296,6
(i)	SI	276,3	2,6	0,42	0,59	0,93	0,07	2,4	7,52	0,58	37,4	0,42	475,0
(i)	SI	277,5	2,6	0,64	0,36	0,98	0,02	2,42	7,06	0,76	22,69	0,24	1171
(i)	SI	278,1	2,6	0,83	0,17	0,99	0,01	2,38	8,36	0,89	10,45	0,11	1731
(i)	SI	276,6	3,5	0,13	0,87	0,65	0,35	3,13	10,44	0,25	61,63	0,75	113,0
(i)	SI	277,6	3,5	0,25	0,75	0,73	0,27	3,14	10,32	0,41	44,6	0,59	122,4
(i)	SI	279	3,5	0,42	0,58	0,89	0,11	3,26	6,82	0,57	35,59	0,43	287,9
(i)	SI	279,9	3,5	0,61	0,39	0,95	0,05	3,26	6,82	0,73	23,62	0,27	468,4
(i)	SI	280,5	3,5	0,83	0,17	0,99	0,01	3,22	7,95	0,88	10,97	0,12	1556
								AD1	10,11		36,2		770,4
								AD2	9,62		35,13		976,7
								AD3	7,19		34,92		936,4

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(i) résultats des travaux de (Seo et al. 2000)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model i =1,3 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.20 Données expérimentales de (Belandria et al. 2011) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-CH_4

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate			
				z _{CO2}	z _{CH4}	x _{CO2}	x _{CH4}			x _{CO2}	%D3	x _{CH4}	%D3
(j)	SI	273,6	2,23	0,14	0,86	-	-	2,24	0,21	0,27	-	0,73	-
(j)	SI	273,6	2,42	0,13	0,88	-	-	2,27	5,90	0,24	-	0,76	-
(j)	SI	273,6	2,44	0,08	0,92	0,10	0,90	2,39	2,15	0,17	73,22	0,83	7,78
(j)	SI	273,6	1,84	0,35	0,66	0,55	0,45	1,87	1,48	0,52	5,34	0,48	6,50
(j)	SI	273,6	1,94	0,29	0,71	0,39	0,61	1,96	0,82	0,46	17,07	0,54	11,01
(j)	SI	273,6	2,05	0,22	0,78	0,29	0,71	2,07	1,27	0,38	28,38	0,62	11,82
(j)	SI	273,6	1,51	0,63	0,37	0,88	0,12	1,56	3,28	0,76	14,08	0,24	107,33
(j)	SI	273,6	1,61	0,55	0,45	0,80	0,20	1,64	1,87	0,70	13,10	0,30	52,75
(j)	SI	275,2	2,58	0,17	0,83	0,34	0,66	2,57	0,46	0,30	11,41	0,70	5,82
(j)	SI	275,2	2,71	0,13	0,87	-	-	2,67	1,46	0,24	-	0,76	-
(j)	SI	275,2	2,77	0,09	0,91	0,18	0,82	2,79	0,97	0,17	3,73	0,83	0,81
(j)	SI	275,2	2,12	0,38	0,62	0,65	0,35	2,15	1,42	0,55	14,99	0,45	27,84
(j)	SI	275,2	2,22	0,30	0,70	0,59	0,41	2,29	3,26	0,47	19,97	0,53	28,27
(j)	SI	275,2	2,40	0,23	0,77	0,37	0,63	2,44	1,52	0,38	4,52	0,62	2,61
(j)	SI	275,2	1,79	0,66	0,34	0,83	0,17	1,84	2,48	0,77	6,83	0,23	33,56
(j)	SI	275,2	1,87	0,57	0,44	0,75	0,25	1,93	3,40	0,71	6,06	0,29	18,37
(j)	SI	276,1	2,81	0,18	0,82	0,26	0,74	2,79	0,94	0,32	19,37	0,68	6,95
(j)	SI	276,1	3,03	0,13	0,87	0,24	0,76	2,92	3,49	0,25	4,30	0,75	1,35
(j)	SI	276,1	3,03	0,10	0,90	0,24	0,76	3,04	0,26	0,19	21,10	0,81	6,59
(j)	v	276,1	2,32	0,41	0,60	0,64	0,36	2,35	1,22	0,57	11,66	0,43	21,10
(j)	SI	276,1	2,50	0,32	0,69	0,40	0,60	2,50	0,31	0,48	19,94	0,52	13,29
(j)	SI	276,1	2,69	0,23	0,77	0,31	0,69	2,67	0,71	0,38	23,24	0,62	10,54
(j)	SI	276,1	1,99	0,67	0,33	0,88	0,12	2,02	1,77	0,78	11,05	0,22	78,76
(j)	SI	276,1	2,17	0,58	0,42	0,78	0,22	2,12	2,71	0,71	8,91	0,29	32,35
(j)	SI	278,1	3,42	0,20	0,80	0,23	0,77	3,39	0,63	0,34	45,58	0,66	13,85
(j)	SI	278,1	3,63	0,14	0,86	0,23	0,78	3,58	1,28	0,25	11,65	0,75	3,38
(j)	SI	278,1	3,80	0,10	0,90	0,15	0,85	3,71	2,31	0,19	31,64	0,81	5,50
(j)	SI	278,1	3,04	0,32	0,68	0,46	0,54	3,09	1,86	0,48	5,04	0,52	4,24
(j)	SI	278,1	3,32	0,23	0,77	0,27	0,73	3,31	0,30	0,38	38,60	0,62	14,49
(j)	SI	278,1	2,45	0,69	0,31	-	-	2,52	2,75	0,79	-	0,21	-
(j)	SI	278,1	2,58	0,61	0,39	0,79	0,21	2,62	1,37	0,73	7,21	0,27	26,47
(j)	SI	279,2	3,57	0,20	0,80	0,27	0,73	3,83	7,29	0,33	25,93	0,67	9,40
(j)	SI	280,2	4,49	0,15	0,85	0,31	0,69	4,47	0,34	0,26	16,61	0,74	7,36
(j)	SI	280,2	4,66	0,11	0,89	0,25	0,76	4,61	0,96	0,20	19,48	0,80	6,32
(j)	SI	280,2	3,54	0,34	0,66	0,73	0,27	3,86	9,09	0,49	32,39	0,51	86,25
(j)	SI	280,2	4,11	0,24	0,77	0,34	0,66	4,17	1,41	0,37	9,69	0,63	4,97
(j)	SI	280,2	3,14	0,62	0,38	0,86	0,14	3,34	6,52	0,73	15,34	0,27	94,23

(j)	SI	280,2	3,48	0,49	0,51	0,79	0,21	3,55	1,88	0,63	20,66	0,37	76,80
(j)	SI	282,2	5,77	0,11	0,89	0,28	0,72	5,76	0,18	0,20	27,55	0,80	10,50
(j)	SI	284,2	7,19	0,12	0,89	0,11	0,89	7,26	0,94	0,19	80,97	0,81	9,70
									AD1	11,04	20,18	24,77	
									AD2	76,38	19,64	76,38	
									AD3	2,06	20,18	23,86	

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(j) résultats des travaux de (Belandria et al. 2011)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model i =1,3 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.21 Données expérimentales de (Ohgaki et al. 1996) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO₂-CH₄

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation					
		T (K)	P _{eq} (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate			
				z _{CO2}	z _{CH4}	x _{CO2}	x _{CH4}			x _{CO2}	%D3	x _{CH4}	%D3
(k)	SI	280,3	2,44	0,08	0,92	0,10	0,90	2,39	2,15	0,17	73,22	0,83	7,78
(k)	SI	280,3	3,04	1	0	1	0	2,99	1,67		100	0	
(k)	SI	280,3	3,24	0,683	0,317	0,84	0,16	3,30	1,83	0,77	7,83	0,23	41,12
(k)	SI	280,3	3,38	0,585	0,415	0,8	0,2	3,44	1,74	0,70	12,39	0,30	49,58
(k)	SI	280,3	3,6	0,488	0,512	0,67	0,33	3,60	0,09	0,62	7,04	0,38	14,30
(k)	SI	280,3	3,64	0,45	0,55	0,69	0,31	3,68	0,99	0,59	14,46	0,41	32,19
(k)	SI	280,3	3,67	0,448	0,552	0,68	0,32	3,68	0,26	0,59	13,46	0,41	28,60
(k)	SI	280,3	3,71	0,429	0,571	0,61	0,39	3,72	0,20	0,57	6,29	0,43	9,84
(k)	SI	280,3	3,77	0,384	0,616	0,6	0,4	3,81	1,12	0,53	11,65	0,47	17,47
(k)	SI	280,3	3,86	0,357	0,643	0,59	0,41	3,88	0,41	0,50	14,58	0,50	20,98
(k)	SI	280,3	4,22	0,241	0,759	0,44	0,56	4,19	0,66	0,38	13,96	0,62	10,97
(k)	SI	280,3	4,31	0,215	0,785	0,39	0,61	4,28	0,67	0,35	11,07	0,65	7,08
(k)	SI	280,3	4,32	0,217	0,783	0,36	0,64	4,27	1,20	0,35	2,96	0,65	1,66
(k)	SI	280,3	4,34	0,203	0,797	0,37	0,63	4,32	0,48	0,33	10,37	0,67	6,09
(k)	SI	280,3	4,37	0,203	0,797	0,35	0,65	4,32	1,17	0,33	5,24	0,67	2,82
(k)	SI	280,3	4,37	0,183	0,817	0,36	0,64	4,39	0,43	0,31	15,13	0,69	8,51
(k)	SI	280,3	4,44	0,179	0,821	0,36	0,64	4,40	0,80	0,30	16,62	0,70	9,35
(k)	SI	280,3	4,5	0,169	0,831	0,35	0,65	4,44	1,35	0,29	18,12	0,71	9,76
(k)	SI	280,3	4,57	0,144	0,856	0,32	0,68	4,53	0,78	0,25	21,47	0,75	10,10
(k)	SI	280,3	3,98	0,302	0,698	0,53	0,47	4,02	1,04	0,45	15,59	0,55	17,58
(k)	SI	280,3	4	0,31	0,69	0,52	0,48	4,00	0,02	0,46	12,32	0,54	13,35
(k)	SI	280,3	4,01	0,311	0,689	0,55	0,45	4,00	0,35	0,46	16,91	0,54	20,67
(k)	SI	280,3	4,06	0,288	0,712	0,51	0,49	4,06	0,02	0,43	15,25	0,57	15,87
(k)	SI	280,3	4,07	0,293	0,707	0,52	0,48	4,04	0,73	0,44	15,82	0,56	17,14
(k)	SI	280,3	4,15	0,268	0,732	0,47	0,53	4,12	0,81	0,41	12,79	0,59	11,34
(k)	SI	280,3	4,2	0,245	0,755	0,45	0,55	4,18	0,48	0,38	14,82	0,62	12,12
(k)	SI	280,3	4,58	0,141	0,859	0,32	0,68	4,55	0,72	0,25	22,83	0,75	10,74

