



HAL
open science

L'étude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz : Application au mélange CO₂-CH₄

Assane Thiam

► **To cite this version:**

Assane Thiam. L'étude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz : Application au mélange CO₂-CH₄. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. NNT : . tel-00297183

HAL Id: tel-00297183

<https://theses.hal.science/tel-00297183>

Submitted on 15 Jul 2008

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.

N° d'ordre : 472GP

THESE
présentée par

Assane THIAM

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE DES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DU
PROCEDE DE CAPTAGE DE CO₂ PAR FORMATION D'HYDRATES DE GAZ :
APPLICATION AU MELANGE CO₂-CH₄

Soutenue à Saint Etienne, le 27 Mars 2008

Membres du jury

Président :	Daniel BROSETA	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Rapporteurs :	Christophe DICHARRY	Maître de conférences, HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour
	Didier DALMAZONNE	Professeur, ENS de Techniques Avancées
Examineurs :	Bertrand CHAZALLON	Maître de conférences, HDR, Université Lille 1
	Amir H. MOHAMMADI	Docteur, ENS des Mines de Paris
Directeur de thèse :	Jean-Michel HERRI	Professeur, ENS des Mines de St Etienne

■ Spécialités doctorales :

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

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

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

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
 PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
 MA(MDC)Maître assistant
 DR (DR1) Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
 G2I Génie Industriel et Informatique
 CMP Centre de Microélectronique de Provence
 CIS Centre Ingénierie et Santé

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à présenter mes sincères remerciements à Monsieur Jean Michel HERRI, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint Etienne pour m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse. Ses conseils, sa disponibilité et son ouverture d'esprit ont permis de mener à bout ce travail de recherche. Je n'oublierai jamais l'homme qui par ses qualités d'écoute, sa générosité a su mettre en place un environnement idéal pour que venir au labo soit un plaisir quotidien.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Messieurs Michel Cournil et Gérard Thomas pour m'avoir accueilli dans le centre SPIN. Je remercie également les membres du jury: Messieurs Daniel Broseta, Christophe Dicharry, Didier Dalmazzone, Bertrand Chazallon et Amir Mohammadi.

Je tiens à préciser qu'une bonne partie de cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans l'aide technique de Fabien Chauvy. Je tiens à souligner sa compétence, sa disponibilité et sa persévérance. Des qualités indispensables pour surmonter certains obstacles (et Dieu sait qu'on en a eus). Mes chaleureux remerciements s'adressent également aux autres techniciens qui de près ou de loin ont contribué considérablement à ce travail. Je pense notamment à Jean Pierre Poyet, Alain Lallemand et Richard Drogo.

L'environnement de travail a été un facteur primordial pour la bonne réussite de cette thèse. Merci à ceux qui ont contribué à rendre cet environnement agréable : Wilfrid Minko, André Aimée Toucas, Olivier Bonnefoy, Nicolas Tonnet, Duc Nguyen Hong, Sandra Jacquier, Ana Cameirao, Luc Véchet, Amina Bouchemoua, Myriam Darbouret, Lee ba Hong, Kamel Berrada et tous ceux que j'ai oubliés de nommer.

Dans un cadre plus privé, je tiens à remercier les personnes qui m'ont apporté leur aide et leur soutien. Merci à Adji Penda, Mor Sarr, Ami, You, Pape Cissé, Kha, Thiat, Bass, Sountou, Segn, Mariama Gueye, Pisco.

Un très grand merci à la femme avec qui je partage ma vie, Ndiémé. Merci pour ton amour, ta générosité et ta présence dans les moments importants de ma vie.

Et le meilleur pour la fin. Je remercie très chaleureusement mes parents, Tonton Talla, Tata Ami qui m'ont toujours poussé et donné l'énergie nécessaire pour avancer dans la vie. Je leur dédie cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Présentation des hydrates 5

1.1. Analyse structurale des hydrates 5

1.1.1. Géométrie des cavités..... 5

1.1.2. Différentes structures des hydrates de gaz 6

1.1.3. Structure de l’hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz..... 7

1.1.4. Structure des hydrates quaternaires $(C_4H_9)_4N^+X^-$ 8

1.1.5. Structure des hydrates mixtes (TBAX+Gaz) 8

1.2. Quelques propriétés des hydrates 9

1.2.1. Nombre d’hydratation 9

➤ Les hydrates de gaz 9

➤ Cas des hydrates de TBAB..... 10

1.2.2. Volume molaire des hydrates 11

➤ Volume molaire des hydrates de gaz..... 11

➤ Cas des hydrates de TBAB..... 11

1.2.3. Masse volumique des hydrates..... 11

➤ Masse volumique des hydrates de gaz 11

➤ Cas des hydrates de TBAB..... 12

1.2.4. Enthalpie des formation/dissociation des hydrates 12

➤ Enthalpie de formation/dissociation des hydrates de gaz..... 12

➤ Cas des hydrates de TBAB..... 13

1.3. Description qualitative des diagrammes de phase..... 14

1.3.1. Description des diagrammes d’équilibres d’hydrates de gaz 14

1.3.2. Diagrammes d’équilibre des hydrates de TBAB..... 15

1.3.3. Corrélations pour établir les diagrammes d’équilibres des hydrates de gaz 16

2. Etat de l’art sur le système CO_2-CH_4 19

3. Modélisation thermodynamique des hydrates 26

3.1. Description de la phase hydrate - Modèle de Van der Waals et Platteeuw 27

3.1.1. Taux d’occupation des cavités – analogie avec l’adsorption de Langmuir..... 28

3.1.2. Détermination de la constante de Langmuir 29

3.2. Détermination de $\Delta\mu^{\beta-L}$ – Caractérisation de la phase liquide 32

3.2.1. Détermination des conditions de référence 33

3.2.2. Détermination de la fugacité des gaz – les équations d’état 34

3.2.3. Solubilité des gaz dans l’eau 39

3.2.4. Les modèles de solution liquide 41

3.3. Modifications apportées au modèle de Van der Waals et Platteeuw et autres approches 42

3.3.1. Modifications de Holder..... 42

3.3.2. Le modèle de Klauda et Sandler 45

3.3.3. L’approche de Chen et Guo 48

4. Cinétique de formation des hydrates de gaz 52

4.1. Quelques définitions.....	52
4.1.1. Solubilité, Saturation et Sursaturation.....	52
4.1.2. Force motrice de cristallisation des hydrates	53
4.2. La germination ou nucléation.....	54
4.2.1. Taille critique des germes	56
4.2.2. Fréquence ou vitesse de nucléation.....	58
4.2.3. Temps d'induction.....	60
4.2.4. Lieu de germination primaire.....	61
4.2.5. Germination secondaire.....	61
4.3. La croissance	62
4.3.1. Description de la croissance.....	62
Croissance limitée par la diffusion.....	63
Croissance limitée par l'intégration	63
Expression générale de la vitesse linéaire de croissance.....	64
4.3.2. Les modèles macroscopiques de croissance.....	64
Le modèle d'Englezos-Bishnoi	65
Modifications de Clarke et Bishnoi.....	71
Le modèle de Skovborg et Rasmussen.....	72
Le modèle de Herri et <i>al.</i>	74

CHAPITRE II – MATERIELS ET METHODES

1. Les éléments physico-chimiques.....	<i>i</i>
1.1 L'eau.....	77
1.2 Le dioxyde de carbone (CO ₂).....	77
1.3 Le méthane (CH ₄).....	77
1.4 L'hélium	77
1.5 Le TétraButyl Ammonium Bromide (TBAB).....	78
1.6 Le lithium (LiNO ₃).....	78
2. Dispositif expérimental	79
3. Protocoles opératoires.....	84
3.1 Calibrage du chromatographe gaz.....	84
3.2 Etalonnage du chromatographe gaz	86
3.3 Chromatographie liquide - Détermination de la concentration en lithium.....	90
3.4 Etalonnage du réfractomètre	91
3.5 Thermodynamique des corps purs-Vérification de la non présence du Lithium dans la structure des hydrates	92
3.5.1 Hydrates de TBAB	93
3.5.2 Hydrates de gaz purs (CO ₂ et CH ₄).....	94
3.6 Thermodynamique des hydrates mixtes CO ₂ -CH ₄	94
3.7 Thermodynamique des hydrates TBAB-Gaz	96
3.8 Aspects cinétiques	98
3.8.1 Vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau.....	98
3.8.2 Solubilité et vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB	99
3.8.3 Vitesses de Cristallisations.....	101

CHAPITRE III – RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Résultats thermodynamiques	i
1.1 Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de TBAB-Vérification de la non présence du lithium dans les hydrates de TBAB.....	103
1.2 Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs-Vérification de la non présence du lithium dans les hydrates de gaz purs.....	105
1.3 Thermodynamique des hydrates mixtes TBAB-Gaz	108
1.3.1 Hydrates mixtes et pression d'équilibre	108
1.3.2 Nombre d'hydratation par rapport au TBAB des hydrates mixtes.....	113
1.3.3 Capacité de stockage des hydrates mixtes.....	114
1.4 Solubilité du CO ₂ et du CH ₄ dans la solution Eau-TBAB	117
1.5 Thermodynamique des hydrates mixtes (CO ₂ +CH ₄) sans TBAB.....	122
1.5.1 Détermination des compositions expérimentales	123
1.5.2 Détermination des compositions du modèle	125
1.5.3 Diagrammes de phases Gaz et "Hydrate+Liquide"	127
1.5.4 Diagrammes de phases Gaz et "Hydrate"	128
2. Résultats cinétiques	132
2.1 Détermination de la constante de vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau pure....	132
2.2 Détermination de la constante de vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB.....	135
2.3 Détermination des vitesses de capture	137

CHAPITRE IV : MODELISATION CINETIQUE

1. Modèle de cristallisation de gaz purs.....	144
1.1 Le système d'étude.....	144
1.2 L'interface gaz-liquide	145
1.2.1 L'épaisseur de l'interface (δ)	148
1.2.2 Valeurs de la constante de nucléation k_1 - Profil de concentration à l'interface...	149
1.3 Le cœur du liquide (bulk) et le cristal	152
1.3.1 Expression de la vitesse linéaire de croissance	153
1.3.2 Bilan de population des cristaux	154
1.3.3 Expression finale de variation de la concentration du soluté (gaz) dans le bulk .	155
1.4 La phase gaz- Vitesse de consommation– Evolution pression	155
1.5 Récapitulatif des équations et détermination des paramètres du modèle.....	156
1.5.1 Le coefficient de diffusion (D).....	157
1.5.2 La constante de diffusion (k_d)	158

1.6 Initialisation du modèle	159
2. Extension du modèle aux mélanges de gaz	160
2.1 Détermination de la variation de la concentration à l'équilibre w_i	162
2.2 Initialisation du modèle	163
3. Etude du comportement du modèle.....	163
3.1 Valeurs initiales des constantes ajustables	163
3.2 Comportement du modèle - Cas du CH_4	165
3.3 Comportement du modèle - Cas du CO_2	168
3.4 Influence du nombre initial de particules- Lieu de la nucléation primaire initiale	171
3.5 Taille moyenne des particules – Influence du nombre initial et de la constante de nucléation secondaire	173
3.6 Etude du comportement du modèle – Cas du mélange CO_2 - CH_4	174
3.6.1 Estimation des fugacités initiales des gaz	175
3.6.2 Estimation des concentrations initiales d'équilibre (w_i^0)	176
3.6.3 Comportement du modèle	178
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	181
REFERENCES	183

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1. Caractéristiques des différentes structures des hydrates de gaz, Sloan (1998)
- Tableau I.2. Volumes molaires et masse volumiques des hydrates de CO₂ et de CH₄
- Tableau I.3. Enthalpie de dissociation des hydrates, Bonnefoy (2004)
- Tableau I.4. Coordonnées des points quadruples, Sloan (1998)
- Tableau I.5. Paramètres pour les corrélations des courbes d'équilibre HLV, Kamath (1984)
- Tableau I.6. Paramètres pour les corrélations d'équilibre HLV, Bonnefoy (2004)
- Tableau I.7. Coefficients pour le calcul des constantes de Langmuir, Munck et al (1988).
- Tableau I.8. Paramètres de Kihara combinés, Sloan (1998)
- Tableau I.9. Propriétés de référence des hydrates d'après plusieurs auteurs, Sloan (1998)
- Tableau I.10. Propriétés du CO₂ et du CH₄ et paramètres d'interaction binaire
- Tableau I.11. Coefficients du modèle de Holder (1980) pour le calcul de la constante de Henry
- Tableau I.12. Coefficients du modèle de Sloan (1998) pour le calcul de la constante de Henry
- Tableau I.13. Caractéristiques des cavités selon la modification de John et Holder (1980)
- Tableau I.14. Paramètres de Kihara du modèle de Holder (1980)
- Tableau I.15. Paramètres de Kihara de Tee et al. - Modèle de Klauda et Sandler
- Tableau I.16. Calcul pression de vapeur saturante de la phase β - Modèle Klauda et Sandler
- Tableau I.17. Coefficients calcul volume molaire de la phase β - Modèle Klauda et Sandler
- Tableau I.18. Constantes pour l'évaluation de la fugacité du gaz dans l'hydrate - Chen et Guo
- Tableau I.19. Constantes pour l'évaluation de la constante de Langmuir - Chen et Guo
- Tableau II.1. Pureté des différents gaz utilisés dans nos expériences
- Tableau II.2. Conditions opératoires du chromatogramme
- Tableau II.3. Résultats du protocole d'étalonnage du chromatographe gaz
- Tableau III.1. Expériences de détermination des conditions d'équilibre des hydrates de TBAB et de leur nombre d'hydratation
- Tableau III.2. Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de TBAB - Résultats des analyses [Li⁺]
- Tableau III.3. Conditions expérimentales- Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs
- Tableau III.4. Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs
- Tableau III.5. Conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates TBAB-CH₄
- Tableau III.6. Conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates TBAB-CO₂
- Tableau III.7. Coefficients polynôme interpolation rapport pression
- Tableau III.8.a. Nombre d'hydratation et capacité de stockage des hydrates mixtes TBAB-CH₄
- Tableau III.8.b. Nombre d'hydratation et capacité de stockage des hydrates mixtes TBAB-CO₂
- Tableau III.9. Stœchiométrie des hydrates mixtes TBAB-Gaz et hydrates purs de gaz
- Tableau III.10. Solubilité du CO₂ dans des solutions Eau-TBAB
- Tableau III.11. Solubilité du CH₄ dans des solutions Eau-TBAB
- Tableau III.12. Constantes de calcul de la constante de Henry du CO₂ et du CH₄ dans une solution avec ou sans TBAB
- Tableau III.13. Résultats optimisation paramètres A et B de la constante de Henry
- Tableau III.14. Résultats thermodynamiques des hydrates de mélange CO₂-CH₄
- Tableau III.15. Paramètres de Kihara du CO₂ et du CH₄
- Tableau III.16. Paramètres d'interaction binaire pour le modèle de phase gaz de Peng et Robinson
- Tableau III.17. Données diagrammes d'équilibre Gaz-Hydrate - T=4°C