(k)	SI	280,3	4,63	0,143	0,857	0,29	0,71	4,54	1,93	0,25	13,85	0,75	5,66
(k)	SI	280,3	4,75	0,104	0,896	0,24	0,76	4,70	1,01	0,19	20,62	0,81	6,51
(k)	SI	280,3	4,85	0,09	0,91	0,23	0,77	4,76	1,81	0,17	27,02	0,83	8,07
(k)	SI	280,3	4,99	0,065	0,935	0,16	0,84	4,88	2,28	0,13	21,69	0,87	4,13
(k)	SI	280,3	5,46	0	1	0	1	5,23	4,20	0,00		1,00	
								AD1	10,32		15,03		15,69
								AD2	81,80		36,35		22,34
								AD3	1,01		14,21		14,61

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(k) résultats des travaux de (Ohgaki et al. 1996)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model $i = 1,3$ dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Pour le système $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, dans le cas des données de Seo et al (Seo et al. 2000) (Tableau IV.19), les prédictions fournies par les trois modèles montrent des écarts très importants entre les compositions, dans la phase hydrate, de CO_2 et CH_4 (plus particulièrement la composition en CH_4 , écarts allant de 770% à 977%). Les écarts concernant la pression d'équilibre sont nettement moins élevés avec une meilleure prédiction du modèle 3 (écart de 7,19%).

Dans le cas des travaux de Belandria (Belandria et al. 2011) et Ohgaki (Ohgaki et al. 1996),(Tableaux IV.20 et IV.21 respectivement), les prédictions sont nettement meilleures pour le modèle (3), qui présente, pour le calcul de la pression d'équilibre, les écart les plus faibles (2.06 % pour Belandria et 1.01 % pour Ohgaki). Les écarts pour le calcul de la composition de la phase hydrate sont équivalents pour les trois modèles mais restent les plus faibles par rapport aux résultats de Seo et al. Particulièrement, pour Ohgaki ((Ohgaki et al. 1996) où les ecart varient autour d'une valeur très raisonnable de 15%.

Nous avons, également, effectué des comparaisons des données expérimentales qui presentents cette fois ci seulement la pression d'equilibre d'hydrate de gaz mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et CO_2CH_4 .

Les Tableaux IV.22 et IV.23, presentent respectiment les resultats de Olsen (Olsen et al. 1999) et (Bruusgaard et al. 2008) pour le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

Tableau IV.22 Données expérimentales de (Olsen et al. 1999) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-N_2

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation			
		T ^(a) (K)	P _{eq} ^(a) (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate	
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	x _{N2}
(1)	SI	274,4	3,07	0,44	0,56	-	-	2,98	2,97	0,83	0,17
(1)	SI	276	3,75	0,45	0,55	-	-	3,55	5,51	0,83	0,17
(1)	SI	278,1	4,82	0,46	0,54	-	-	4,54	5,77	0,83	0,17
(1)	SI	280,2	6,56	0,47	0,53	-	-	6,00	8,59	0,82	0,18
(1)	SI	281,1	7,27	0,47	0,53	-	-	6,79	6,57	0,81	0,19
(1)	SI	274,1	1,99	0,66	0,35	-	-	2,04	2,92	0,92	0,08
(1)	SI	277,5	2,80	0,69	0,31	-	-	2,97	5,85	0,92	0,08
(1)	SI	279,7	3,78	0,71	0,29	-	-	3,83	1,44	0,92	0,08
(1)	SI	281,3	4,85	0,72	0,28	-	-	4,80	1,07	0,92	0,08
(1)	SI	281,9	5,45	0,71	0,29	-	-	5,33	2,21	0,91	0,09
(1)	SI	273,4	6,24	0,16	0,84	-	-	5,42	13,17	0,60	0,40
(1)	SI	274	6,51	0,17	0,84	-	-	5,76	11,48	0,60	0,40
(1)	SI	275,1	7,32	0,17	0,83	-	-	6,41	12,50	0,60	0,40
(1)	SI	276,3	8,46	0,18	0,82	-	-	7,27	14,05	0,59	0,41
(1)	SI	277,2	9,55	0,18	0,82	-	-	8,06	15,65	0,59	0,41
								AD1	33,10		
								AD2	36,45		
								AD3	7,32		

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(1) résultats des travaux de (Olsen et al. 1999)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model i = 1,3 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.23 Données expérimentales de (Bruusgaard et al. 2008) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-N_2

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation			
		T ^(a) (K)	P _{eq} ^(a) (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate	
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	x _{N2}
(m)	SI	275,3	1,6	1	0	-	-	1,61	0,53	1,00	0,00
(m)	SI	275,3	2	0,76	0,24	-	-	2,06	2,91	0,95	0,05
(m)	SI	275,3	2,1	0,70	0,30	-	-	2,21	5,25	0,93	0,07
(m)	SI	275,3	3	0,44	0,56	-	-	3,28	9,35	0,83	0,17
(m)	SI	275,3	3	0,45	0,55	-	-	3,25	8,40	0,84	0,16
(m)	SI	275,3	3	0,45	0,55	-	-	3,27	9,03	0,83	0,17
(m)	SI	275,3	3,1	0,44	0,56	-	-	3,32	7,25	0,83	0,17
(m)	SI	275,4	3,2	0,42	0,58	-	-	3,48	8,85	0,82	0,18
(m)	SI	275,3	3,3	0,40	0,61	-	-	3,60	9,00	0,81	0,19
(m)	SI	275,2	3,5	0,37	0,64	-	-	3,79	8,20	0,79	0,21
(m)	SI	275,3	6,5	0,17	0,83	-	-	6,62	1,91	0,59	0,41
(m)	SI	275,4	6,6	0,16	0,84	-	-	6,92	4,78	0,58	0,42
(m)	SI	277,4	2,5	0,75	0,26	-	-	2,72	8,80	0,94	0,06
(m)	SI	277,2	4,5	0,36	0,64	-	-	4,92	9,35	0,77	0,23
(m)	SI	277,4	8,7	0,17	0,83	-	-	8,61	1,00	0,57	0,43
(m)	SI	279,4	3,3	0,71	0,29	-	-	3,69	11,69	0,92	0,08
(m)	SI	279	5,2	0,39	0,61	-	-	5,85	12,53	0,78	0,22
(m)	SI	279,3	10,6	0,19	0,82	-	-	10,61	0,13	0,57	0,43
(m)	SI	281	3,8	0,79	0,21	-	-	4,15	9,32	0,94	0,06
(m)	SI	281,1	6,6	0,42	0,58	-	-	7,62	15,53	0,77	0,23
(m)	SI	281,1	15,4	0,18	0,82	-	-	13,78	10,52	0,53	0,47
(m)	SI	281,1	15,4	0,18	0,82	-	-	13,78	10,52	0,53	0,47
(m)	SI	282,9	5	0,78	0,22	-	-	5,79	15,76	0,93	0,07
(m)	SI	283,1	8,1	0,48	0,52	-	-	9,42	16,34	0,79	0,21
(m)	SI	283	22,1	0,19	0,81	-	-	18,04	18,39	0,51	0,49
								AD1	56,30		
								AD2	41,52		
								AD3	8,61		

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (m) résultats des travaux de (Bruusgaard et al. 2008)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au model i =1,3 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Les Tableaux IV.24 et IV.25 présentent, respectivement, les résultats de Unruh et Katz (Unruh & Katz 1949) et de Hachikubo et al ((Hachikubo et al. 2002) pour le mélange CO_2-CH_4 .

Tableau IV.24 Données expérimentales de (Unruh & Katz 1949) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-CH_4

source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation			
		$T^{(a)}$ (K)	$P_{eq}^{(a)}$ (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P_{eq} MPa	%D3	Phase hydrate	
				z_{CO_2}	z_{N_2}	x_{CO_2}	x_{N_2}			x_{CO_2}	x_{N_2}
(n)	SI	277	2,84	0,34	0,66	-	-	2,71	4,67	0,50	0,50
(n)	SI	278,9	3,46	0,3	0,7	-	-	3,43	0,80	0,45	0,55
(n)	SI	278,9	3,43	0,36	0,64	-	-	3,30	3,81	0,51	0,49
(n)	SI	280,9	4,24	0,32	0,68	-	-	4,26	0,44	0,46	0,54
(n)	SI	282,9	5,17	0,28	0,72	-	-	5,54	7,18	0,41	0,59
(n)	SI	284,7	6,47	0,23	0,77	-	-	7,09	9,63	0,34	0,66
(n)	SI	275,5	1,99	0,6	0,4	-	-	1,95	1,98	0,73	0,27
(n)	SI	279,2	3,08	0,44	0,56	-	-	3,25	5,48	0,59	0,41
(n)	SI	276,4	3,2	0,125	0,875	-	-	3,04	5,01	0,23	0,77
(n)	SI	278,4	3,95	0,085	0,915	-	-	3,90	1,16	0,16	0,84
(n)	SI	281	5,1	0,07	0,93	-	-	5,22	2,32	0,13	0,87
(n)	SI	283,8	6,89	0,055	0,945	-	-	7,28	5,70	0,10	0,90
(n)	SI	279,6	3	0,71	0,29	-	-	2,99	0,36	0,80	0,20
(n)	SI	282,2	4,27	0,61	0,39	-	-	4,33	1,30	0,71	0,29
(n)	SI	283,8	5,27	0,52	0,48	-	-	5,53	5,03	0,62	0,38
(n)	SI	285,5	6,89	0,41	0,59	-	-	7,30	5,88	0,51	0,49
								AD1	13,52		
								AD2	98,08		
								AD3	3,99		

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3) (n) résultats des travaux de (Unruh & Katz 1949)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au modèle $i=1,3$ dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Tableau IV.25 Données expérimentales de (Hachikubo et al. 2002) et comparaison au modèle pour l'hydrate de CO_2-CH_4

Source	Structure	Résultats Expérimentaux						Résultats de simulation			
		T ^(a) (K)	P _{eq} ^(a) (MPa)	Phase gaz		Phase hydrate		P _{eq} MPa	%D3	Phase hydrate	
				z _{CO2}	z _{N2}	x _{CO2}	x _{N2}			x _{CO2}	x _{N2}
(o)	SI	273,9	1,349	1	0	1	0	1,37	1,63	1	0
(o)	SI	276,8	1,806	1	0	1	0	1,92	6,42	1	0
(o)	SI	278,1	2,204	1	0	1	0	2,23	1,14	1	0
(o)	SI	263,2	0,774	1	0	1	0	0,76	2,33	1	0
(o)	SI	268,1	0,921	1	0	1	0	0,93	0,56	1	0
(o)	SI	271,2	1,029	1	0	1	0	1,05	2,01	1	0
(o)	SI	277,3	2,187	1	0	1	0	2,03	7,34	1	0
(o)	SI	268,4	2,324	0	1	0	1	2,11	9,40	0	1
(o)	SI	271,3	2,527	0	1	0	1	2,32	8,03	0	1
(o)	SI	271,3	1,271	0,77	0,23	-	-	1,18	7,45	0,86	0,14
(o)	SI	271,4	1,434	0,5	0,5	-	-	1,40	2,40	0,67	0,33
(o)	SI	271,4	2,022	0,25	0,75	-	-	1,72	14,81	0,42	0,58
								AD1	8,44		
								AD2	72,80		
								AD3	5,29		

Pour chaque ligne du tableau, nous avons évalué l'écart %D3 entre l'expérience et le modèle implémenté avec les propriétés de (3)

(o) résultats des travaux de (Hachikubo et al. 2002)

AD(i) représente l'écart moyen en référence au modèle i=1,2 dans les quels les références sont des auteurs suivants :

(1)(Dharmawardhana 1980) (2) (John et al. 1985) (3)(Handa & JS Tse 1986)

Les résultats de la simulation des Tableaux IV.22, IV.23, IV.24 et IV.25, confirment les résultats précédents, c'est-à-dire, que les modèles (1) et (3) présentent de meilleurs résultats de simulation, avec toujours une meilleure performance du modèle (3). Par contre, dans le cas de (Bruusgaard et al. 2008) le modèle (2) s'avère plus performant que le modèle (1) mais moins que le modèle (3).

A partir des deux étapes d'optimisation et validation, nous pouvons faire deux commentaires : Premièrement, le modèle (3) est le plus en accord avec nos résultats expérimentaux (Tableaux IV.12 et IV.13 pour les systèmes CO_2-N_2 et CO_2-CH_4 et les données de la littérature (système CH_4-N_2 (Tableau IV.15)). Ce modèle, s'avère également efficace dans l'estimation des équilibres pour les gaz purs. Nous pouvons donc conclure que le modèle (3) semble le plus cohérent. Cependant, même si les résultats des Tableaux IV.22 et IV.23 semblent correctes, il reste insatisfaisant pour l'estimation des équilibres du système CO_2-N_2 provenant d'autres sources (Tableaux IV.16 et IV.17 et IV.18).

Deuxièmement, dans le cas des données issues des travaux de Kang et al et Seo et al du système CO₂-N₂ (Tableaux IV.16 et IV.17), le modèle (1) devient plus efficace que le modèle (3). Nous pouvons conclure que le modèle (3) présente seulement une efficacité partielle comme pour le cas des données de Belandria.

Pour le système CO₂-CH₄ dans le cas des résultats de (Seo et al. 2000)-Tableau IV.19, seule la pression d'équilibre peut être considérée comme étant bien évaluée par le modèle (3) (écart moyen de 7,19%) et le modèle (1) (écart moyen de 10,11%). La composition du CO₂ est dans aucun des cas bien évaluée, Pour la composition du CO₂ dans la phase hydrate, un écart moyen de près de 35% est atteint par chacun des modèles, En revanche, l'estimation de la fraction molaire du N₂ dans la phase hydrate échoue complètement puisque elle donne lieu à une déviation moyenne de quelques centaines de pourcents pour chacun des modèles.

En revanche, dans le cas des travaux de Belandria et al ((Belandria et al. 2011), et Ohgaki (Ohgaki et al. 1996) (respectivement, Tableaux IV.20 et IV.21) le modèle (3) présente de très bon écarts types 1 et 2 % . La composition de la phase hydrate est elle aussi bien élevée. Ne effet les résultats de Ohgaki présentent des écarts très acceptables autour de 15 % autant pour le CO₂ que le N₂.

La comparaison des résultats de pression d'équilibre des hydrates de CO₂-N₂ ((Olsen et al. 1999), (Bruusgaard et al. 2008) Tableaux IV.22 et IV.23) et de CO₂-CH₄ ((Unruh & Katz 1949) et (Hachikubo et al. 2002) Tableaux IV.24 et IV.25) confirme l'efficacité du modèle (3) pour l'évaluation de la pression d'équilibre des hydrates, avec des écarts types entre 4 et 8 %.

2.2 Détermination du nombre d'hydratation de l'hydrate à l'équilibre

Expérimentalement, nous pouvons déterminer le volume d'eau (et donc le nombre de moles d'eau) qui réagit pour former les hydrates. Ce volume est déterminé à partir de la différence de la concentration du traceur du LiNO₃ présent dans la phase liquide entre le début de l'expérience et l'état d'équilibre (voir chapitre II « Matériel et Méthode »).

Les quantités de gaz piégées dans la structure d'hydrate sont déterminées à partir d'un bilan massique. Cette procédure nous permet de calculer le nombre d'hydratation de l'hydrate à l'équilibre

Dans le Tableau IV.26, nous comparons entre les résultats de calcul théorique du nombre d'hydratation (à partir du modèle (3)) et les résultats expérimentaux (issus de cette étude et des travaux de Thiam (Thiam 2007)). En supposant que la structure formée est la structure SI.

Nous pouvons constater que les résultats montrent une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience pour les hydrates de gaz purs (CO_2 et CH_4) et une moins bonne corrélation pour l'hydrate mixte de $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

Tableau IV.26 Nombres d'hydratation théoriques et expérimentaux

Expérience	composé	P_{eq} (MPa)	T_{eq} (K)	Nombre d'hydratation expérimental	Nombre d'hydratation calculé
1	CO_2	1,70	275,6	6,35	6,2
2	CO_2	1,45	274,6	6,23	6,2
3	CO_2	1,57	274,8	6,65	6,2
4	CH_4	3,40	275,8	6,29	6,0
5	CH_4	2,83	273,8	6,14	6,1
6	CH_4	2,86	273,0	6,09	6,0
7	CO_2+N_2	5,99	273,5	6,10	5,84

2.3 Détermination de l'enveloppe de phase

Les Figures IV.2 et IV.3 présentent les enveloppes de phases entre la phase hydrate et la phase gaz, obtenues à partir de nos résultats expérimentaux du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à une pression autour de 6 MPa et les résultats obtenus pour le mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ à une température de 277K (Thiam 2007).

En ce qui concerne le mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ à 277K, les résultats expérimentaux couvrent une large gamme de compositions, il est donc possible de tracer une enveloppe de phase expérimentale (Tableau IV.12 référence (a))

Pour le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$, nous avons choisi de couvrir un large intervalle de température (273-281 K) et de composition (16-59% CO_2). Il en résulte donc que quelques points d'équilibre à des pressions constantes, autour de 6 MPa (Tableau IV.13).

Les Figures IV.2 et IV.3, présentent aussi les enveloppes de phases théoriques obtenues à partir du modèle 3).

À partir de ces figures, nous pouvons constater que les résultats de modélisation (modèle 3) sont en accord avec les résultats expérimentaux. On remarque aussi que l'enveloppe issue des données du mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ est étroite alors que celle issue du mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ est large. Le processus de séparation des gaz par cristallisation d'hydrates de gaz semble, en effet, difficile dans le cas du mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ mais paraît plus prometteur pour le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

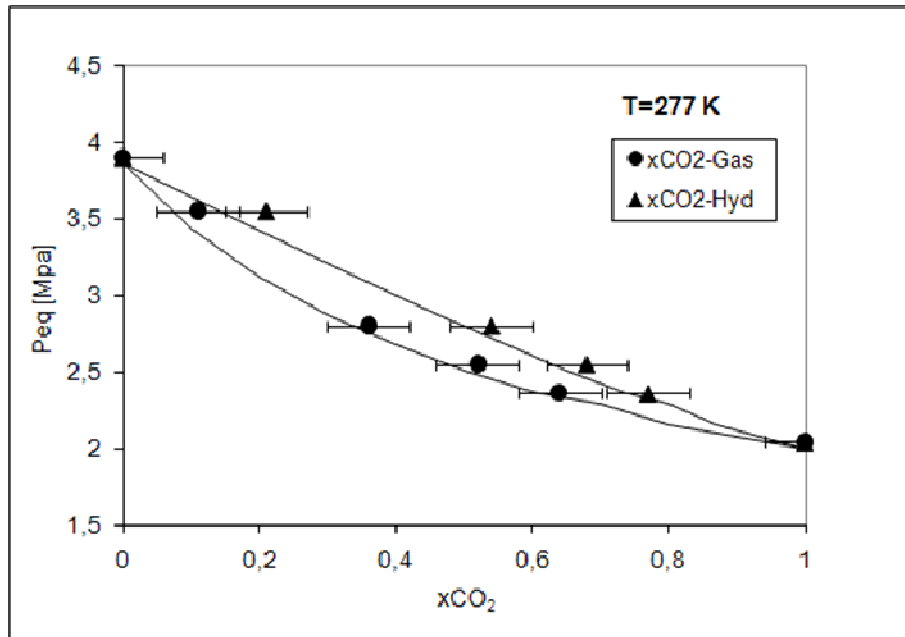


Figure IV.2 Diagramme de phase du mélange CO₂-CH₄ à 277K (l'axe des x est la compositions de la phase gaz ou la phase hydrate $x_{CH_4}+x_{CO_2}=1$ et l'axe des y représente la pression d'équilibre)