- Tableau III.18. Comparaison des données expérimentales de Seo et Lee et notre étude*
- Tableau III.19. Paramètres de Kihara optimisés de Seo et Lee (2001)*
- Tableau III.20. Comparaisons modèle- expérience (données expérimentales de Seo et Lee)*
- Tableau III.21. Valeurs de k_{la} en fonction de la vitesse d'agitation*
- Tableau III.22. Variations du k_{la} du CO_2 et du CH_4 dans une solution Eau-TBAB en fonction de la vitesse d'agitation*
- Tableau IV.1. Valeurs initiales des paramètres ajustables du modèle*
- Tableau IV.2. Valeurs initiales des taux d'occupation et fugacités des gaz*
- Tableau IV.3. Pressions de charge et composition initiale expérimentales*

LISTE DES FIGURES

- Figure i. Augmentation de la température moyenne de la terre, CNRS (2002-2004)
 Figure ii. Principe de séparation d'un mélange CO₂-CH₄ par formation d'hydrate de gaz
- Figure I.1 : Géométrie des cavités 5¹²(a), 5¹²6²(b), 5¹²6⁴(c), 4³5⁶6³(d) et 5¹²6⁸(e)
 Figure I.2. Structure des hydrates
 Figure I.3 : Structure d'hydrate en fonction du rayon de la molécule de gaz
 Figure I.4. Structure des hydrates de TBAX (X= F⁻, Br⁻)
 Figure I.5. Structure d'un type d'hydrate de TBAB
 Figure I.6. Structure d'un hydrate mixte- TBAB+Gaz
 Figure I.7. Diagramme de phases de quelques hydrates
 Figure I.8. Diagramme d'équilibre et nombre d'hydratation des hydrates de TBAB
 Figure I.9. Conditions d'équilibre hydrate de CO₂ et de CH₄
 Figure I.10. Processus de remplacement du CH₄ par du CO₂ dans les hydrates de CH₄
 Figure I.11. Schéma du dispositif de détermination de la structure des hydrates mixtes CO₂-CH₄
 Figure I.12. Relation entre (CH₄/CO₂)_{gaz} et (CH₄/CO₂)_{hyd}
 Figure I.13. Schéma du dispositif expérimental de détermination des équilibres de phase H-L_w-V, Seo et Lee (2001)
 Figure I.14. Diagramme de phases H-V du mélange CO₂-CH₄ à 20, 26 et 35 bars, Seo et Lee (2001)
 Figure I.15. Variations du coefficient d'ajustement α en fonction du ratio initial des compositions, Uchida et al., 2005
 Figure I.16. Variations du ratio X_{CH₄}/X_{CO₂} dans la phase gaz avec la diminution de la pression totale pendant la cristallisation
 Figure I.17. Zone métastable et domaine de germination spontanée
 Figure I.18. Différents types de germination
 Figure I.19. Énergie libre de germination homogène en fonction du rayon du germe.
 Figure I.20. Fréquence de nucléation en fonction de la sursaturation
 Figure I.21. Evolution des concentrations dans le liquide et au voisinage du cristal
 Figure I.22. Comparaison Modèle -expérience- Formation hydrates méthane à 6,6MPa, 274K et 400 rpm, modèle de Bishnoi
 Figure I.23. Position de la sonde FBRM pour la détermination de la taille des particules
 Figure I.24. Variations de K* en fonction de la vitesse d'agitation
 Figure I.25. Comparaison Modèle- expérience- Formation hydrates méthane Modèle de Skovborg-Rasmussen
- Figure II.1 Propriétés du TBAB
 Figure II.2. Schéma du dispositif expérimental
 Figure II.3. Schéma de l'échantillonneur gaz (ROLSI)
 Figure II.4. Principe du chromatographe double colonne
 Figure II.5. Photographie du réfractomètre
 Figure II.6. Chromatogramme d'un échantillon de CH₄
 Figure II.7. Chromatogramme d'un échantillon de CO₂
 Figure II.8. Chromatogramme d'un échantillon du mélange CO₂ - CH₄
 Figure II.9 Courbe d'étalonnage du Chromatographe gaz pour le mélange CO₂- CH₄
 Figure II.10 Chromatogramme d'un échantillon liquide - Analyse du Lithium
 Figure II.11 Courbe d'étalonnage du chromatographe liquide
 Figure II.12. Courbe d'étalonnage du réfractomètre

- Figure II.13. Schéma du dispositif de détermination de la stœchiométrie et de la thermodynamique des hydrates de TBAB
- Figure II.14. Evolution des grandeurs expérimentales pendant la cristallisation des hydrates mixtes CO_2 - CH_4
- Figure II.15 Evolution des grandeurs expérimentales- Expériences hydrates TBAB- CO_2 (5% TBAB initial)
- Figure II.16 Hydrates de TBAB- CO_2 coulant dans le liquide
- Figure II.17 Evolution de la pression pendant la solubilisation du CH_4
- Figure II.18. Solubilité et vitesse solubilisation CO_2 dans Eau-5% TBAB
- Figure III.1. Comparaison diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB
- Figure III.2. Diagramme d'équilibre et nombre d'hydratation des hydrates de TBAB
- Figure III.3. Différentes hydrates formés à partir d'une solution Eau-TBAB et CH_4 à 7°C
- Figure III.4. Différentes hydrates formés à partir d'une solution Eau-TBAB et CO_2 à 7°C
- Figure III.5. Rapport des pressions d'équilibre avec et sans TBAB
- Figure III.6. Evolution de $n_{\text{eau}}/n_{\text{TBAB}}$ en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide pour deux valeurs de température
- Figure III.7. Evolution de $n_{\text{eau}}/n_{\text{gaz}}$ en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide pour deux valeurs de température
- Figure III.8. Evolution constante de Henry du CO_2 dans solution avec et sans TBAB
- Figure III.9. Evolution constante de Henry du CH_4 dans solution avec et sans TBAB
- Figure III.10. Variation de la constante B du CH_4 de la constante de Henry en fonction de [TBAB]
- Figure III.11. Répartition du CO_2 et du CH_4 dans les cavités de la structure I à $T=4^\circ\text{C}$
- Figure III.12. Répartition du CO_2 dans les phases gaz et hydrate
- Figure III.13. Diagramme de phases Gaz - "Hydrate+liquide"
- Figure III.14. Diagramme de phases Gaz-Hydrate à $T=4^\circ\text{C}$
- Figure III.15. Consommation de gaz pendant la solubilisation du CH_4 dans l'eau -Vitesse d'agitation de 300 rpm
- Figure III.16. Consommation de gaz pendant la solubilisation du CO_2 dans l'eau -Vitesse d'agitation de 300 rpm
- Figure III.17. Détermination de la constante de solubilisation du CH_4 et du CO_2 dans l'eau pure à une vitesse d'agitation de 300 rpm
- Figure III.18. Variation de la constante k_1a du CH_4 et du CO_2 dans l'eau pure en fonction de la vitesse d'agitation
- Figure III.19. Comparaison des constantes de solubilisation du CH_4 dans de l'eau pure et dans une solution à 5 et 10% massique de TBAB
- Figure III.20. Comparaison des constantes de solubilisation du CO_2 dans de l'eau pure et dans une solution à 5 et 10% massique de TBAB
- Figure III.21.a. Consommation de CO_2 et CH_4 -30 bars CO_2 + 10bars CH_4 - X_{CO_2} initial = 75%
- Figure III.21.b. Consommation de CO_2 et CH_4 -20 bars CO_2 + 20bars CH_4 - X_{CO_2} initial = 50%
- Figure III.21.c. Consommation de CO_2 et CH_4 -10 bars CO_2 + 30bars CH_4 - X_{CO_2} initial = 25%
- Figure III.22. Consommation de CO_2 et CH_4 - X_{CO_2} initial = 25% et 15%
- Figure III.23. Evolution de la fraction molaire de CO_2 dans le gaz
- Figure III.24 Rapport vitesse de consommation $r_{\text{CO}_2}/r_{\text{CH}_4}$ pendant la cristallisation
- Figure IV.1 Système d'étude
- Figure IV.2 Modèle du film

- Figure IV.3 Evolution de l'épaisseur de l'interface en fonction de la vitesse d'agitation pour le CO₂ et le CH₄
- Figure IV.4 Profil de concentration dans l'interface gaz-liquide en fonction de la concentration externe y_0 pour le CO₂- $k_1=8.10^{30}$
- Figure IV.5. Profil de concentration dans l'interface gaz-liquide en fonction de la concentration dans le bulk pour le CO₂ - $k_1=8.10^{30}$
- Figure IV.6. Détermination de la constante maximale de germination k_{1-max} pour le CO₂
- Figure IV.7. Phénomènes intervenant dans la croissance des cristaux
- Figure IV.8. Evolution de Z en fonction de la pression pour les gaz purs CO₂ et CH₄
- Figure IV.9 Variation de la constante de diffusion (k_d) en fonction de la vitesse d'agitation pour différents rayons de particules
- Figure IV.10. Evolution grandeurs physiques- Cristallisation CH₄ pour $w=400$ rpm
- Figure IV.11. Comportement initial du modèle- Cristallisation du CH₄
- Figure IV.12. Comportement du modèle pour le CH₄ pour différentes valeurs de la constante de croissance K
- Figure IV.13. Comportement du modèle pour le CH₄-Variation du coefficient de diffusion
- Figure IV.14 Evolution des grandeurs expérimentales- Cristallisation du CO₂- 400 rpm
- Figure IV.15. Influence de la valeur de w sur la consommation de gaz- Cristallisation du CO₂
- Figure IV.16. Comportement du modèle pour le CO₂-Variation du coefficient de diffusion
- Figure IV.17. Comportement du modèle pour différentes valeurs de la constante de croissance- Cristallisation du CO₂
- Figure IV.18 .Evolution des forces motrices de croissance lors de la cristallisation d'hydrates purs de CO₂ et de CH₄
- Figure IV.19 Influence des constantes k_1 et k_2 sur le nombre de particules et la rayon moyen
- Figure IV.20 Influence de eps sur le rayon moyen et le nombre de particules- Cristallisation du CH₄
- Figure IV.21. Evolution de la concentration d'équilibre du CH₄ (w) en fonction du temps pour des valeurs initiales de 5.10^{-4} , 6.10^{-4} et 7.10^{-4}
- Figure IV.22. Evolution de la concentration d'équilibre du CO₂ (w) en fonction du temps pour des valeurs initiales de 2.10^{-3} , 4.10^{-3} et 6.10^{-3}
- Figure IV.23. Comparaison modèle-expérience – Composition initiale en CO₂=18% (Exp.1)
- Figure IV.24. Comparaison modèle-expérience – Composition initiale en CO₂=25% (Exp.2)
- Figure IV.25. Comparaison modèle-expérience – Composition initiale en CO₂=50% (Exp.3)