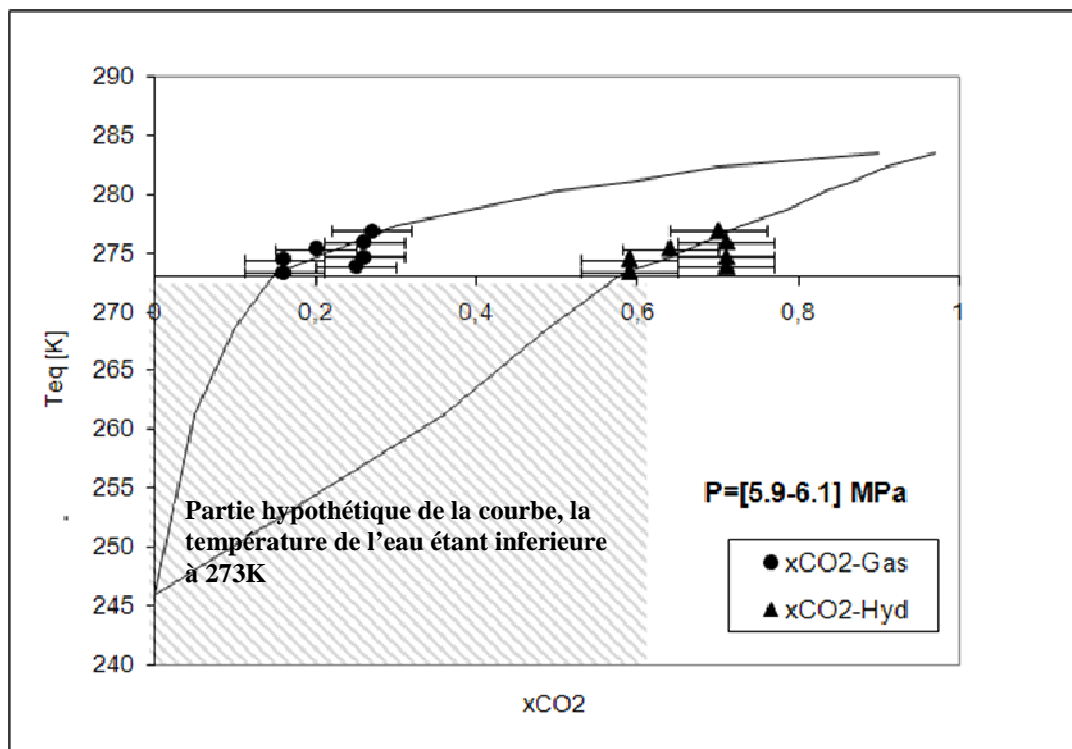


Figure IV.3 Diagramme de phase du mélange CO₂-N₂ à pression de [5,9-6,1] MPa. L'axe des x est la composition molaire de la phase gaz et la phase hydrate ($x_{CO_2}+x_{N_2}=1$) et l'axe des y représente la température d'équilibre

3 Conclusion :

Dans cette partie thermodynamique, nous avons fourni les éléments nécessaires à la modélisation des équilibres tri-phasiques des hydrates. Le modèle de van der Waals et Platteeuw a été présenté ainsi que les modifications apportées à ce modèle par différents auteurs.

En seconde partie, nous avons présenté nos résultats expérimentaux que nous avons décrite au moyen du modèle de van der Waals et Platteeuw (J. H. van der Waals & Platteeuw 1959), dans lequel, les paramètres Kihara avait été recalculés pour un ensemble optimisé de paramètres macroscopiques issues des travaux de Handa et Tse (Handa & JS Tse 1986).

En utilisant cet ensemble de paramètres optimisés, le modèle a été validé à l'aide de données expérimentales trouvées dans la littérature.

D'abord, le modèle a été testé pour les données du système $N_2 + CH_4$, un mélange non étudié expérimentalement dans ce travail. Il s'est avéré que le modèle continue être efficace dans l'estimation de la pression ainsi que la composition d'hydrate.

Puis, la performance du modèle a été testée sur d'autres données de la littérature, les travaux de Seo et al, Kang et al, et Belandria et al pour les systèmes CO_2-N_2 et Kang et al, Belandria et al et Ohgaki et al pour le système CO_2-CH_4 .

Les résultats montrent que la pression d'équilibre est estimée correctement par notre modèle (avec un écart type allant de 1 à 13%), la composition d'hydrate est estimée moins bien que la pression. Cette observation montre que nos données expérimentales diffèrent légèrement ou fortement des données trouvées dans la littérature, la principale différence concerne l'évaluation expérimentale de la composition d'hydrate.

Enfin, nous avons présenté une méthode de détermination des enveloppes de phase des équilibres de phase (gaz-liquide –hydrate), pour les systèmes ternaires CO_2-N_2 -eau et CO_2-CH_4 -eau. A partir des enveloppes de phases obtenues, nous avons constaté que le processus de séparation des gaz par cristallisation d'hydrates de gaz semble difficile dans le cas du mélange CO_2-CH_4 mais paraît plus prometteur pour le mélange CO_2-N_2 .

Conclusion et Perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude du captage du CO₂ par la cristallisation des hydrates de gaz. Nous nous sommes particulièrement intéressés au mélange de gaz CO₂-N₂. Notre étude comporte deux parties principales. Une partie expérimentale, sur les conditions thermodynamiques et les cinétiques de formation et de dissociation des hydrates de gaz, puis une partie de modélisation thermodynamique.

Afin de réaliser la partie expérimentale de ce travail, nous avons développé un dispositif, constitué essentiellement d'un réacteur haute pression et d'appareils de mesures en lignes, entre autre un ROLSI, qui permet de déterminer la composition de la phase gaz pendant les étapes de formation et de dissociation des hydrates de gaz, ce qui constitue une donnée primordiale pour réaliser notre étude.

Ce dispositif expérimental, nous a permis de déterminer les conditions thermodynamiques de séparation du mélange CO₂-N₂, ce qui se traduit par la température, la pression et la composition des différentes phases susceptibles de se former (gaz, liquide et hydrate). Nous avons également récolté des données cinétiques de formation des hydrates de CO₂-N₂, en analysant la phase gaz durant cette étape.

Concernant les données thermodynamique des hydrates mixtes CO₂-N₂, les résultats ont montré des pressions d'équilibres (formation ou dissociation) assez élevées, ainsi que des températures assez basses, ce qui peut avoir un impact important sur l'aspect économique du projet de captage de CO₂ et donc sa réalisation. Pour réduire ces pressions de formation, nous avons utilisé un additif thermodynamique (TBAB), capable de former des hydrates à pression atmosphérique en présence d'eau. Les hydrates formés en présence du TBAB, sont des semi-clathrates de gaz-TBAB, car les molécules de TBAB participent à la structure cristallographique des hydrates. Les résultats obtenus, montrent que la présence du TBAB diminue la pression d'équilibre par un facteur allant de 5,4 à 11,0. Nous avons, aussi, constaté qu'en présence du TBAB la phase hydrate est enrichie en CO₂ et la sélectivité par rapport au CO₂ est améliorée.

Toujours dans la partie thermodynamique, les résultats obtenus ont permis de fournir des éléments nécessaires à la modélisation des équilibres tri-phasiques des hydrates. Dans la première partie de cette modélisation, nous avons présenté le modèle de van der Waals et Platteeuw ainsi que les modifications apportées à ce modèle par différents auteurs. En

seconde partie, nous avons présenté nos résultats expérimentaux que nous avons décrits au moyen du modèle de van der Waals et Platteeuw, ce qui nous a permis de recalculer les paramètres ajustable du modèle (paramètres de Kihara). En utilisant ces paramètres optimisés, le modèle a été validé à l'aide de données expérimentales trouvées dans la littérature. La validation a montré que le modèle est, globalement, en accord avec ces données. Cependant il reste d'importantes différences à signaler, surtout pour l'évaluation de la composition de la phase hydrate. Ceci peut être expliqué par la différence entre les méthodes expérimentales pour la détermination de cette composition.

Enfin, nous avons présenté une méthode de détermination des enveloppes de phase des équilibres de phase (gaz-liquide –hydrate), pour les systèmes ternaires $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-eau}$ et $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-eau}$. A partir des enveloppes de phases obtenues, nous avons constaté que le processus de séparation des gaz par cristallisation d'hydrates de gaz semble difficile dans le cas du mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ mais paraît plus prometteur pour le mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$.

Concernant la partie cinétique, nous avons présenté une étude préliminaire sur la cinétique de formation des hydrates de gaz mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$, en particulier l'évolution du nombre de moles de CO_2 (et N_2) consommées au cours du temps tout au long du processus de cristallisation. Faute de temps, nous n'avons pas pu effectuer plus d'analyses ou développer un modèle cinétique.

Pour les perspectives, des travaux complémentaires peuvent être envisagés pour une meilleure compréhension et maîtrise du procédé de captage de CO_2 , entre autres :

- Réaliser plus d'expériences sur les semi-clathrates de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$, avec différents fractions en TBAB, pour pouvoir tirer des conclusions quand à l'effet du TBAB sur nombre d'hydratation et la capacité de stockage des ces semi-clathrates
- Adapter le modèle thermodynamique aux semi-clathrates gaz-TBAB, afin de pouvoir modéliser et prédire les conditions de stabilité de ces semi-clathrates et tracer les enveloppes de phases tri-phasiques pour une meilleure précision sur le procédé de séparation.
- Poursuivre l'étude de la cinétique de cristallisation pour constituer une base de données avec de nouveaux résultats expérimentaux afin de pouvoir prétendre à la modélisation de la cinétique de cristallisation des hydrates de gaz.
- Enfin, cette étude pourra être étendue à d'autres mélanges de gaz et d'autres additifs thermodynamiques.

Références

Abrams, D.S. & Prausnitz, John M, 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), p.116-128.

Adisasmito, S., Frank, R. & Eloan, E.D, 1991. Hydrates of carbon-dioxide and methane mixtures. *Journal Of Chemical And Engineering Data*, 36(1), p.68-71.

Arjmandi, M., Chapoy, A. & Tohidi, B., 2007. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide. *Journal Of Chemical And Engineering Data*, 52(6), p.2153-2158.

Belandria, Veronica, Ali Eslamimanesh, Amir H. Mohammadi, et Dominique Richon. « Gas Hydrate Formation in Carbon Dioxide + Nitrogen + Water System: Compositional Analysis of Equilibrium Phases ». *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, no 8 (2010): 4722-4730.

Belandria, Veronica, Ali Eslamimanesh, Amir H. Mohammadi, et Dominique Richon. « Gas Hydrate Formation in Carbon Dioxide + Nitrogen + Water System: Compositional Analysis of Equilibrium Phases ». *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, no 8 (2010): 4722-4730.

Bondi, A., 1968. *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*, Wiley New York.

Bondi, A., 1964. van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of physical chemistry*, 68(3), p.441–451.

Bonnefoy, O., 2005. *Influence des cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux*. Saint-Etienne, France: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.

Bruusgaard, H., Beltrán, J.G. & Servio, P., 2008. Vapor–Liquid Water–Hydrate Equilibrium Data for the System N₂ + CO₂ + H₂O. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(11), p.2594-2597.

Buffett, B., 2000. Clathrate hydrates. *Annual Review Of Earth And Planetary Sciences*, 28, p.477-507.

Chen, C. & Evans, L.B., 1986. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), p.444-454.

Chen, C., H. I Britt, J. F Boston, L. B Evans, 1982. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal*, 28(4), p.588-596.

Chen, G.-J. & Guo, T.-M., 1998. A new approach to gas hydrate modelling. *Chemical Engineering Journal*, 71(2), p.145-151.

Child Jr, W.C., 1964. Thermodynamic functions for metastable ice structures Ians II. *J. Phys. Chem.*, 68(7), p.1834-1838.

van Cleeff, A. & Diepen, G., 1960. Gas hydrates of Nitrogen and Oxygen. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of The Royal Netherlands Chemical Society*, 79(5), p.582-586.

Dalmazzone, D., N. Hamed, C Dalmazzone, L. Rousseau, 2006. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85(2), p.361-368.

Dalmazzone, D. ,M. Kharrat, V. Lachet, B. Fouconnier, D. Clause. 2002. DSC and PVT measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70(2), p.493-505.

Darbouret, M., 2005. Etude rhéologique d'une suspension d'hydrats en tant que fluide caloporteur diphasique. Résultats expérimentaux et modélisation. France: Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Davidson, D.W., 1973. *Water-A Comprehensive Treatise; Franks, F., Ed*, Plenum: New York.

Deaton, W.M. & Frost, E.M.J., 1946. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines*,

Delahaye, A. L Fournaison, S Marinha, I Chatti, JP Petit, D Dalmazzone, W Furst, 2006. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 45(1), p.391-397.

Deschamps, J. & Dalmazzone, D., 2009. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N₂, CO₂, N₂ + CO₂ and CH₄ + CO₂. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 98(1), p.113-118.

Dharmawardhana, P.B., 1980. *The measurement of the thermodynamique parameters of the hydrate structure and application of them in the prediction of natural gas hydrate*. Golden, colorado: Colorado School of mines.

Diamond, L.W., 1994. Salinity of multivolatle fluid inclusions determined from clathrate hydrate stability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), p.19-41.

Douzet, J., Herri, Jean-Michel & Flick, D., 2010. Building of a life-size unit for air conditioning by using TBAB hydrate slurry as a secondary two-phase refrigerant. Dans 9th IIR Conference on Phase-Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. Sofian, Bulgarie.

Duc, N.H., Chauvy, F. & Herri, Jean-Michel, 2007. CO₂ capture by hydrate crystallization - A potential solution for gas emission of steelmaking industry. *Energy Conversion and Management*, 48(4), p.1313-1322.

Englezos, P, 1993. Clathrate Hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(7), p.1251-1274.

Fan, S.-S. & Guo, T.-M., 1999. Hydrate Formation of CO₂-Rich Binary and Quaternary Gas Mixtures in Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(4), p.829-832.

Fan, Shuanshi et al., 2009. Efficient Capture of CO₂ from Simulated Flue Gas by Formation of TBAB or TBAF Semiclathrate Hydrates. *Energy & Fuels*, 23(8), p.4202-4208.

Fredenslund, A., Jones, R.L. & Prausnitz, J. M, 1975. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21(6), p.1086–1099.

Hachikubo, A., K Hyakutake., K Abe, H Shoji, 2002. Phase Equilibrium Studies on Gas Hydrates Formed from Various Guest Molecules and Powder Ice. Dans The Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama, Japan, p. 357-360.

Handa, Y., 1986a. Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat-capacities in the range 85 to 270-k for clathrate hydrates of xenon and krypton. *Journal Of Chemical Thermodynamics*, 18(9), p.891-902.

Handa, Y., 1986b. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat-capacities in the range 85-k to 270-k for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *Journal Of Chemical Thermodynamics*, 18(10), p.915-921.

Handa, Y. & Tse, JS, 1986. Thermodynamic properties of empty lattices of structure-i and structure-ii clathrate hydrates. *Journal Of Physical Chemistry*, 90(22), p.5917-5921.

Herri, J.-M. A. Bouchemoua, M. Kwaterski, A. Fezoua, Y. Ouabbas, A. Cameirao, 2011. Gas hydrate equilibria for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, 301(2), p.171-190.

Holder, G.D., Corbin, G. & Papadopoulos, K.D., 1980. Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton.

Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 19(3), p.282-286.

Holder, G.D. & John, V.T., 1983. Thermodynamics of multicomponent hydrate forming mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 14, p.353-361.

Holder, G., Zetts, S. & Pradhan, N., 1988. Phase-Behavior In Systems Containing Clathrate Hydrates - A Review. *Reviews In Chemical Engineering*, 5(1-4), p.1-70.

Jhaveri, J. & Robinson, D.B., 1965. Hydrates in the methane-nitrogen system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 43(2), p.75-78.

John, V.T., Papadopoulos, K.D. & Holder, G.D., 1985. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *AIChE Journal*, 31(2), p.252-259.

John, V.T. & Holder, G.D., 1981. Choice of cell size in the cell theory of hydrate phase gas-water interactions. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(13), p.1811-1814.

John, V.T. & Holder, G.D., 1982. Contribution of second and subsequent water shells to the potential energy of guest-host interactions in clathrate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(4), p.455-459.

Kamata, Y., Y. Yamakoshi, T. Ebinuma, H. Oyama, W. Shimada, H. Narita, 2005. Hydrogen Sulfide Separation Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate (TBAB) Hydrate. *Energy & Fuels*, 19(4), p.1717-1722.

Kamath, V.A., 1984. Study of heat Transfert Charaterisatics During Dissociation of Gas Hydrates in Porous Media. Pennsylvania, USA: Université de Pittsburgh.

Kang, S. -P., Lee, H. & Ryu, B.-J., 2001. Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide + nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33(5), p.513-521.

Kang, S. -P., Lee, H., Lee, C. -S., et al., 2001. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria*, 185(1-2), p.101-109.

Kang, S. & Lee, H., 2000. Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. *Environmental Science & Technology*, 34(20), p.4397-4400.

Kihara, T., 1951. Determination of Intermolecular Forces from the Equation of State of Gases. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 6(3), p.184-188.

Kim, S.M. J.D. Lee, H.J. Lee, E.K. Lee, Y. Kim, 2010. Gas hydrate formation method to capture the carbon dioxide for pre-combustion process in IGCC plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press,

Klauda, J.B. & Sandler, S.I., 2000. A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. *Ind.*

Eng. Chem. Res., 39(9), p.3377-3386.

Li, SF, Fan, SS, et al., 2010. Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for CO₂ in the Presence of Tetra-n-butyl Ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride). *Journal Of Chemical And Engineering Data*, 55(9), p.3212-3215.

Li Sh., Sh. Fan, J. Wang, Xu. Lang, D. Liang, 2009. CO₂ capture from binary mixture via forming hydrate with the help of tetra-n-butyl ammonium bromide. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(1), p.15-20.

Li, X., Xu, C., et al., 2010. Tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate process for post-combustion capture of carbon dioxide in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride. *ENERGY*, 35(9), p.3902-3908.

Lievois, J.S.,R. Perkins, R. J. Martin, R. Kobayashi, 1990. Development of an automated, high pressure heat flux calorimeter and its application to measure the heat of dissociation and hydrate numbers of methane hydrate. *Fluid Phase Equilibria*, 59(1), p.73-97.

Lin, W., Delahaye, A. & Fournaison, L., 2008. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO₂+TBAB. *Fluid Phase Equilibria*, 264(1-2), p.220-227.

Linga, P, Adeyemo, A. & Englezos, P, 2008. Medium-pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for postcombustion capture of carbon dioxide. *Environmental Science & Technology*, 42(1), p.315-320.

Linga, P, Kumar, R & Englezos, P, 2007. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. *Journal Of Hazardous Materials*, 149(3), p.625-629.

Linga, Praveen, Kumar, Rajnish & Englezos, Peter, 2007. Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures. *Chemical Engineering Science*, 62(16), p.4268-4276.

Lipkowski, J. V Yu. Komarov, T V. Rodionova, Y A. Dyadin, L S Aladko, 2002. The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate (C₄H₉)₄NBr·21/3H₂O. *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2(4-5), p.435-439.

Mcmullan, R. & Jeffrey, G., 1959. Hydrates Of The Tetra N-Butyl And Tetra I-Amyl Quaternary Ammonium Salts. *Journal Of Chemical Physics*, 31(5), p.1231-1234.

Mooijer-Van Den Heuvel, M.M., 2004. Phase Behaviour and Structural Aspects of Ternary Clathrate Hydrate Systems The Role of Additives, Delft University of Technology

Delft, The Netherlands.

Makogon, Y. F., 1981. Hydrates of natural gas,

Makogon, Yuri F., 1997. Hydrates of hydrocarbons, PennWell Books.

Malanowski, S. & Anderko, A., 1992. Modelling phase equilibria: thermodynamic background and practical tools, Wiley New York.

Martinez, M. Dalmazzone D, Furst W, Delahaye A, Fournaison L: 2008

Thermodynamic properties of THF +CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications. Aiche Journal, 54(4), p.1088-1095.

Maurer, G. & Prausnitz, J. M., 1978. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. Fluid Phase Equilibria, 2(2), p.91–99.

McKoy, V. & Sinanoğlu, O., 1963. Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. The Journal of Chemical Physics, 38(12), p.2946.

Mehta, A. & Sloan, E., 1994. Structure-h hydrate phase-equilibria of paraffins, naphthenes, and olefins with methane. Journal Of Chemical And Engineering Data, 39(4), p.887-890.