NOTATIONS

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité</i>
n_{hyd}	nombre d'hydratation	mole eau/mole gaz
V_m^{H-eau}	Volume de l'hydrate par mole d'eau	m^3/mol
V_m^{H-gaz}	Volume de l'hydrate par mole de gaz	m^3/mol
ρ^H	Masse volumique de l'hydrate	kg/m^3
θ_i^j	taux d'occupation de la cavité i par la molécule j	sans unité
v_i	Nombre de cavités de type i par molécule d'eau	sans unité
ΔH	Enthalpie de formation/dissociation hydrates	J/mole
μ_i	Potentiel chimique du composé i	J/mole
C_j^i	Constante de Langmuir du composé j dans cavité i	Pa^{-1}
f_j	fugacité composé j	Pa
k	Constante Boltzmann	$J.K^{-1}$
$w(r)$	Potentiel d'interaction	J
ε	profondeur du puits d'énergie	J
σ	distance centre-à-centre pour $w(r)=0$	Å
$\Delta\mu_w^{\beta-H}$	Différence de potentiel entre la phase hydrate et la phase hypothétique	J/mole
$\Delta\mu_w^{\beta-L}$	Différence de potentiel entre la phase liquide et la phase hypothétique	J/mole
γ	Coefficient d'activité	Sans unité
ΔV	Différence de volume entre la phase liquide et la phase hypothétique	m^3/mol
Δh_w	Différence d'enthalpie entre la phase liquide et la phase hypothétique	J/mole
ΔC_p	Différence de chaleur massique entre la phase liquide et la phase hypothétique	$J/kg^\circ C$
ϕ	Coefficient de fugacité	Sans unité
Z	Facteur de compressibilité	Sans unité
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire	Sans unité
H_i	coefficient de Henry	Pa
C^*	Concentration à la saturation (solubilité)	mol/m^3
C	Concentration dans le liquide	mol/m^3
$\beta = C/C^*$	degré de sursaturation	Sans unité
$\sigma = (C - C^*)/C^*$	sursaturation relative	Sans unité
$S = C - C^*$	sursaturation absolue	Sans unité
γ	énergie interfaciale cristal-solution	$J.m^{-2}$
r^*	Rayon critique	Å
Φ	facteur d'activation catalytique	Sans unité
A_{homo}	coefficient cinétique	$[nb]. m^{-3}.s^{-1}$
J_{homo}	Fréquence de nucléation homogène	$[nb]. m^{-3}.s^{-1}$
W^*	travail de germination	J
c	Facteur de forme	Sans unité
γ_{ef}	tension interfaciale effective entre l'hydrate et la	N/m

NOTATIONS

	<i>solution.</i>	
k_g	Constante de germination primaire	$[nb]. m^{-3}.s^{-1}$
N	puissance d'agitation	$W.kg^{-1}$
D	coefficient de diffusion	m^2/s
k_d	Constante de diffusion	m/s
a	Aire interfaciale	m^2/m^3
k_l	Constant de transfert gaz-liquide	m/s
y_L	Epaisseur de l'interface gaz-liquide	m
n_{hyd}	Nombre d'hydratation par mole de TBAB	Sans unité
J	Flux de transfert gaz-liquide	$mol/m^2.s$
D_c	diamètre de la cuve contenant le liquide.	m
B	Constante de nucléation primaire	Sans unité
$J_{second-cata}$	Fréquence de nucléation secondaire catalytique	$[nb]. m^{-3}.s^{-1}$
$J_{second-contact}$	Fréquence de nucléation secondaire catalytique	$[nb]. m^{-3}.s^{-1}$
M_2	moment d'ordre 2	m^2/m^3
w	concentration (fraction molaire) du gaz à l'équilibre	Sans unité
m	constante de germination secondaire	Sans unité
G	Vitesse de croissance	m/s
k_3	constante de germination secondaire de contact	m/s
k_2	constante de germination secondaire catalytique	m/s
H	Hauteur de liquide	m
K_1	constante de germination primaire	m/s
y	concentration (fraction molaire) du gaz	Sans unité
r_0	Rayon initial des particules	m
v_m^H	volume molaire par mole de gaz piégé	m^3/mol
C_T	Concentration totale de l'eau	mol/m^3
y_b	concentration (fraction molaire) du gaz dans le bulk	Sans unité
V_H	Volume d'hydrate	m^3
v_m^{H-eau}	Volume molaire hydrate par mole d'eau	m^3/mol
v_m^{L-eau}	Volume molaire de l'eau liquide	m^3/mol
V_L^0	Volume liquide initial	m^3
ε	Facteur de dilatation volumique	Sans unité
G_{diff}	Vitesse croissance par diffusion	m/s
G_{reac}	Vitesse croissance par diffusion	m/s
k_r	Constante de réaction	m/s
w_{int}	Concentration du gaz à l'interface liquide-cristal	Sans unité
n_i^H	nombre de moles du gaz i dans la phase hydrate,	moles
n_i^G	nombre de moles du gaz i dans la phase gaz,	moles
n_i^L	nombre de moles du gaz i dans la phase liquide,	moles
θ_i	taux d'occupation global par la molécule i dans toutes les cavités	Sans unité
θ	taux d'occupation global de toutes les molécules dans toutes les cavités	Sans unité

NOTATIONS

X_i	<i>fraction molaire du composé i dans la phase hydrate ($X_{co2}+X_{ch4}=1$)</i>	<i>Sans unité</i>
n_{hyd}^{id} :	<i>nombre d'hydratation idéal correspondant à une occupation totale des cavités</i>	<i>Sans unité</i>
v_m^{H-id}	<i>volume molaire idéal (par mole de gaz) correspondant à une occupation totale</i>	<i>m³/mol</i>

INTRODUCTION

La capture et la séquestration du CO₂ sont les défis industriels et scientifiques majeurs de notre époque. Ces défis rentrent dans le cadre de la réduction des gaz à effet de serre responsables de l'augmentation de la température moyenne de la terre (figure i). Le CO₂ à lui seul représente 50% du pouvoir de réchauffement. Il devient alors urgent de trouver les méthodes de réduction des émissions de CO₂ mais aussi des techniques de captage et de séquestration de ces émissions. Dans ce contexte, l'Union Européenne s'est engagé dans le protocole de Kyoto (1997) de 8% ces émissions de CO₂ entre 2008 et 2012. Le captage du CO₂ à l'émission est une approche différente qui doit être considérée comme une technique permettant de gagner du temps afin de trouver des solutions plus en amont sur la réduction des émissions de CO₂. Le captage est applicable à des installations fixes de production concentrée d'énergie telles que les centrales thermiques. Il existe à ce jour des procédés de captage du CO₂ relativement bien développés au niveau industriel. Nous retiendrons principalement le procédé d'absorption aux amines qui reste le plus utilisé et les procédés d'adsorption sur solide et sur membrane.

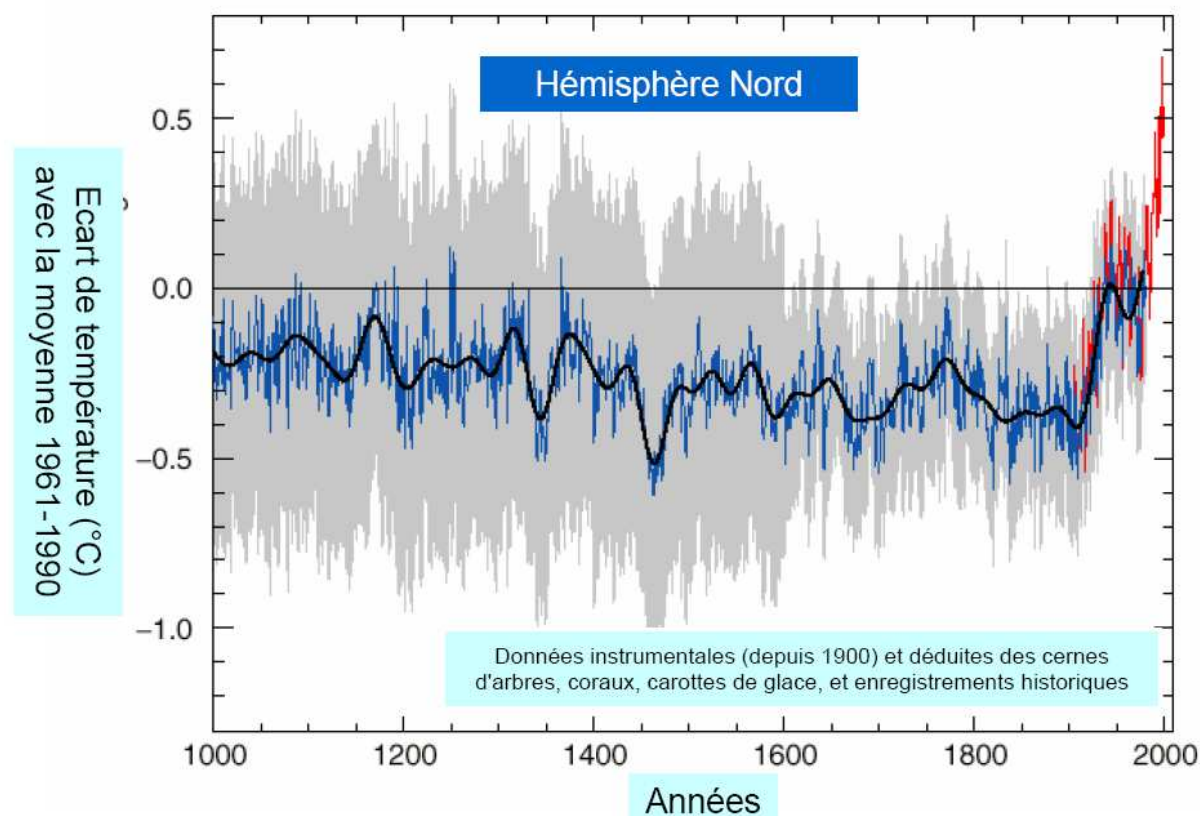


Figure i. Augmentation de la température moyenne de la terre, CNRS (2002-2004)

Ces installations présentent toutefois l'inconvénient d'être très encombrantes, très coûteuses et de consommer des quantités importantes d'énergie, ce qui peut conduire dans certains cas à doubler pratiquement la quantité d'énergie nécessaire. Ces procédés doivent alors être améliorés pour optimiser les rendements énergétiques. Dans cette optique, de nouveaux procédés peuvent être étudiés tels que le captage par formation d'hydrates.

Les hydrates de gaz sont des composés solides ayant l'apparence et la consistance de la glace et qui se forment par combinaison de molécules de gaz et d'eau dans des conditions de basses températures et de fortes pressions. Les molécules de gaz sont piégées dans un réseau

cristallin formé de molécules d'eau. Leur utilisation dans la séparation de gaz est envisageable d'une part pour leur grande capacité de stockage de gaz (160 volumes de gaz pour un volume d'hydrate) et d'autre part pour leur sélectivité. En effet les conditions de stabilité changent d'un gaz à un autre. Par exemple, à 274 K, l'hydrate de CO_2 se forme à 14 bars tandis que l'hydrate de CH_4 se forme à 28 bars. Il est donc envisageable qu'un hydrate formé à partir d'un mélange de CO_2 et de CH_4 soit plus riche en CO_2 que le gaz à partir duquel il se forme. Le schéma ci-dessous (figure ii) donne l'illustration du procédé de séparation d'un mélange CO_2 - CH_4 . L'alimentation en gaz est préalablement comprimé et refroidi et envoyé dans une chambre de formation où la formation d'hydrates a lieu car les conditions thermodynamiques sont favorables. Après un temps de séjour donné, le mélange Eau-Hydrate est récupéré et envoyé dans une chambre de dissociation fonctionnant à plus basse pression ou à plus haute températures. Le gaz résultant de cette dissociation (enrichi en CO_2) est envoyé à un étage supérieur où il subit le même traitement. L'eau récupérée est quant à elle recyclé dans la chambre de formation. Il s'agit donc d'un procédé multi-étagé.

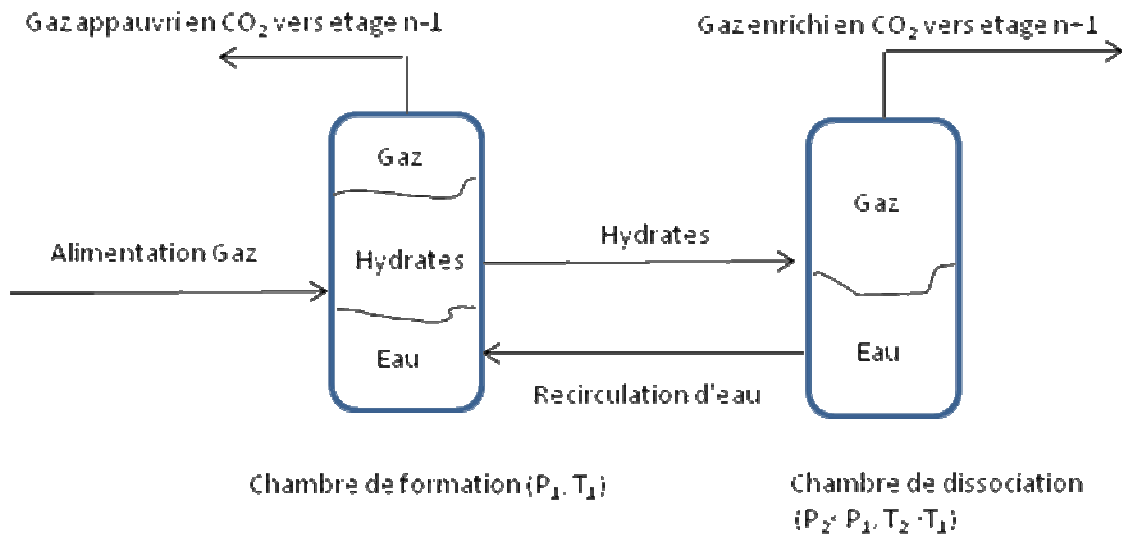


Figure ii. Principe de séparation d'un mélange CO_2 - CH_4 par formation d'hydrate de gaz

L'objectif de la thèse est d'étudier les conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de séparation du mélange CO_2 - CH_4 par formation d'hydrates de gaz. Pour cela nous proposons :

- ✓ La thermodynamique des hydrates de gaz purs (CO_2 et CH_4) ainsi que celle des hydrates de mélange (CO_2 et CH_4) afin de pouvoir établir les diagrammes de phases indispensables pour juger la faisabilité d'une telle technique de séparation.
- ✓ La thermodynamique (diagrammes d'équilibre, stœchiométrie et capacité de stockage) des hydrates mixtes TBAB-Gaz. Ces hydrates mixtes permettent de réduire les pressions de formation des hydrates.