Munck, J., Skjold-Jørgensen, S. & Rasmussen, P., 1988. Computations of the formation of gas hydrates. Chemical Engineering Science, 43(10), p.2661-2672.

Ohgaki, K. K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara and Sh. Nakano., 1996. Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates Phase Equilibria for CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System. JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 29(3), p.478-483.

Olsen, M., Majumdar, A. & Bishnoi, P., 1999. Experimental Studies on Hydrate Equilibrium-Carbon Dioxide and Its Systems. Int J Soc Mater Eng Resour, 7(1), p.17-23.

Oyama, H., Shimada W, Ebinuma T, Kamata Y, Takeya S, Uchida T, Nagao J, Narita H2005. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. Fluid Phase Equilibria, 234(1-2), p.131-135.

Parrish, W.R. & Prausnitz, J. M., 1972. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 11(1), p.26-35.

Patel, N.C. & Teja, A.S., 1982. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. Chemical Engineering Science, 37(3), p.463-473.

Pauling, L. & Marsh, R.E., 1952. The Structure of Chlorine Hydrate. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 38(2), p.112-118.

Peng, D.-Y. & Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. Ind.

Eng. Chem. Fund., 15(1), p.59-64.

Pitzer, K.S., 1980. Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. J. Am. Chem. Soc., 102(9), p.2902-2906.

Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem., 77(2), p.268-277.

Platteeuw, J.C. & van der Waals, J.H., 1958. Thermodynamic properties of gas hydrates. Molecular Physics, 1(1), p.91-96.

Prandhan, N., 1985. Prediction of Multiphase Equilibria in gas hydrates. M.S. Thesis. Pittsburg: Univ Pittsburg.

Redlich, O. & Kwong, J.N.S., 1949. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. Chem. Rev., 44(1), p.233-244.

Renon, H. & Prausnitz, J. M., 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE Journal, 14(1), p.135-144.

Ripmeester, J.A. et al., 1987. A new clathrate hydrate structure. Nature, 325(6100), p.135-136.

Rueff, R., Sloan, E. & Yesavage, V., 1988. Heat-Capacity And Heat Of Dissociation Of Methane Hydrates. Aiche Journal, 34(9), P.1468-1476.

S TAKAO, H OGOSHI, S MATSUMOTO, S FUKUSHIMA, 2004. Thermal storage medium using a hydrate and apparatus thereof, and method for producing the thermal storage medium.

Seo, Y.-T. & Lee, Huen, 2004. Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates As Revealed by X-ray Diffraction and ^{13}C NMR Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, 108(2), p.530-534.

Seo, Y.-T. et al., 2000. Hydrate phase equilibria for gas mixtures containing carbon dioxide: A proof-of-concept to carbon dioxide recovery from multicomponent gas stream. Korean Journal of Chemical Engineering, 17(6), p.659-667.

Sherwood, A.E. & Prausnitz, J. M., 1964. Intermolecular Potential Functions and the Second and Third Virial Coefficients. The Journal of Chemical Physics, 41(2), p.429.

Shimada, W., M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma, H. Narita, 2005. Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 61(2), p.o65–o66.

Shimada, W., T. Ebinuma, H. Oyama, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao and H. Narita, 2003. Separation of Gas Molecule Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 2, No. 2A), p.L129-L131.

Sloan, 1998. *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker.

Sloan & Koh, 2007. *Clathrate hydrates of natural gases* 3^e éd., CRC Press.

Sloan, E.D., Khoury, F.M. & Kobayashi, R., 1976. Water content of methane gas in equilibrium with hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(4), p.318–323.

Sloan, E.D., Sparks, K.A. & Johnson, J.J., 1987. Two-phase liquid hydrocarbon-hydrate equilibrium for ethane and propane. *Industrial & engineering chemistry research*, 26(6), p.1173–1179.

Sloan, E., 2003. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *NATURE*, 426(6964), p.353-359.

Sloan, E. & Fleyfel, F., 1992. Hydrate Dissociation Enthalpy And Guest Size. *Fluid Phase Equilibria*, 76, p.123-140.

Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), p.1197–1203.

Von Stackelberg, M. & Muller, H.R., 1954. *Ziet Electrochemistry*, 25(58).

Stackelberg, M. v & Müller, H.R., 1951. On the Structure of Gas Hydrates. *The Journal of Chemical Physics*, 19(10), p.1319.

Tee, L.S., Gotoh, S. & Stewart, W.E., 1966. Molecular Parameters for Normal Fluids. Kihara Potential with Spherical Core. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(3), p.363–367.

Tee, L.S., Gotoh, S. & Stewart, W.E., 1996. Molecular parameters of normal fluids: the Kihara potential with special core. *Ind. Eng. Fundam*, 5, p.363.

Thiam, A., 2007. *Etude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz: Application au mélange CO₂-CH₄*. Saint-Etienne, France: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.

Tse, J., 1987. Thermal expansion of the clathrate hydrates of ethylene oxide and tetrahydrofuran.

Uchida, T, 1997. Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. *Review*

of crystallography, hydration number, and mechanical properties. *Waste Management*, 17(5-6), p.343-352.

Unruh, C. & Katz, D., 1949. Gas Hydrates Of Carbon Dioxide Methane Mixtures. *Transactions Of The American Institute Of Mining And Metallurgical*, 186(4), p.83-86.

Vidal, J., 1973. *Thermodynamique: méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique*, Technip.

Van der Waals, J.D., 1873. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoestand*, AW Sijthoff.

van der Waals, J.H., 1956. The Statistical Mechanics of Clathrate Compounds. *Trans. Faraday Soc*, 52, p.184-193.

van der Waals, J.H. & Platteeuw, 1959. Clathrate Solutions. *Adv.Chem.Phys*, 99(752), p.1-57.

Annexes

Annexe A

1 Calcul du facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité d'un gaz Z est défini comme étant le rapport entre le volume molaire V du fluide réel et le volume molaire V_{GP} du gaz parfait :

$$Z = \frac{V}{V_{GP}} = \frac{PV}{nRT} \quad (\text{A.1})$$

Pour un gaz parfait, le facteur de compressibilité est égal à l'unité. Pour un gaz réel, il est généralement inférieur à l'unité dans un très large intervalle de pression. Dans le cas d'un mélange, pour chacun des gaz, le facteur de compressibilité partielle est défini par :

$$Z_i = \left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{A.2})$$

Dans le cas où les données expérimentales spécifiques à un mélange gazeux donné ne sont pas disponibles, il faut donc employer des équations d'état pour chacun des gaz du mélange, ainsi que les règles de mélange caractérisant les interactions binaires et de règles de pondération tenant compte de la composition.

Dans le cas de la présente étude nous avons choisi une équation d'état de type Soave-Redlich-Kwong qui, avec celles de Peng & Robinson et Trebble-Bishnoi, est parmi les plus employées dans le domaine des hydrates. L'équation d'état est de la forme :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V \cdot (V+b)} \quad (\text{A.3})$$

Où V est le volume molaire et a et b deux coefficients dépendant de la nature du gaz et de la température tel que :

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0.480 + 1.875\omega - 0.176\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{A.4})$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{A.5})$$

Après quelques manipulations arithmétiques sur l'équation d'état Eq 1, il est facile de montrer que le facteur de compressibilité Z est solution de l'équation cubique :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \quad (\text{A.6})$$

où les constantes A et B sont définies par :

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{A.7})$$

L'équation (A.6) peut se résoudre par itération ou bien algébriquement. La résolution est celle d'une équation cubique de la forme générale suivante :

$$Z^3 + pZ^2 + qZ + r = 0 \quad (\text{A.8})$$

Sachant que

$$m = q - \frac{p^2}{3} \quad (\text{A.9})$$

$$n = r + \frac{2p^3 - 9pq}{27} \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta = \frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27} \quad (\text{A.11})$$

Les solutions sont les suivant :

Pour $\Delta > 0$ le facteur de compressibilité est égal à :

$$Z = \frac{-p}{3} + \left(\sqrt{\Delta} - \frac{n}{2} \right)^{1/3} + \left(-\sqrt{\Delta} - \frac{n}{2} \right)^{1/3} \quad (\text{A.12})$$

Pour $\Delta < 0$ le facteur de compressibilité de la phase vapeur est égal à :

$$Z = \frac{-p}{3} + 2\sqrt{\frac{-m}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3}\right) \quad (\text{A.13})$$

Où l'angle est tel que Φ :

$$\cos\Phi = -\frac{n}{|n|} \sqrt{\frac{-27n^2}{4m^3}} \quad (\text{A.14})$$

Le calcul du facteur de compressibilité Z a été effectué avec les constantes notées dans le tableau A.1

Tableau A.25 Constantes nécessaires pour le calcul du facteur de compressibilité

Gaz	P _c (MPa)	T _c (K)	ω(-)
CO ₂	7,28	304,2	0,225
N ₂	3,35	126,2	0,040
CH ₄	4,45	190,6	0,008

2 Calcul du facteur de compressibilité d'un mélange de gaz :

Le facteur de compressibilité d'un mélange de gaz est calculé à partir l'équation d'état de Redlich-Kwong :

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)} \quad (\text{A.15})$$

Où a et b sont des constantes positives qui varient suivant la substance considérée. Pour les mélanges, les règles empiriques suivantes ont été utilisées :

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (\text{A.16})$$

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (\text{A.17})$$

Où les coefficients croisés de l'équation 25 obéissent à la règle combinatoire suivante :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A.18})$$

Tel que k_{ij} représente le paramètre d'interaction entre les deux constituant i et j . Pour les mélanges utilisés dans notre cas, $k_{ij} = 0$ pour le mélange $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $k_{ij} = 0.11$ pour le mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$.

Annexe B

1 Détermination de la fugacité des gaz

Dans tous les modèles proposés, l'évaluation de la fugacité des composés dans la phase gazeuse est une étape primordiale. Cette fugacité est calculée grâce à des modèles d'équations d'état qui permettent de caractériser la phase gaz.

Le calcul de la fugacité f d'un gaz à la pression P peut se faire à partir de la relation :

$$\ln(\Phi) = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (1)$$

Φ est le coefficient de fugacité et Z est le facteur de compressibilité qui traduit l'écart à l'idéalité par rapport aux gaz parfaits. Dans le cas des gaz parfaits, ce facteur de compressibilité est égal à l'unité. Les interactions moléculaires entre les gaz réels (attraction, répulsion) étant négligées, le facteur de compressibilité permet de tenir compte de ce phénomène. La méthode de calcul du facteur Z est présentée dans l'annexe (I)

Les effets répulsifs ont tendance à augmenter le volume du fluide réel puisque, à cause du volume propre des molécules, il existe un volume interdit lors du contact entre deux particules. Ce volume d'exclusion, ou covolume b , est tel que :

$$v = v_{GP} + b \quad (2)$$

À l'opposé, les effets attractifs ont tendance à diminuer la vitesse des particules au moment de leur choc contre la paroi du système ; il s'ensuit que la pression du fluide réel P est nécessairement inférieure à celle du gaz parfait sans interaction P_{GP} . On définit ainsi la pression interne P telle que :

$$P = P_{GP} - \pi \quad (3)$$

2 Modélisation de l'Equilibre Liquide-Vapeur

Il existe principalement deux différentes approches pour modéliser les équilibres de phases (Malanowski & Anderko 1992). Les deux approches sont basées sur le fait qu'à l'équilibre thermodynamique et dans des conditions isothermes, les valeurs des fugacités dans les deux phases liquide et vapeur sont égales,

$$f_i^L(P, T) = f_i^V(P, T) \quad (4)$$

La première approche est basée sur le modèle de solution pour la phase liquide, et une équation d'état pour la phase vapeur, la démarche $\gamma - \Phi$. L'équation d'équilibre (4) peut s'écrire:

$$\phi_i^v y_i^v P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (5)$$

Tel que :

$$f_i^L(P, T) = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (6)$$

Et la fugacité de la phase vapeur s'écrit :

$$f_i^V(P, T) = \phi_i^v y_i^v P \quad (7)$$

Le coefficient de fugacité de la phase vapeur est calculé en utilisant une équation d'état. La fugacité du corps pur à l'état liquide f_i^{0L} , est exprimée en fonction de la pression de vapeur saturante du liquide :

$$f_i^{0L} = P_i^{sat} \phi_i^0(T, P_i^{sat}) \exp\left(\frac{v_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (8)$$

v_i^L est le volume molaire liquide du composé i à saturation. Le terme en exponentielle est appelé facteur correctif de Poynting. Il représente l'écart entre la pression de vapeur saturante du composé i et la pression d'équilibre.

Pour déterminer la solubilité des gaz, l'approche précédente peut être utilisée pour le solvant et pour le soluté.

Comme le soluté (s) est (sont) à dilution infinie, la convention dissymétrique $\gamma_i \rightarrow 0$ quand $x_i \rightarrow 0$ est utilisés pour exprimer la loi de Henry (équation 34) tandis que la convention symétrique $\gamma_1 \rightarrow 1$ quand $x_1 \rightarrow 1$ est utilisé pour le solvant (équation 10)

$$f_i^L(P, T) = H_i^L(T) x_i(T) \exp\left(\left(\frac{v_i^\infty(T)}{RT}\right) (P - P_i^{sat})\right) \quad (9)$$

$$f_i^L(P, T) = \gamma_i^L \phi_i^{sat} P_i^{sat}(T) x_i(T) \exp\left(\left(\frac{v_i^{sat}(T)}{RT}\right) (P - P_i^{sat})\right) \quad (10)$$

Les modèles dits de solubilité, permettent de calculer la constante de Henry. Il faut rappeler que ces constantes de Henry sont déterminées à la pression de vapeur saturante (H_i, P_{sat}) d'où le facteur correctif de Poynting. Le volume molaire à dilution infinie v_i^∞ peut être calculé à partir de la corrélation proposés par Vidal (Vidal 1973) mais nous le considérerons constant à $32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la plupart des composés.

Holder (G. D. Holder et al. 1980) propose la corrélation suivante pour déterminer les constantes de Henry :

$$H_{i,psat} = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (11)$$

Le tableau 4 donne les coefficients A et B . La température est exprimée en Kelvins et la constante de Henry en atmosphères.

Tableau 26 Coefficients du modèle de Holder (1980) pour le calcul de la constante d'Henry

Gaz	A	B
CH₄	15,826277	-1559,0631
C₂H₆	18,400368	-2410,4807
C₃H₈	20,958631	-3109,3918
C₄H₁₀ (n-Butane)	22,150557	-3407,2181
C₄H₁₀ (i-Butane)	20,108263	-2739,7313
N₂	17,934347	-1933,381
O₂	17,1606634	-1914,144
H₂S	15,103508	-2603,9795
CO₂	14,283146	-2050,3269

Sloan (Sloan 1998) propose le modèle suivant, où la constante de Henry est en atmosphères et la température en Kelvins. La constante universelle des gaz s'exprime en cal.K⁻¹.mol⁻¹ ($R=1,978$).

$$-\ln(H_{i,psat}) = \frac{H^0}{R} + \frac{H^1}{RT} + \frac{H^2}{R} \ln T + \frac{H^3 T}{R} \quad (12)$$

Les constantes de ce modèle sont consignées dans le tableau 5

Tableau 27 Coefficients du modèle de Sloan (Sloan 1998) pour le calcul de la constante d'Henry

Gaz	H ⁰	H ¹	H ²	H ³
CH₄	-365,183	18106,7	49,7554	-0,000285
C₂H₆	-533,392	26565	74,624	-0,004573
C₃H₈	-628,866	31638,4	88,0808	0
C₄H₁₀ (i-Butane)	190,982	-4913	-34,5102	0
C₄H₁₀ (n-Butane)	-639,209	32785,7	89,1483	0
H₂S	-297,158	16347,7	40,2024	0,002571
N₂	-327,85	16757,6	42,84	0,016765
CO₂	-317,658	17371,2	43,0607	-0,002191

La seconde approche, l'approche Φ - Φ , utilise une équation d'état pour chacune des phases du système. Ainsi, l'équilibre thermodynamique peut s'écrire:

$$x_i \phi_i^L(P, T, x_i) = y_i \phi_i^V(P, T, y_i) \quad (13)$$

Pour chaque approche, l'utilisation d'une équation d'état est nécessaire. Ci-dessous, quelques équations d'état utilisées :

- *Equation de van der Waals*

La première équation prétendant représenter la phase gaz et liquide a été proposée par van der Waals (J. D. Van der Waals 1873). Elle exprime la pression interne de la façon suivante :

$$\pi = \frac{a}{v^2} \quad (14)$$

Finalement, l'équation d'état de van der Waals s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (15)$$

Les paramètres a et b de cette équation dépendent de la température et de la pression critique et sont donnés par les relations suivantes :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (16)$$

Cependant, l'équation de van der Waals, décrit mieux la phase gaz que la phase liquide et le facteur de compressibilité critique calculé, 0,375, est surestimé en comparaison aux valeurs expérimentales qui sont en général inférieures à 0,3.

Plusieurs modifications ont été apportées à cette équation pour palier à ces problèmes. Les équations les plus utilisées sont celles de Soave-Redlich Kwong, de Peng Robinson et plus récemment celle de Patel Teja. (Thiam 2007)

- *L'équation de Soave-Redlich Kwong (SRK)*

Cette équation est une modification de l'équation de van der Waals à travers une modification du paramètre d'attraction. Ce paramètre devient, dépendant de la température et du facteur acentrique ω , pour mieux prédire les calculs de pression de vapeur saturante.

En 1949, Redlich et Kwong (Redlich & Kwong 1949) ont proposé une première modification. En 1972, Soave (Soave 1972) a modifié l'expression du terme attractif, en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave-Redlich Kwong s'écrit :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (17)$$

Où \bar{V} est le volume molaire et a et b sont des coefficients dépendants de la nature du gaz et de la température :

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 + \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

T_c , P_c sont respectivement, la température critique et la pression critique et ω est le facteur acentrique (donnés dans la littérature)

- L'équation de Peng Robinson (PR)

En 1976, Peng et Robinson (Peng & Robinson 1976) ont apporté une modification à l'équation de Redlich-Kwong, en modifiant aussi le paramètre d'attraction. L'équation proposée, permet une meilleure représentation des densités liquides et du facteur de compressibilité critique. Elle est recommandée pour les composés polaires et les hydrocarbures légers.

$$\left(P + \frac{a_c \alpha(T)}{(v^2 - 2bv + b^2)} \right) (v - b) = RT \quad (18)$$

Avec :

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_a = 0,45724 \quad \Omega_b = 0,07780$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad m = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2$$

- L'équation de Patel Teja (PT)

Les équations d'état à deux paramètres, telles que PR et SRK, prédisent le même facteur de compressibilité critique Z_c pour toutes les substances, soit 0,307 et 0,333 pour PR et SRK respectivement. Pour les hydrocarbures ce facteur de compressibilité critique varie entre 0,2 et 0,3. Les deux paramètres utilisés dans ces équations ne permettent pas de bien représenter simultanément les volumes molaires et les pressions de vapeur saturante. Un troisième paramètre a été rajouté par Patel et Teja (Patel & Teja 1982) :

$$\left(P + \frac{a\alpha(T_r)}{(v+b)v+c(v-b)} \right) (v - b) = RT \quad (19)$$

Avec :

$$a = \Omega_{ac} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \Omega_{ac} = 3\eta^2 + 3(1 - 2\eta)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\eta \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\Omega_b = 0,32429\eta - 0,022005 \quad c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_c = 1 - 3\eta$$

$$\eta = 0,329031 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2 \quad \alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2$$

$$m = 0,452413 + 1,30982\omega - 0,295937\omega^2$$

- Les règles de mélanges

Les équations d'état sont appliquées aux systèmes multi-constituants en employant des règles de mélange pour déterminer les paramètres de mélange. Les paramètres des équations d'état représentent les forces d'attraction et de répulsion entre les molécules. De ce fait ils doivent décrire les forces entre les molécules des différents composés constituant le mélange. Plusieurs auteurs ont développé des règles de mélange mais nous détaillerons ici les règles de van der Waals ou quadratiques qui restent les plus utilisées. Elles sont souvent suffisantes pour représenter un système où il n'y a pas d'interactions particulières.

$$a\alpha = \sum_i \sum_j z_i z_j (a\alpha)_{ij} \quad (a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad b = \sum_i z_i b_i$$

$$A = \sum_i \sum_j z_i z_j A_{ij} \quad A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad B = \sum_i z_i B_i$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad k_{ii} = 0$$

Les paramètres k_{ij} sont les paramètres ajustables dits paramètres d'interaction binaire.