- ✓ Les vitesses de solubilisation des gaz dans l'eau et dans une solution Eau-TBAB, la cinétique de cristallisation des hydrates de gaz purs mais aussi les vitesses relatives de capture des gaz dans la phase hydrate.
- ✓ Un modèle cinétique de cristallisation permettant de suivre la consommation de gaz pendant la cristallisation d'hydrates de gaz purs et d'hydrates de mélange applicable à des hydrocarbures mais et surtout à des gaz fortement solubles dans l'eau comme le CO₂.

Le manuscrit est divisé en quatre principales parties. Le chapitre I donne une revue bibliographique sur la structure des hydrates de gaz et de TBAB, la thermodynamique, la cinétique de cristallisation ainsi que les travaux réalisés plus particulièrement sur le mélange CO₂-CH₄. Le chapitre II décrit les moyens et protocoles expérimentaux nous permettant de réaliser ces travaux. Le chapitre III donne les différents résultats obtenus concernant aussi bien la thermodynamique que la cinétique. Enfin le quatrième et dernier chapitre détaille le modèle cinétique proposé et l'étude de son comportement sur la cristallisation d'hydrates purs et de mélange.

SOMMAIRE CHAPITRE I – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Présentation des hydrates	5
1.1. Analyse structurale des hydrates	5
1.1.1. Géométrie des cavités.....	5
1.1.2. Différentes structures des hydrates de gaz	6
1.1.3. Structure de l'hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz.....	7
1.1.4. Structure des hydrates quaternaires (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ X ⁻	8
1.1.5. Structure des hydrates mixtes (TBAX+Gaz)	8
1.2. Quelques propriétés des hydrates	9
1.2.1. Nombre d'hydratation	9
➤ Les hydrates de gaz	9
➤ Cas des hydrates de TBAB.....	10
1.2.2. Volume molaire des hydrates	11
➤ Volume molaire des hydrates de gaz.....	11
➤ Cas des hydrates de TBAB.....	11
1.2.3. Masse volumique des hydrates.....	11
➤ Masse volumique des hydrates de gaz	11
➤ Cas des hydrates de TBAB.....	12
1.2.4. Enthalpie des formation/dissociation des hydrates	12
➤ Enthalpie de formation/dissociation des hydrates de gaz.....	12
➤ Cas des hydrates de TBAB.....	13
1.3. Description qualitative des diagrammes de phase.....	14
1.3.1. Description des diagrammes d'équilibres d'hydrates de gaz	14
1.3.2. Diagrammes d'équilibre des hydrates de TBAB.....	15
1.3.3. Corrélations pour établir les diagrammes d'équilibres des hydrates de gaz	16
2. Etat de l'art sur le système CO₂-CH₄	19
3. Modélisation thermodynamique des hydrates	26
3.1. Description de la phase hydrate - Modèle de Van der Waals et Platteeuw.....	27
3.1.1. Taux d'occupation des cavités – analogie avec l'adsorption de Langmuir.....	28
3.1.2. Détermination de la constante de Langmuir	29
3.2. Détermination de $\Delta\mu^{\beta-L}$ – Caractérisation de la phase liquide	32
3.2.1. Détermination des conditions de référence	33
3.2.2. Détermination de la fugacité des gaz – les équations d'état	34
3.2.3. Solubilité des gaz dans l'eau	39
3.2.4. Les modèles de solution liquide	41
3.3. Modifications apportées au modèle de Van der Waals et Platteeuw et autres approches	42
3.3.1. Modifications de Holder.....	42
3.3.2. Le modèle de Klauda et Sandler	45
3.3.3. L'approche de Chen et Guo	48
4. Cinétique de formation des hydrates de gaz	52
4.1. Quelques définitions.....	52
4.1.1. Solubilité, Saturation et Sursaturation.....	52
4.1.2. Force motrice de cristallisation des hydrates	53
4.2. La germination ou nucléation.....	54
4.2.1. Taille critique des germes	56
4.2.2. Fréquence ou vitesse de nucléation	58
4.2.3. Temps d'induction.....	60

4.2.4. Lieu de germination primaire	61
4.2.5. Germination secondaire.....	61
4.3. La croissance	62
4.3.1. Description de la croissance	62
Croissance limitée par la diffusion.....	63
Croissance limitée par l'intégration	63
Expression générale de la vitesse linéaire de croissance.....	64
4.3.2. Les modèles macroscopiques de croissance.....	64
Le modèle d'Englezos-Bishnoi	65
Modifications de Clarke et Bishnoi.....	71
Le modèle de Skovborg et Rasmussen.....	72
Le modèle de Herri et <i>al.</i>	74

I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins qui appartiennent à la famille des clathrates. Les clathrates – du grec *klathron* qui signifie fermeture – sont des polyèdres de molécules d'eau, liées entre elles par des liaisons hydrogène. Chaque polyèdre forme une cavité qui peut contenir une molécule de petite taille, typiquement gazeuse, mais on peut former des hydrates avec des molécules de certains liquides. La cavité est stabilisée par des forces de Van der Waals entre les molécules d'eau et la molécule piégée.

Ce chapitre donne une revue bibliographique sur l'étude des hydrates de gaz et plus particulièrement sur les aspects thermodynamiques et cinétiques. Il est composé de quatre parties :

- ❖ Une première partie est consacrée à la description des hydrates de gaz. L'étude de leur structure moléculaire est présentée avec une description de la géométrie des cavités et des différentes structures rencontrées. Nous décrivons aussi les hydrates formés à partir de composés comme le Tétra Butyl Ammonium Bromide (TBAB). Certaines propriétés nécessaires au point de vue procédé sont définies et calculées telles que le nombre d'hydratation, le volume molaire, la densité et l'enthalpie de formation/dissociation. Nous finissons cette partie en donnant une description qualitative des diagrammes de phase, c'est-à-dire des conditions de stabilité des hydrates avec quelques corrélations permettant d'établir les diagrammes de phases pour les hydrates de CO₂ et CH₄.

- ❖ La seconde partie est réservée à la bibliographie sur le mélange CO₂-CH₄. Les différents travaux effectués sur ce mélange sont présentés.

- ❖ La troisième partie est dédiée à l'étude des conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates de gaz. La modélisation des équilibres triphasiques est étudiée dans cette partie avec une description des modèles de phase hydrate (solide), liquide et gaz les plus couramment utilisés. Cette partie sur les modèles thermodynamiques permet de représenter ou de prédire les conditions de stabilité des hydrates ainsi que leur composition.

- ❖ La quatrième et dernière partie est une description de la cinétique de cristallisation (germination, croissance,...). Une attention plus particulière a été portée sur les modèles macroscopiques de consommation de gaz pendant la cristallisation.

1. Présentation des hydrates

1.1. Analyse structurale des hydrates

1.1.1. Géométrie des cavités

Les cavités sont des polyèdres plus ou moins réguliers, qui peuvent être décrits de manière simple à l'aide de la nomenclature de Jeffrey (1984).

Un polyèdre est composé de faces indexées i , caractérisées par leur nombre de cotés n_i et par le nombre de fois m_i où elles interviennent dans le volume tridimensionnel. On les note alors $n_i^{m_i}$. Ainsi, une cavité notée $5^{12}6^2$ est constituée de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales. Il existe plusieurs types de cavités dont 5 sont les plus courants et les mieux connus. Ils s'agissent des cavités 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ et $5^{12}6^8$. Le tableau I.1 récapitule les propriétés géométriques de ces cavités et la figure I.1 en donne une représentation tridimensionnelle. Les atomes d'oxygène sont localisés aux sommets des polyèdres et les lignes représentent une liaison O---H---O, c'est-à-dire que chaque atome d'hydrogène possède une liaison moléculaire propre à la molécule d'eau et une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène d'une molécule voisine.

Les cavités 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$ intervenant dans les structures sI et sII sont les mieux connues. Von Stakelberg et *al.* (1954) ont montré que la conformation des molécules d'eau dans ces configurations est très proche de celle rencontrée dans le cas de la glace hexagonale.

Structure de l'hydrate	Structure I		Structure II		Structure H		
Type de cavité	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Rayon moyen de la cavité (Å)	3,91	4,33	3,902	4,683	3,91	4,06	5,71
Nombre de cavité par unité	2	6	16	8	3	2	1
Nombre de molécule d'eau par unité	46		136		34		
Nombre de coordination	20	24	20	28	20	20	36
Type du réseau cristallin	Cubique		Cubique		Hexagonal		

Tableau I.1. Caractéristiques des différentes structures des hydrates de gaz, Sloan (1998)

1.1.2. Différentes structures des hydrates de gaz

L'analyse par rayons X (Von Stakelberg (1954)) des cristaux de différents hydrates a permis d'identifier les trois structures suivantes : la structure II (notée sII), la structure I (notée sI) et la structure H (notée sH). La figure I.2 représente la géométrie des différentes cavités rencontrées dans chacune des structures I, II et H, et leur arrangement pour former les mailles cristallines correspondantes.

- ❖ Structure sI : elle se compose de deux types de cavités : une maille cristalline comporte 2 petites cavités et 6 grandes cavités. Les petites cavités, notées 5^{12} , comportent 12 faces pentagonales, d'où leur nom dodécaèdre pentagonal. Les grandes cavités sont des tétradécaèdres. Il s'agit de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales. Les grandes cavités sont notées $5^{12}6^2$. La maille de type sI est une structure cubique de 12,03 Å d'arête qui contient 46 molécules d'eau.
- ❖ Structure sII : elle comporte 16 petites cavités et 8 grandes. Les petites cavités sont du type 5^{12} comme pour la structure sI. Les grandes cavités sont des hexadécaèdres notés $5^{12}6^4$. Ces cavités présentent 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales. La maille de type sII est une structure cubique de 17,3 Å d'arête qui contient 136 molécules d'eau.
- ❖ Structure sH : c'est une structure rare à l'état naturel. Elle comporte trois types de cavités. Trois cavités du type 5^{12} , deux cavités du type $4^35^66^3$ et une grande cavité du type $5^{12}6^8$. La maille de type sH est une structure hexagonale de paramètres de maille $a = 12,26$ Å et $c = 10,17$ Å, elle comporte 34 molécules d'eau.

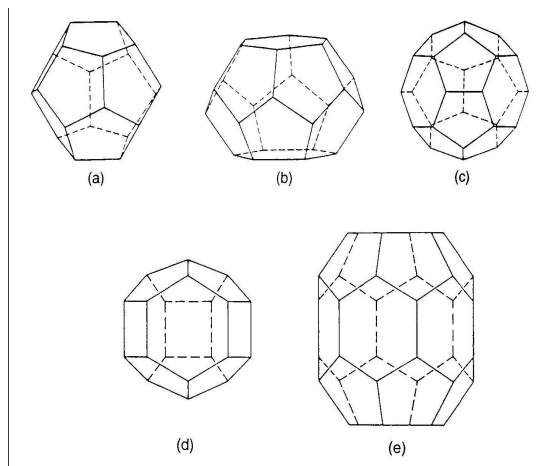


Figure I.1 : Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e)

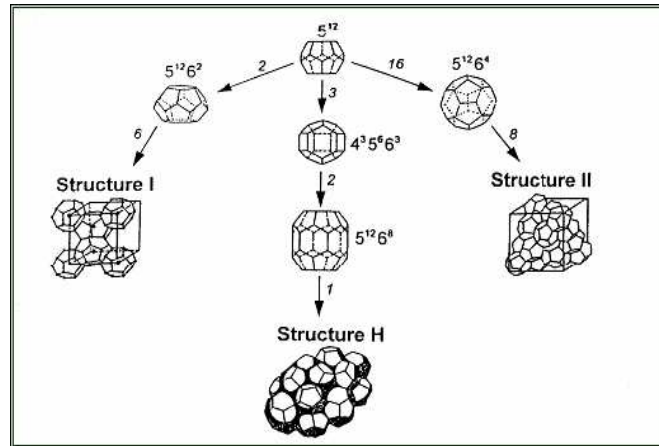


Figure I.2. Structure des hydrates

1.1.3. Structure de l'hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz

En général, la géométrie des molécules de gaz détermine la nature de la structure cristalline de l'hydrate formé. La structure peut être caractérisée par :

- La taille de la molécule de gaz, qui détermine la capacité d'entrer ou non à l'intérieur de la cavité.
- La configuration des molécules de gaz qui permet ou non à la molécule de s'ajuster à la forme de la cavité.

Sloan (1998) définit pour chaque gaz la structure de l'hydrate correspondant, en fonction de la taille de la molécule de gaz (Figure I.3).

Rayon (nm)	Gaz	Structure	Cavités occupées
0,3 nm	Ne		
	Ar		
0,4 nm	Kr	sII	5 ¹² 5 ¹² 6 ⁴
	N ₂		
	O ₂		
	CH ₄	sI	5 ¹² 5 ¹² 6 ²
0,5 nm	Xe, H ₂ S		
	CO ₂	sI	5 ¹² 6 ²
	N ₂ O		
	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆		
	C ₂ H ₂		
0,6 nm	c-C ₃ H ₆		
	C ₃ H ₈	sII	5 ¹² 6 ⁴
	i-C ₄ H ₁₀		
0,7 nm	n-C ₄ H ₁₀		
	c-C ₆ H ₁₂ , Benzène		
	A damantane		
0,8 nm	c-C ₈ H ₁₆		

Figure I.3 : Structure d'hydrate en fonction du rayon de la molécule de gaz, (Sloan, 1998)

1.1.4. Structure des hydrates quaternaires $(C_4H_9)_4N^+X^-$

Les hydrates quaternaires formés à partir de molécules de grosse taille de type $(C_4H_9)_4N^+X^-$ où X^- représente un anion de type Br^- ou F^- ont une particularité dans le sens où ils se forment à pression atmosphérique et ont une structure différente des hydrates de gaz. Davidson [13] a été le premier à décrire la structure de ces hydrates à partir de résultats de diffractions de rayons X. Ces résultats ont conduit à définir les hydrates quaternaires comme étant des semi-clathrates. En effet les anions comme Br^- , F^- occupent la place d'une molécule d'eau dans la structure de la cavité et des liaisons hydrogène sont cassées afin de permettre aux quatre groupements butyl (C_4H_9) d'occuper quatre cavités. Le cation N^+ se trouve alors au centre de ces quatre cavités. La figure I.4 montre à gauche une représentation d'une molécule de TBAB et à droite la structure d'un hydrate de type TBAB.

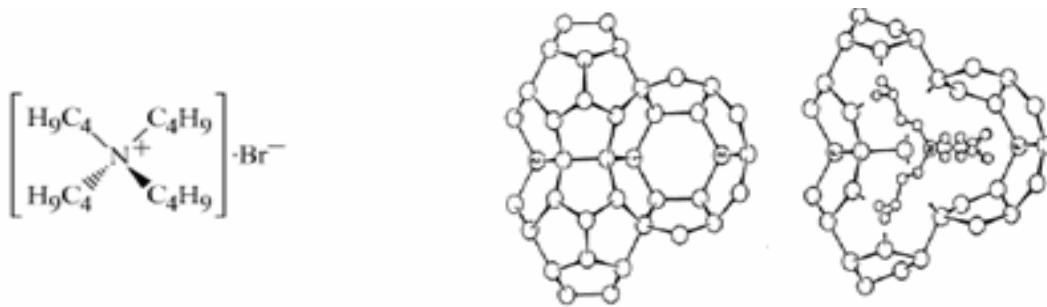


Figure I.4. Structure des hydrates de TBAX ($X = F^-, Br^-$), Davidson [13]

1.1.5. Structure des hydrates mixtes (TBAX+Gaz)

Selon Davidson, les hydrates quaternaires ne peuvent pas piéger des molécules de gaz. Shimada *et al.* (2005) ont montré par diffractions de rayons X, l'existence d'un type d'hydrate quaternaire capable de piéger des molécules de gaz. La maille élémentaire est alors composée de 76 molécules d'eau et de 2 molécules de TBAB. Cette maille possède 2 cavités de type $5^{12}6^2$, 2 cavités de type $5^{12}6^3$ et 2 petites cavités de type 5^{12} capables de piéger chacune une molécule de gaz de petite taille. Les quatre premières cavités sont occupées par les groupements butyl. La figure I.5 donne une représentation de la structure de l'hydrate quaternaire et la figure I.6 montre le piégeage de deux molécules de gaz dans cette structure.

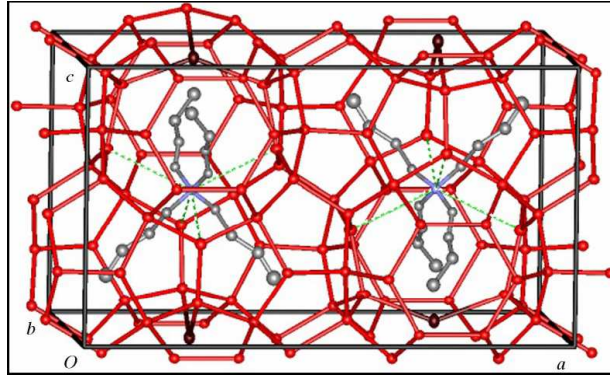


Figure I.5. Structure d'un type d'hydrate de TBAB, Shimada (2005)

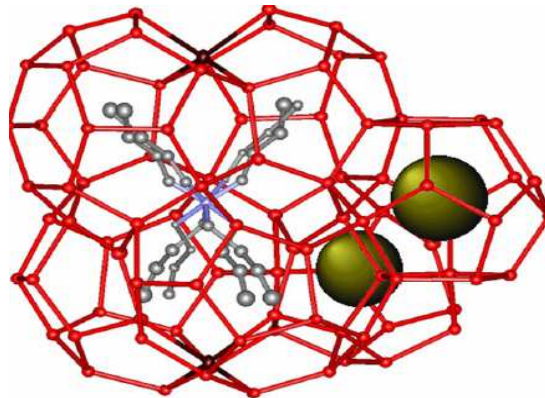


Figure I.6. Structure d'un hydrate mixte- TBAB+Gaz, Shimada (2005)

1.2. Quelques propriétés des hydrates

1.2.1. Nombre d'hydratation

➤ Les hydrates de gaz

La connaissance de la structure exacte d'un hydrate permet de calculer son nombre d'hydratation. Ce nombre est défini comme étant le ratio entre le nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules de gaz.

$$n_{hyd} = \frac{\text{nombre_molécules_d'eau}}{\text{nombre_molécules_gaz}} \quad (\text{Eq.1})$$

Dans le cas d'un hydrate parfaitement stœchiométrique, ce nombre est constant et directement calculable à partir des propriétés géométriques de la structure formée. Par exemple, le méthane peut occuper les 8 cavités (2 petites et 6 grandes) de la structure sI. Avec 46 molécules d'eau par maille élémentaire, le nombre d'hydratation idéal est $46 / 8 = 5,75$. Le

nombre d'hydratation vaudra au minimum $136/24 = 5,67$ dans un hydrate de structure II, et $34/6 = 5,67$ également dans la structure H.

Dans la réalité, les hydrates étant des composés non stœchiométriques, toutes les cavités ne sont pas occupées. Ceci conduit à un nombre d'hydratation réel nécessairement supérieur au nombre d'hydratation idéal. Il est donc primordial de pouvoir déterminer le taux d'occupation des cavités pour avoir une idée sur la composition d'un hydrate. Le nombre d'hydratation réel est alors :

$$n_{hyd} = \frac{1}{\sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N v_i \theta_j^i} \quad (\text{Eq I.2})$$

où v_i représente le nombre de cavités de type i par molécule d'eau, θ_j^i le taux d'occupation des cavités de type i par la molécule de gaz j , c le nombre de composés gaz dans la phase hydrate et N le nombre de type de cavités dans la maille élémentaire.

Le taux d'occupation des cavités est fonction des conditions thermodynamiques (température, pression), de la taille et de la forme des molécules de gaz. Nous y reviendrons plus largement dans la partie consacrée à la modélisation thermodynamique des hydrates. Le nombre d'hydratation permet de calculer certaines propriétés des hydrates telles que le volume molaire, la masse volumique et autres.

➤ Cas des hydrates de TBAB

Le nombre d'hydratation est défini de la même manière à savoir le nombre de molécules d'eau par molécule de TBAB. Pour ces hydrates, il est difficile de déterminer un taux d'occupation des cavités. Plusieurs auteurs dont Lipkowski (2002) ont exprimé l'existence de plusieurs nombres d'hydratation en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide, donc l'existence de plusieurs structures. Ces nombres d'hydratation varient de 24 à 36 dans une zone de concentration de 0 à 40 % massique. Il faut souligner que ces nombres d'hydratation ont été déterminés par bilan matière en suivant l'évolution de la concentration d'un traceur dans le liquide.

L'étude par diffractions X des hydrates de TBAB par Shimada (2005) a montré l'existence d'un autre type avec un nombre d'hydratation de 38 (figure I.5).

On retiendra finalement l'existence de plusieurs structures d'hydrate pour les hydrates de TBAB. Nous pouvons donc imaginer une complexité plus grande dans le cas de la présence de gaz.

1.2.2. Volume molaire des hydrates

➤ Volume molaire des hydrates de gaz

Le volume molaire des hydrates peut être défini par rapport au nombre de moles d'eau dans l'hydrate ou par rapport au nombre de moles de gaz piégé.

Si on le définit par rapport au nombre de moles d'eau, le volume molaire est constant car le nombre de moles d'eau constituant la maille élémentaire est connue. Par exemple, le volume molaire par mole d'eau d'un hydrate de type sI de maille élémentaire composée de 46 molécules d'eau avec un paramètre de maille de 12,03 Å est calculée par :

$$V_m^{H-eau} = \frac{(12,03 \cdot 10^{-10})^3 N_a}{46} \quad (\text{Eq I.3})$$

où N_a désigne le nombre d'Avogadro ($N_a=6,02 \cdot 10^{23}$ molécules/mol)

Le volume molaire de l'hydrate par mole de gaz piégé se calcule comme suit :

$$V_m^{H-gaz} = V_m^{H-eau} n_{hyd} \quad (\text{Eq I.4})$$

où n_{hyd} est le nombre d'hydratation.

Le tableau I.2 donne différentes valeurs de volume molaire des hydrates de CO₂ et de CH₄.

➤ Cas des hydrates de TBAB

Dans le cas des hydrates quaternaires, il est également possible de définir le volume molaire par rapport au nombre de moles d'eau ou au nombre de moles de TBAB. Il faut au préalable avoir une structure bien identifiée. Le type B défini par Shimada (2005) comporte 76 molécules d'eau avec des paramètres de maille de $a=21,06$ Å, $b=12,643$ Å et $c=12,018$ Å, ce qui conduit à un volume de maille de 3199 Å³. Le volume molaire par mole d'eau est alors $2,53 \cdot 10^{-5}$ m³/mol. S'il est relatif au nombre de moles de TBAB, il sera égal à $9,63 \cdot 10^{-4}$ m³/mol de TBAB.

1.2.3. Masse volumique des hydrates

➤ Masse volumique des hydrates de gaz

De même que le volume molaire des hydrates, la masse volumique dépend elle aussi des taux d'occupation des cavités. Il est alors possible de définir une masse volumique idéale

correspondant à une occupation totale des cavités et une masse volumique réelle. L'expression de la masse volumique réelle est la suivante :

$$\rho^H = \frac{N_{eau} (M_{eau} + \frac{M_{gaz}}{n_{hyd}})}{N_a V_{maille}} \quad (\text{Eq I.5})$$

où V_{maille} volume de la maille élémentaire, N_{eau} le nombre de molécules d'eau dans la maille élémentaire, M_{eau} la masse molaire de l'eau, M_{gaz} la masse molaire moyenne des gaz piégés, n_{hyd} le nombre d'hydratation défini précédemment et N_a le nombre d'Avogadro.

$$M_{gaz} = \sum_j x_j M_j = \sum_j M_j \frac{\sum_i v_i \theta_i^j}{\sum_i \sum_k v_i \theta_i^k}$$

avec M_j la masse molaire du gaz j , x_j la fraction molaire du gaz j , θ_i^j est le taux d'occupation de la cavité i par la molécule j

A titre d'information, le tableau I.2 donne les valeurs des masses volumiques idéales et réelles à la température de 274 K et à la pression d'équilibre correspondante des hydrates de CO₂ et de CH₄. Il faut souligner que la masse volumique réelle est inférieure à la masse volumique idéale car le nombre d'hydratation est plus important.

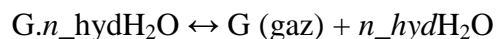
➤ Cas des hydrates de TBAB

Darbouret (2005) a déterminé expérimentalement la masse volumique des hydrates de TBAB des types A et B. Elle aboutit à des masses volumiques sensiblement égales à 1080 kg.m⁻³ et 1070 kg.m⁻³ respectivement pour le type A et B.

1.2.4. Enthalpie des formation/dissociation des hydrates

➤ Enthalpie de formation/dissociation des hydrates de gaz

L'enthalpie de formation/dissociation correspond à la quantité de chaleur libérée pendant la réaction de formation ou de dissociation :



Cette enthalpie peut être déterminée expérimentalement par des mesures calorimétriques de Handa (1986) ou approchée à partir de la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TdV} \quad (\text{Eq I.6})$$

Cette expression permet de déterminer l'enthalpie de dissociation, supposée constante, à partir d'une série de points (P, T) d'équilibre de dissociation. L'enthalpie ainsi obtenue est rapportée à une mole de gaz, tandis que celle mesurée par calorimétrie est rapportée à une masse d'hydrate. Pour exprimer les enthalpies par mole d'eau, il faut la diviser par le nombre d'hydratation n_{hyd} .