Pour une équation d'état à 3 paramètres, Patel-Teja par exemple, proposent de calculer le troisième paramètre par l'expression suivante:

$$c = \sum_i z_i c_i$$

Les différentes équations d'état présentées dans cette partie, permettent de déterminer la fugacité des mélanges de gaz à partir des données propres aux corps purs (la température critique T_c , la pression critique P_c et le facteur ω) et des paramètres d'interaction binaires k_{ij} .

Pour le $\text{CO}_2\text{-N}_2$, le mélange utilisé dans le cas de notre étude, l'interaction est considérée nulle $k_{ij} = 0$.

Le tableau 3, donne les propriétés des gaz CO_2 , N_2 et CH_4 .

Tableau 28 Propriétés des gaz pour le calcul de la fugacité

Gaz	P_C (MPa)	T_C (K)	ω (-)
CO₂	7,28	304,2	0,225
N₂	3,35	126,2	0,040
CH₄	4,54	190,6	0,008

3 Modèles de solution liquide - Le coefficient d'activité γ

Le coefficient d'activité, γ , est l'outil le plus utilisé pour décrire la non-idéalité d'une phase condensée. Par définition, le coefficient d'activité est le moyen de quantifier la différence entre l'idéalité et le mélange réel:

$$f_i = \gamma_i f_i^{id} \quad (20)$$

Ainsi, le coefficient d'activité peut être exprimé de la manière suivante :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (21)$$

Tel que, l'activité a d'un composé i s'écrit :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (22)$$

Le coefficient d'activité est exprimé en fonction de l'énergie libre d'excès par la relation suivante :

$$G^E(T, P, x) = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i) \quad (32)$$

La non-idéalité des mélanges, est facilement quantifiée à l'aide de l'énergie libre d'excès ou du coefficient d'activité. A cette fin, différents modèles d'énergie de Gibbs (modèles G^E) ont été développés:

- Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids)
- Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)
- Le modèle UNIFAC et la modification du modèle UNIFAC, qui sont des modèles prédictifs contrairement aux deux premiers modèles

Le modèle **NRTL** proposé par Renon et Prausnitz (Renon & J. M Prausnitz 1968) est un modèle basé sur le concept de composition locale. Ce concept exprime le fait que, dans un liquide, à l'échelle moléculaire, la composition d'une espèce i peut être différente de la composition moyenne de la solution x_i . Chaque molécule interagit avec un environnement caractérisé par un certain degré d'ordre à courte portée. Ces corrélations fortes en termes de distances et d'orientations entre molécules voisines sont ainsi prises en compte.

Le coefficient d'activité est exprimé de la manière suivante :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j \tau_{j,i} G_{j,i} x_j}{\sum_j G_{j,i} x_j} + \sum_j \frac{G_{j,i} x_j}{\sum_k G_{k,i} x_k} \left(\tau_{i,j} - \frac{\sum_k G_{k,j} \tau_{k,j} x_k}{\sum_k G_{k,j} x_k} \right) \quad (24)$$

Tel que :

$$\tau_{j,i} = \frac{G_{i,j}}{RT}$$

$$G_{i,j} = \text{Exp} \left(-\alpha_{j,i} \frac{G_{j,i}}{RT} \right)$$

$$C_{i,i} = 0$$

Il est à noter que pour un système binaire, l'équation NRTL possède 3 paramètres $\alpha_{i,j}$, $C_{i,j}$ et $C_{j,i}$ qui peuvent être ajustés avec des données expérimentales. Généralement les paramètres $\alpha_{i,j}$ et $\alpha_{j,i}$ sont considérés comme des constantes. Plus de détails sur le développement du modèle sont disponibles dans de nombreux ouvrages de thermodynamique ou se référer à l'article des auteurs (Renon & J. M Prausnitz 1968).

- Le modèle **UNIQUAC** a été développé par Abrams et Prausnitz (Abrams & John M Prausnitz 1975) puis par Maurer et Prausnitz (Maurer & J. M. Prausnitz 1978). Ce modèle est également basé sur le concept de la composition locale. Il exprime le bilan énergétique en fonction de la surface externe de la molécule. Les auteurs ont supposé que chaque composé peut être divisé en segments (paramètre de volume r_i) et que les interactions dépendent de la surface externe du composé (paramètre de surface q_i). En dérivant l'énergie interne du mélange, ils ont exprimé l'enthalpie libre d'excès (ou le coefficient d'activité) comme une combinaison de deux enthalpies libres d'excès, qui prennent compte les interactions entre les composés (enthalpie libre d'excès résiduelle (ou coefficient d'activité résiduelle)) et les paramètres de taille (r_i et q_i) de chaque composé (enthalpie libre d'excès combinatoire (ou coefficient d'activité combinatoire)). Le coefficient d'activité peut être exprimé de la manière suivante :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^{com} + \ln(\gamma_i)^{res} \quad (50)$$

$$\text{Avec} \quad \ln(\gamma_i)^{com} = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\Theta_i}{x_i}\right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (25)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1)$$

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\ln(\gamma_i)^{res} = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \Theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (26)$$

Par conséquent, deux types de paramètres sont nécessaires pour le modèle UNIQUAC, les paramètres géométriques (paramètre de volume et paramètre de surface) qui sont caractéristiques de chaque composé et les paramètres binaires, qui sont déterminés avec les données expérimentales des mélanges binaires. Les paramètres géométriques ont été déterminés à partir de la surface des molécules et le volume par Bondi (Bondi 1964) et (Bondi 1968).

Le modèle UNQUAC, comme le modèle NRTL, n'est pas un modèle de prédiction complet, il nécessite des données expérimentales pour l'ajustement des paramètres. C'est pour cela que des modèles basés sur la théorie de contribution de groupes, ont été développés

Le modèle UNIFAC a été proposé par Fredenslund (Fredenslund et al. 1975). Il est basé sur les mêmes hypothèses que le modèle UNQUAC : l'enthalpie libre d'excès (ou coefficient d'activité) est exprimée comme une combinaison de l'enthalpie libre d'excès résiduelle et l'enthalpie libre d'excès combinatoire. Chaque molécule est décomposée en groupements fonctionnels et le coefficient d'activité est la somme de deux termes : le premier tient compte de la forme (surface et volume) des groupes à l'aide de paramètres structuraux et le deuxième des interactions énergétiques entre groupements.

Plus de détails sur le développement de ces modèles sont disponibles dans de nombreux ouvrages de thermodynamique ou se référer aux articles des différents auteurs.

NNT : 2012 EMSE 0656

Amina BOUCHEMOUA épouse BENAÏSSA

CO₂ CAPTURE BY GAZ HYDRATE CRISTALLIZATION : APPLICATION ON THE CO₂-N₂ MIXTURE

Speciality: Process Engineering

Keywords: Hydrate, crystallization, thermodynamic, CO₂, TBAB, modelling

Abstract:

CO₂ capture and sequestration represent a major industrial and scientific challenge of this century. There are different methods of CO₂ separation and capture, such as solid adsorption, amines adsorption and cryogenic fractionation. Although these processes are well developed at industrial level, they are energy intensive. Hydrate formation method is a less energy intensive and has an interesting potential to separate carbon dioxide. Gas hydrates are Document crystalline compounds that consist of hydrogen bonded network of water molecules trapping a gas molecule. Gas hydrate formation is favored by high pressure and low temperature.

This study was conducted as a part of the SECOHYA ANR Project. The objective is to study the thermodynamic and kinetic conditions of the process to capture CO₂ by gas hydrate crystallization.

Firstly, we developed an experimental apparatus to carry out experiments to determine the thermodynamic and kinetic formation conditions of CO₂-N₂ gas hydrate mixture in water as liquid phase. We showed that the operative pressure may be very important and the temperature very low. For the feasibility of the project, we used TBAB (TetraButylAmmonium Bromide) as thermodynamic additive in the liquid phase. The use of TBAB may reduce considerably the operative pressure.

In the second part of this study, we presented a thermodynamic model, based on the van der Waals and Platteeuw model. This model allows the estimation of thermodynamic equilibrium conditions. Experimental equilibrium data of CO₂-CH₄ and CO₂-N₂ mixtures are presented and compared to theoretical results.

Amina BOUCHEMOUA épouse BENAÏSSA

ETUDE DU CAPTAGE DU CO₂ PAR LA CRISTALLISATION DES HYDRATES DE GAZ : APPLICATION AU MELANGE CO₂-N₂

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Hydrate, cristallisation, thermodynamique, CO₂, TBAB, modélisation

Résumé :

Le captage du CO₂ représente un enjeu industriel majeur et scientifique du siècle. Il existe différentes méthodes de séparation et de captage du CO₂, telles que, l'absorption aux amines et l'adsorption. Bien que ces processus soient bien développés au niveau industriel, ils sont très consommateurs d'énergie. Le procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates de gaz consomme moins d'énergie et semble être très prometteur pour la séparation du CO₂

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins de la famille des clathrates dans lesquels des molécules d'eau se relient entre elles par des liaisons hydrogène pour former des cavités qui peuvent contenir des molécules de gaz. La formation d'hydrates de gaz est favorisée par une haute pression et basse température.

Cette étude est menée dans le cadre du projet ANR SECOHYA. L'objectif est d'étudier les conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage du CO₂ par cristallisation d'hydrates de gaz.

Premièrement, nous avons développé un dispositif expérimental pour réaliser des expériences afin de déterminer les conditions thermodynamiques et cinétiques de formation des hydrates mixtes CO₂-N₂ dans l'eau comme phase liquide. Nous avons montré que la pression opératoire peut être très élevée et la température très basse. Pour la faisabilité du projet, nous avons utilisé le TBAB (TétraButylAmmonium Bromure) en tant qu'additif thermodynamique dans la phase liquide. L'utilisation du TBAB peut réduire considérablement la pression opératoire.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons présenté un modèle thermodynamique, basé sur le modèle de van der Waals et Platteeuw. Ce modèle permet de prédire les conditions d'équilibre thermodynamique de formation des hydrates de gaz. Des données expérimentales d'équilibre de mélanges CO₂-CH₄ et de CO₂-N₂ sont présentées et comparées à des résultats théoriques.