La corrélation couramment utilisée pour calculer les enthalpies de formation/dissociation est la suivante :

$$\Delta H = a + bT \quad (\text{Eq I.7})$$

Composé	CO ₂	CH ₄
Nombre de molécules d'eau par maille	46	
Structure et Volume maille (Å ³)	sI, 1741	
Masse volumique idéale (kg/m ³)	980	912,5
Nombre d'hydratation réel à 274 K et P _{eq}	6,24	6,05
Masse volumique réelle à 274 K et P _{eq} (kg/m ³)	1099,5	906,4
Volume molaire par mole d'eau (m ³ /mol)	2,28.10 ⁻⁵	
Vol. molaire idéal par mole de gaz (m ³ /mol)	1,31.10 ⁻⁴	
Vol. molaire réel par mole de gaz à 273 K et P _{eq} (m ³ /mol)	1,42.10 ⁻⁴	1,38.10 ⁻⁴

Tableau I.2. Volumes molaires et masse volumiques des hydrates de CO₂ et de CH₄

Le tableau I.3 donne la valeur des coefficients permettant de calculer l'enthalpie de dissociation des hydrates en liquide et gaz libre en fonction de la température T exprimée en degré Celsius selon Bonnefoy (2004). L'enthalpie s'exprime en Joule par mole de gaz. Notons que l'enthalpie dont il est question ici correspond à la réaction de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz libre et qu'elle diffère de celle de la réaction de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz dissous. En effet, la différence entre ces deux grandeurs est égale à l'enthalpie de solvation du gaz.

➤ Cas des hydrates de TBAB

Oyama et al. (2005) ont déterminé par DSC l'enthalpie de formation/dissociation des hydrates de TBAB. Ils aboutissent à 193,18 J/g pour le type A and 199,59 J/g pour le type B.

Gaz	a [J/mole de gaz]	b [J/K/mole de gaz]	Domaine de T [°C]
CH ₄	13590	-50,16	-25 < T < 0
	51860	-16,72	0 < T < 25
C ₂ H ₆	24400	-40,13	-25 < T < 0
	72720	62,7	0 < T < 14
C ₃ H ₈	26170	-20,48	-25 < T < 0
	-127800	-1045	0 < T < 5
CO ₂	24100	-53,92	-25 < T < 0
	63130	-62,7	0 < T < 25
N ₂	196000	-37,62	-25 < T < 0
	46880	76,91	0 < T < 11
H ₂ S	26580	-32,6	-25 < T < 0
	64310	131,7	0 < T < 25

Tableau I.3 – Enthalpie de dissociation des hydrates selon Bonnefoy (2005)

1.3. Description qualitative des diagrammes de phase

1.3.1. Description des diagrammes d'équilibres d'hydrates de gaz

Les diagrammes de phases permettent de définir les zones de stabilité des hydrates de gaz et les phases existantes dans le système. La figure I.7 montre les diagrammes de phases de quelques hydrates de gaz.

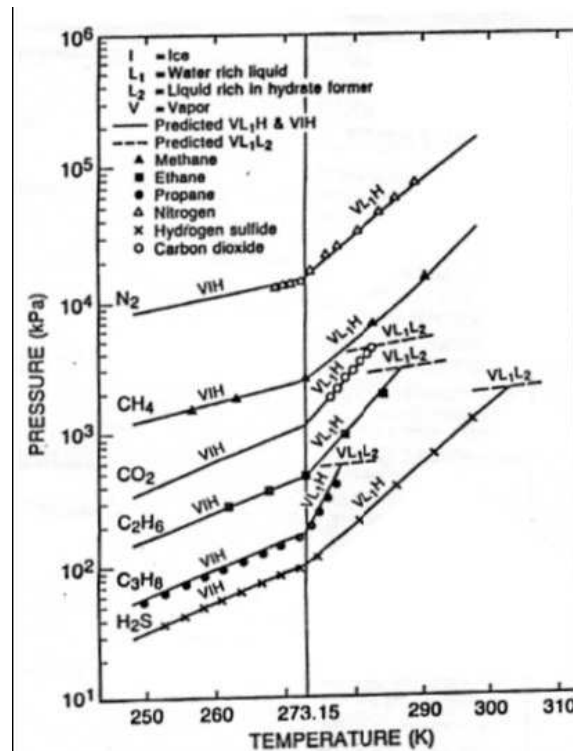


Figure I.7. Diagramme de phases de quelques hydrates, Makogon, (1997)

Les diagrammes de phase ont tous la particularité commune de posséder un point quadruple inférieur qui correspond à la coexistence de quatre phases (glace, liquide, gaz, hydrate). Ce point se trouve dans le cas de l'eau pure à une température de 273,15 K et à une pression d'équilibre des hydrates dépendant du gaz. Il existe cependant une différence fondamentale suivant que le gaz est liquéfiable ou non dans le domaine de température.

Dans le cas où le gaz est liquéfiable, il existe un point quadruple supérieur correspond à la coexistence de quatre phases (liquide, gaz, hydrate, gaz liquéfié). C'est le cas du CO₂, du C₂H₆, du C₃H₈ et du H₂S par exemple.

Les gaz supercritiques tels que le méthane et l'azote (températures critiques de 191 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.

Composé	T ₁ [K]	P ₁ [MPa]	T ₂ [K]	P ₂ [MPa]
CO ₂	273,1	1,256	283	4,499
C ₂ H ₆	273,1	0,53	287,8	3,39
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	-	-

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

1.3.2. Diagrammes d'équilibre des hydrates de TBAB

Le diagramme de phases des hydrates de TBAB confirme bien la complexité de ces hydrates. La figure I.8 donne la température d'équilibre des hydrates de TBAB en fonction de la fraction massique de TBAB dans l'eau. Il faut rappeler que ces hydrates se forment à pression atmosphérique.

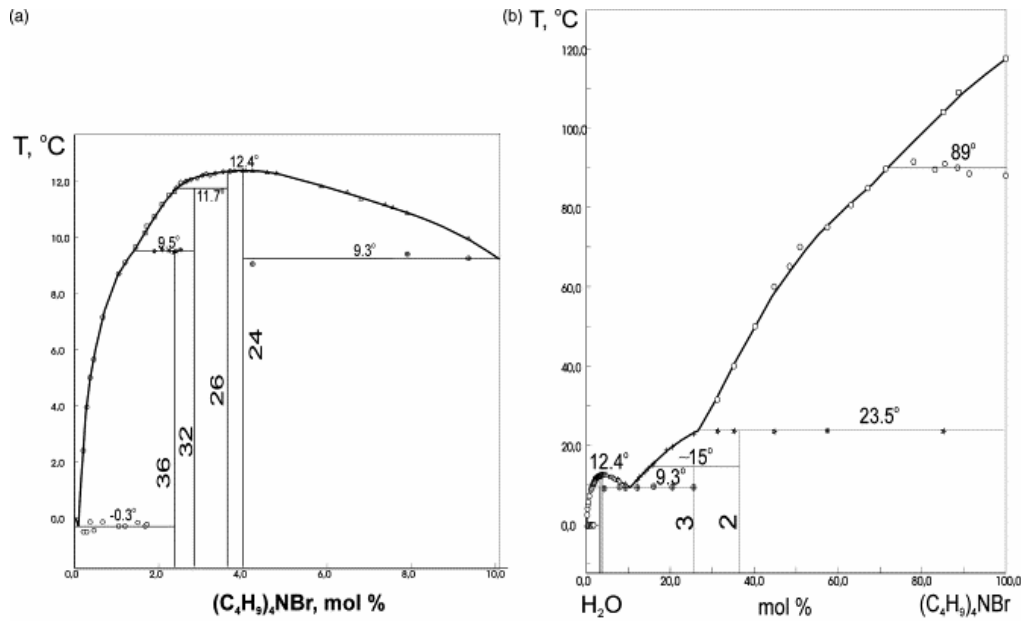


Figure I.8. Diagramme d'équilibre et nombre d'hydratation des hydrates de TBAB
(a) domaine de concentration de 0-10% (b) domaine entier de concentration, Lipokowski (2002),

Et les hydrates mixtes ?

La thermodynamique des hydrates mixtes n'est pas définie pour le moment aussi bien au niveau expérimental, qu'au point de vue modélisation. Les seules données expérimentales disponibles à ce jour sont celles de Nguyen (2006) sur les hydrates mixtes TBAB+CO₂ et TBAB+N₂. Nous pouvons tout simplement dire que la présence de TBAB permet de réduire considérablement les pressions de formation des hydrates de gaz. Une partie des expériences réalisées dans la thèse concerne justement la détermination expérimentale de ces diagrammes d'équilibre des hydrates mixtes. Nous y reviendrons dans le chapitre consacré aux résultats expérimentaux.

1.3.3. Corrélations pour établir les diagrammes d'équilibres des hydrates de gaz

Historiquement, les premières mesures expérimentales des conditions d'équilibre des hydrates ont conduit les auteurs à proposer tout d'abord des corrélations permettant d'obtenir la pression d'équilibre à une température donnée. Kamath *et al.* (1984) proposent la relation suivante où la pression est exprimée en kPa et la température T en Kelvins. Les paramètres a et b sont donnés dans le tableau I.5 ainsi que le domaine de température (en Kelvins) où la relation est valable. La constante a est sans dimension tandis que la constante b est homogène à une température.

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) \quad (\text{Eq I.8})$$

Gaz	a	b	Domaine de T [°K]
CH ₄	14,717	-1886,79	248-273
	38,9803	-8533,8	273-293
C ₂ H ₆	17,5110	-3104,535	248-273
	44,2728	-10424,48	273-287
C ₃ H ₈	17,1560	-3269,6455	248-273
	67,1301	-16921,84	273-278
CO ₂	18,5939	-3161,41	248-273
	44,5776	-10245,01	273-284
N ₂	15,1289	-1504,276	248-273
	37,8079	-7688,6255	273-298
H ₂ S	16,5597	-3270,409	248-273
	34,8278	-8266,1023	273-298

Tableau I.5. Paramètres pour les corrélations des courbes d'équilibre HLV selon Kamath (1984)

Dans le cas des hydrates de CO₂ et de CH₄, Bonnefoy (2004) propose une relation plus précise obtenue par régression des données expérimentales tirées de l'ouvrage de Sloan (1998). La relation est la suivante :

$$P = \exp(a + bT + cT^2) \quad (\text{Eq I.9})$$

Gaz	a	b	c	Domaine de T [°K]
CH ₄	-8,6477	0,035177	0	260-273
	-27,215	0,10311	0	273-285
CO ₂	-11,73789	0,04336	0	260-273
	108,5185	-0,904202	0,00185853	273-283

Tableau I.6. Paramètres pour les corrélations d'équilibre HLV selon Bonnefoy (2004)

Les corrélations décrites ci-dessus ne sont qu'une représentation des données expérimentales et par conséquent n'ont aucune justification théorique. La partie suivante est réservée au développement de modèles thermodynamiques permettant de représenter ces diagrammes et de les prédire également.

Conclusions sur la présentation des hydrates

Nous retiendrons de ce chapitre que les hydrates présentent trois structures composées de petites et de grandes cavités. La formation de ces structures dépend au premier ordre de la taille et de la forme des molécules de gaz. Elle dépend aussi au deuxième ordre de la pression

et de la température. Il faut souligner aussi l'importance du nombre d'hydratation sur les propriétés des hydrates. Ce nombre d'hydratation est fortement dépendant du taux d'occupation des cavités.

Concernant les hydrates de TBAB se formant à pression atmosphérique, on retiendra l'existence de plusieurs structures avec des nombres d'hydratation dépendant de la concentration en TBAB dans le liquide. Certaines de ces structures permettent de piéger des molécules de gaz. On parle alors d'hydrates mixtes (TBAB+Gaz).

2. Etat de l'art sur le système CO₂-CH₄

Les nombreux travaux effectués sur le système CO₂-CH₄ concernent principalement la récupération du méthane contenu sous forme d'hydrate dans les fonds sous-marins et la séquestration simultanée du CO₂. Il s'agit donc de remplacer le CH₄ par du CO₂ dans ces hydrates. La conversion des hydrates de méthane en hydrate de CO₂ nécessite une bonne compréhension des conditions thermodynamiques de formation et de dissociation des hydrates de CH₄, de CO₂ et de leur mélange, de la cinétique de formation/dissociation de ces hydrates. Ce procédé est très similaire au procédé de séparation du mélange CO₂-CH₄ par formation d'hydrates de gaz car il s'agit toujours d'étudier la structure, la thermodynamique et la cinétique de formation ou de dissociation des hydrates mixtes.

La pression de dissociation des hydrates de CH₄ est supérieure à la pression de formation des hydrates de CO₂ à la même température, ce qui rend le procédé de remplacement et de séparation des deux gaz possibles. La figure I.9 montre les diagrammes de phase des hydrates de CH₄ et de CO₂ avec un domaine d'existence d'hydrates mixtes symbolisé par les lettres A, B, C et D. De plus les simulations moléculaires de Yezdimer (2002) montrent une variation d'énergie de Gibbs négative, le procédé est alors thermodynamiquement possible. Adisasmito et *al.* (1991) ont mesuré les conditions d'équilibre des hydrates formés à partir du mélange CO₂-CH₄ et ont proposé la relation suivante où P_{cal} est la pression d'équilibre en MPa, T est la température en Kelvins, y la fraction molaire en CH₄ dans le mélange gazeux à l'équilibre. Cette relation est valable entre 273 et 288 K.

$$\ln(P_{cal}) = 175.3 - \frac{89009}{T} + 0.07392y + \frac{1.1307 \cdot 10^7}{T^2} - \frac{23.392y}{T} + 3.9566 \cdot 10^{-5} y^2$$

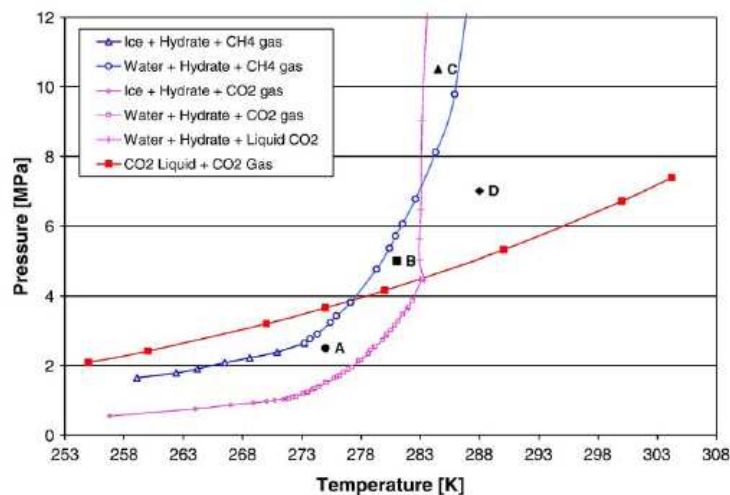
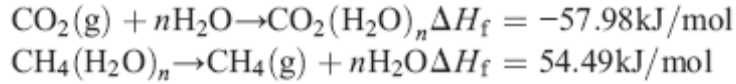


Figure I.9. Conditions d'équilibre hydrate de CO₂ et de CH₄, Naval (2006)

D'un point de vue énergétique, ce procédé est intéressant grâce à l'exothermicité de la réaction de formation des hydrates de CO₂. La chaleur produite est supérieure à la chaleur

nécessaire de dissociation des hydrates de CH₄ avec un nombre d'hydratation de 6,15 pour les hydrates de CH₄.



D'un point de vue structural ou microscopique, le CO₂ et le CH₄ forment chacun des hydrates de type sI. Uchida et *al.* (2005) ont déterminé aussi différentes propriétés de la structure des hydrates mixtes CO₂-CH₄ à la température de 263K par diffraction rayons X. Les auteurs aboutissent à la formation d'un hydrate de type sI quelle que soit la composition initiale en CO₂ dans le mélange. Les propriétés cristallographiques de la structure telles que le paramètre de maille sont identiques à celles des hydrates purs de CO₂ et de CH₄, ce qui veut dire que les interactions entre les molécules de CO₂ et de CH₄ dans les hydrates mixtes formés sont relativement faibles.

Ces résultats sont confirmés par Lee et *al.* (2004) qui aboutissent aussi à la formation d'hydrate de structure sI à partir d'un mélange CO₂-CH₄. Ils montrent aussi que le CH₄ occupe préférentiellement les petites cavités tandis que le CO₂ occupe les grandes cavités. Les hydrates formés à partir d'un mélange des deux gaz ou obtenus par un processus de remplacement seront toujours mixtes.

Quelques auteurs comme Uchida et *al.* (2000) et Ota et *al.* (2005) ont étudié le processus de remplacement du CH₄ par du CO₂ gazeux ou liquide par analyse spectrométrique Raman. Les principaux résultats montrent une occupation des grandes cavités par le CO₂ tandis que les petites cavités contiennent encore des molécules de CH₄. La figure I.10. (Ota, 2005) schématise le processus de remplacement où M-cage désigne les grandes cavités et S-cage les petites cavités.

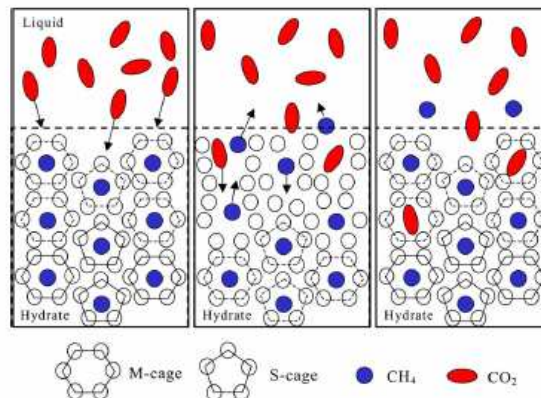


Figure I.10. Processus de remplacement du CH₄ par du CO₂ dans les hydrates de CH₄, Ota et *al.* (2005)

Il a été aussi montré (Ota, 2004) que le temps de latence qui est défini comme étant l'intervalle de temps entre l'état initial et le début du processus de remplacement est relativement long comparé aux temps de latence lors de la formation des hydrates.

Kamata *et al.* (2002) ont étudié les variations de composition de la phase gaz durant la formation et la décomposition d'hydrates mixtes formés à partir de mélange gazeux de faible teneur en CH₄ (0,8 à 11,5%) et de forte teneur en CH₄ (93,7 à 98,7%). Ils ont aussi examiné les hydrates mixtes formés à partir de la composition de la biomasse (60% de CH₄). Le protocole opératoire consiste à introduire 500g d'eau distillée dans un réacteur de 1,2L de volume. Le liquide est ensuite saturé en CO₂ et le mélange gazeux est introduit dans le réacteur à une pression assez importante pour favoriser la formation des hydrates. La composition du gaz est vérifiée par analyse chromatographique. Après formation des hydrates et atteinte de l'équilibre thermodynamique, la pression et la température finale sont notées et la phase gaz est de nouveau analysée. Il faut préciser que la température expérimentale est proche de 0°C. Les hydrates sont ensuite dissociés par réchauffement du réacteur et des analyses de la phase gaz sont effectuées pendant cette étape. Pour déterminer la structure de la phase hydrate, les auteurs placent une particule de glace (1 à 2 mm de taille) dans une cellule de 1L de volume et à température de -10°C (figure I.11). Le mélange gazeux est ensuite pressurisé dans l'enceinte. En effectuant une rotation de l'enceinte, la particule de glace est fragmentée et l'hydrate mixte est formé à partir de la poudre obtenue. La composition du ciel gazeux est mesurée avant et après la formation de l'hydrate par chromatographie. L'hydrate ainsi formé est maintenu dans de l'azote liquide pour éviter sa dissociation. Sa structure est déterminée par diffractions rayons X et sa composition est obtenue en analysant le gaz libérée lors de la dissociation.

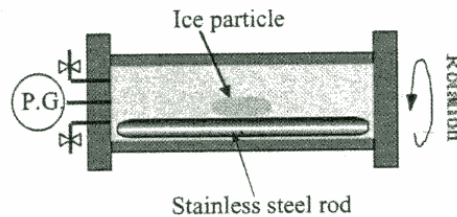


Figure I.11. Schéma du dispositif de détermination de la structure des hydrates mixtes CO₂-CH₄, Kamata *et al.*, 2002

Kamath *et al.* (2002) ont établi une corrélation entre le ratio des compositions (CH₄/CO₂) dans la phase gaz (à l'équilibre) et le ratio des compositions (CH₄/CO₂) dans la phase hydrate (les compositions de la phase hydrate sont obtenues par bilan matière et non par dissociation de l'hydrate formé à partir de la glace). Ils déduisent une relation de proportionnalité avec un coefficient de 1/3. La figure I.12 donne une représentation graphique de cette proportionnalité.

Les analyses par diffractions rayons X montrent l'existence d'une seule structure sI. Si on suppose que le CO₂ occupe les larges cavités et le CH₄ les petites, le coefficient de proportionnalité de 1/3 trouve alors son explication : Nombre de petites cavités/ Nombre de grandes cavités (sI) = 1/3. Des précautions sont cependant à prendre sur ces résultats. En effet la répartition du CH₄ et du CO₂ dans les petites et larges cavités ne semble pas aussi bien tranchée. En effet les taux d'occupation des différentes cavités dépend fortement des conditions thermodynamiques.

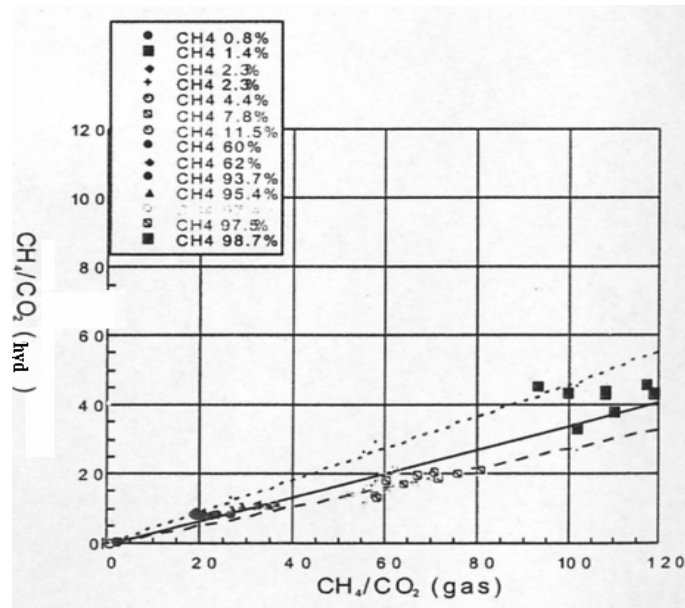


Figure I.12. Relation entre $(CH_4/CO_2)_{gaz}$ et $(CH_4/CO_2)_{hyd}$, Kamath et al., 2002

Seo et Lee (2001) ont également étudié la thermodynamique des hydrates mixtes CO₂-CH₄ en établissant les diagrammes de phase H-L_w-V à pression constante et ceci pour des valeurs de pression de 20, 26 et 35 bars. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure I.13. Il est constitué principalement d'une cellule en acier de volume interne de 50 cm³ équipée de deux hublots de visibilité. La cellule agitée par un barreau magnétique est plongée dans un bain liquide eau-éthanol dont la température est régulée. Pour mesurer la composition de la phase gaz, une vanne de prélèvement est installée et reliée à un chromatographe gaz (Hewlett-Packard, 5890A) équipé d'un détecteur TCD et d'une colonne Porapak-Q. Le protocole expérimental consiste à introduire environ 25mL d'eau dans la cellule. Ensuite le mélange gazeux CO₂-CH₄ est introduit dans la cellule jusqu'à la pression désirée (20, 26 ou 35 bars). Le réacteur est ensuite refroidi à une température inférieure de 5°C à la température d'équilibre prévue. La pression dans le réacteur commence à diminuer du fait de la formation des hydrates. Le système de régulation permet d'avoir une pression constante dans le réacteur. Après la formation des hydrates (pression et température stables), le système est réchauffé à une vitesse de 1 à 2°C/hr ; les hydrates commencent à se dissocier. Le système de régulation de la pression évacue la quantité de gaz dissocié pour rester toujours à une pression constante. L'équilibre est considéré atteint quand il reste une petite quantité de cristaux dans le réacteur et que la température et la pression sont constantes pendant quelques heures. La phase gaz est alors prélevée et analysée par chromatographie et la phase hydrate est aussi prélevée et analysée par chromatographie pour connaître sa composition. Il faut préciser que les auteurs ne détaillent pas bien la procédure de prélèvement et d'analyse des cristaux.

Les résultats obtenus (figure I.14.) montrent une très bonne faisabilité de la séparation des deux gaz. Comme prévu la phase hydrate est majoritairement composée de CO₂ sur toute la zone de composition. A titre illustratif, quand la composition en CO₂ de la phase gazeuse est de 40%, la composition de la phase hydrate correspondante est de 93,63 ; 92,72 ; 88,99% respectivement à 20, 26 et 35 bars. Seo et Lee interprètent ce résultat en affirmant qu'à pression plus faible, les cavités vides de la structure formée sont occupées préférentiellement par le CO₂ que par le CH₄.

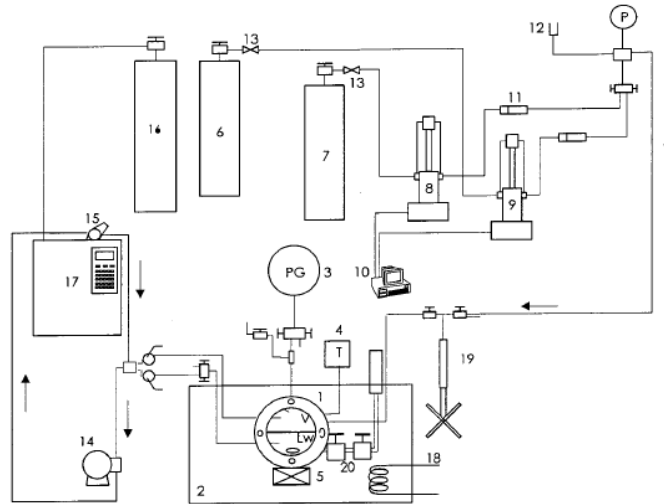


Figure I.13. Schéma du dispositif expérimental de détermination des équilibres de phase H-L_w-V, Seo et Lee (2001)

1. Cellule d'équilibre 2. Bain eau-alcool 3. Capteur de pression 4. Thermocouple 5. Agitateur magnétique 6. Bouteille CO₂ 7. Bouteille CH₄ 8,9. Injecteurs des gaz 10. Régulateur 12. Disque de rupture 13. Filtre 14. Pompe haute pression 16. Gaz vecteur (Hélium) 17. Chromatographe 18. Echangeur de chaleur 20. Echantillonneur phase hydrate

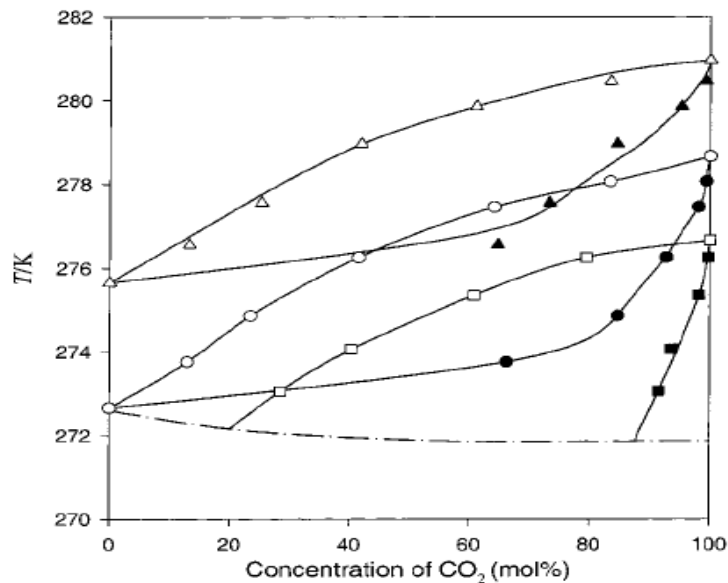


Figure I.14. Diagramme de phases H-V du mélange CO₂-CH₄ à 20, 26 et 35 bars, Seo et Lee (2001) – Δ, phase gaz à 35 bars ; ▲, phase hydrate à 35 bars ; ○, phase gaz à 26 bars ; ●, phase hydrate à 26 bars ; □, phase gaz à 20 bars ; ■, phase hydrate à 20 bars

Les travaux cités plus haut concernent principalement l'aspect structural et la thermodynamique des hydrates mixtes CH₄-CO₂. Le processus ou la cinétique de formation des hydrates mixtes est relativement complexe. Il existe peu d'études sur la cinétique de formation des hydrates mixtes CO₂-CH₄. Nous disposons à ce jour des études d'Uchida et *al.* (2005) qui ont mené des expériences de cinétique de formation et de stabilité des hydrates

mixtes lors de leur stockage à une température de 190 K pendant plusieurs mois. Le dispositif expérimental assez classique est constitué d'un réacteur fermé équipé d'un chromatographe en phase gazeuse permettant de suivre l'évolution de la phase gazeuse. Les auteurs ne donnent pas de détails précis sur leur appareillage. Le protocole opératoire consiste à suivre l'évolution de la pression et de la composition de la phase gaz durant la cristallisation pour différentes compositions initiales en CH₄ ou CO₂.

Uchida et *al.* montrent que pour un ratio de composition X_{CH_4}/X_{CO_2} initial important, c'est à dire une composition en CO₂ faible dans la phase gaz, le ratio X_{CH_4}/X_{CO_2} dans la phase gaz augmente de façon très rapide aux premiers instants de la cristallisation (la phase gaz s'appauvrit très rapidement en CO₂). Cette vitesse d'appauvrissement de la phase gaz devient ensuite moins rapide jusqu'à atteindre un palier. Pour plusieurs compositions initiales, la fraction molaire en CO₂ dans la phase gaz continue de diminuer pendant plus d'une heure. Les auteurs proposent une corrélation permettant de suivre l'évolution de la composition de la phase gaz en fonction de sa composition initiale.

$$\frac{X_{CH_4}}{X_{CO_2}} = \left(\frac{X_{CH_4}}{X_{CO_2}} \right)_0 + \alpha \log t$$

où α est un paramètre d'ajustement

La figure I.15 montre qu'il existe une linéarité entre le paramètre d'ajustement α et le ratio initial des compositions. Le coefficient de corrélation est environ 0,8

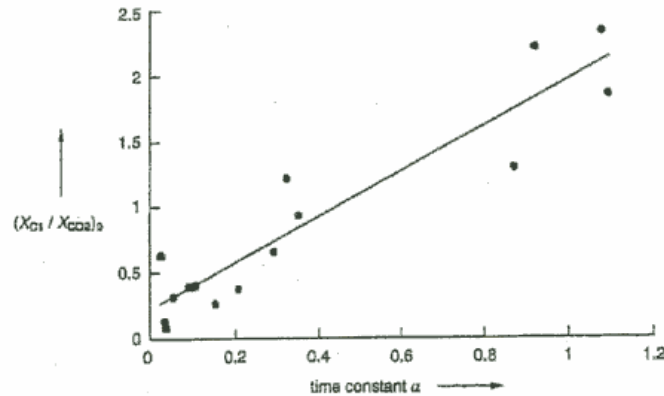


Figure I.15. Variations du coefficient d'ajustement α en fonction du ratio initial des compositions, Uchida et *al.*, 2005

Uchida et *al.* ont aussi analysé la variation du ratio X_{CH_4}/X_{CO_2} dans la phase gaz pendant la diminution de la pression totale du système. La figure I.16 montre que quand la composition initiale en CO₂ est importante, c'est-à-dire un ratio initial faible inférieur à 0,3, les molécules de CH₄ sont préférentiellement consommées aux premiers instants de la cristallisation. Dans ce cas, le CO₂ est largement consommé dans les derniers instants du processus de formation. Ceci est plus accentué d'autant que la concentration initiale en CO₂ est grande (ratio $X_{CH_4}/$

X_{CO_2} faible). Ce processus étant inexplicable par la thermodynamique, les auteurs l'attribuent à un effet cinétique court terme.

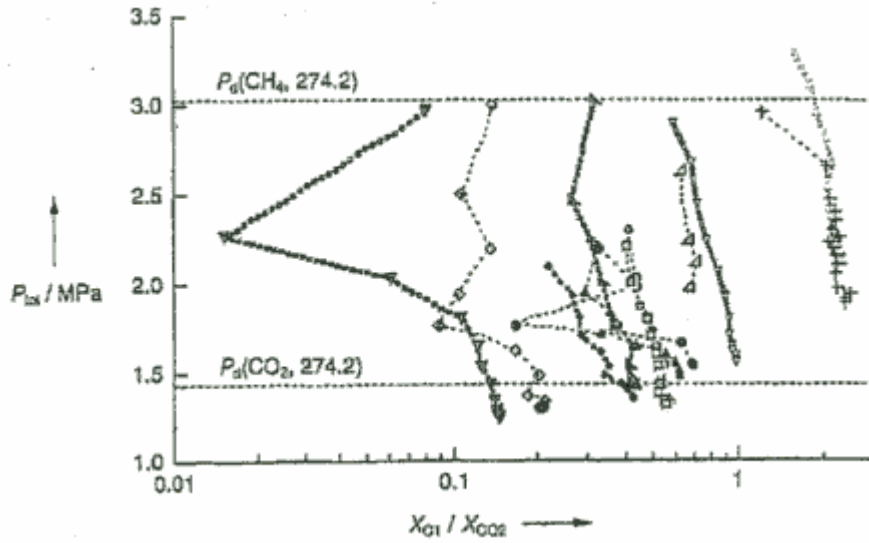


Figure 1.16. Variations du ratio $X_{\text{CH}_4} / X_{\text{CO}_2}$ dans la phase gaz avec la diminution de la pression totale pendant la cristallisation

Uchida et *al.* (2005) ont confirmé par spectrométrie Raman sur des échantillons d'hydrate à 258K l'occupation préférentielle des petites cavités par le CH₄ et celle des grandes cavités par le CO₂.

3. Modélisation thermodynamique des hydrates

Introduction

Le premier modèle développé est celui de Van der Waals et Platteeuw (1959) qui est un modèle basé sur le formalisme de l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide et dans la phase hydrate. La phase hydrate est décrite à partir de la thermodynamique statistique en faisant une analogie entre la formation d'hydrates et le phénomène d'adsorption. La phase liquide est décrite par la thermodynamique classique notamment à partir de la relation de Gibbs Duhem.

Aussi bien pour la phase hydrate et liquide, l'évaluation de la fugacité des composés en phase gazeuse par une équation d'état est une étape indispensable. Plusieurs équations d'état dont celle de Van der Waals, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson et Patel-Teja peuvent être utilisées. Ces équations d'état sont combinées à des règles de mélange pour représenter les comportements des composés en cas de mélanges.

Dans certains cas, la phase liquide n'est pas idéale (forte solubilité du gaz dans la phase liquide ou ajout d'inhibiteurs). Il faudra alors déterminer les coefficients d'activité qui permettent de quantifier l'écart à l'idéalité. Les modèles les plus utilisés sont NRTL et UNIFAC.

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw (1959) a été par la suite amélioré par plusieurs auteurs et même contesté par d'autres qui développent des modèles basés sur l'égalité des fugacités. Nous consacrons la dernière partie de cette section à la description de ces modèles.

Quelques rappels sur l'équilibre thermodynamique

En cas d'équilibre, entre une phase liquide et une phase gaz par exemple, l'enthalpie libre qui est une grandeur extensive s'exprime à partir des contributions de la phase liquide L et de la phase gazeuse V :

$$G = G^L + G^V \quad \text{(Eq I.10)}$$

La température et la pression sont des potentiels qui régissent les échanges thermiques et les variations de volume tandis que l'enthalpie libre molaire partielle est le potentiel qui régit les échanges entre phases. Elle est généralement appelée potentiel chimique et désigné par le symbole μ .

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad \text{(Eq I.11)}$$

L'équilibre thermodynamique impose une enthalpie libre minimale. Soit :

$$dG_{T,P} = 0 = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V \quad (\text{Eq I.12})$$

A partir de ces équations, on peut très facilement aboutir à la condition d'équilibre suivante :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (\text{Eq I.13})$$

Cette relation est valable pour tout équilibre de phases. On retiendra donc qu'à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique d'une espèce est la même dans toutes les phases du système où cette espèce est présente. On peut montrer aussi que cette condition d'équilibre peut se résumer à une égalité des fugacités d'une espèce dans toutes les phases où elle est présente.

Dans le cas des hydrates, à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire l'égalité de potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide et la phase hydrate. Cette relation peut être réécrite par rapport à un état de référence. Pour l'hydrate, l'état de référence utilisé dans le formalisme du modèle de Van der Waals et Platteeuw est une phase β hypothétique correspondant aux cavités vides.

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-L} \quad (\text{Eq I.14})$$

$\Delta\mu_w^{\beta-H}$ est la différence des potentiels chimiques de l'eau dans la phase hydrate et dans la phase de référence β et $\Delta\mu_w^{\beta-L}$ entre la phase liquide et la phase β .

3.1. Description de la phase hydrate - Modèle de Van der Waals et Platteeuw

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw (1959) permet de décrire la phase solide (hydrate) à partir de la thermodynamique statistique. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- 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.
- Chaque cavité contient au maximum une molécule de gaz.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules engagées. 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 une fonction de potentiel par paire et les cavités sont considérées parfaitement sphériques.

A 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. Le lecteur pourra se référer à l'article de Van der Waals et Platteeuw (1959) ou à l'ouvrage de Sloan (1998) pour de plus amples détails. La différence de potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et la phase de référence β s'écrit :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = RT \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j \theta_j^i) \quad (\text{Eq I.15})$$

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31439 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvins, v_i est 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 .

On peut remarquer que seuls les taux d'occupation des cavités sont inconnus dans cette équation ; v_i étant un paramètre de structure connu. La connaissance des taux d'occupation est primordiale dans le calcul des équilibres thermodynamiques comme dans le calcul des propriétés des hydrates.

3.1.1. Taux d'occupation des cavités – analogie avec l'adsorption de Langmuir

Pour déterminer le taux d'occupation des cavités, une analogie entre le processus de formation des hydrates et l'adsorption de Langmuir est faite. En effet ces deux processus présentent beaucoup de similitudes. Les hypothèses de l'adsorption de Langmuir sont les 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 qui est directement reliée au taux d'occupation des cavités. La relation est la suivante :

$$\theta_j^i = \frac{C_j^i f_j(T, P)}{1 + \sum_j C_j^i f_j(T, P)} \quad (\text{Eq I.16})$$

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 la pression P calculable à partir d'une équation d'état.

La différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase hydrate et la phase β devient fonction de la constante de Langmuir et de la fugacité du gaz :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = RT \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j C_j^i f_j(T, P)) \quad (\text{Eq I.17})$$

3.1.2. Détermination de la constante de Langmuir

La constante de Langmuir C_j^i mesure l'attractivité entre une molécule de gaz j et une cavité i . Pour une pression et une température données, le composé le plus stable dans une cavité sera celui qui possède le C_j^i le plus élevé. La constante de Langmuir doit être donc liée au potentiel d'interaction entre la molécule et la cavité. La relation est la suivante :

$$C_j^i = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{Eq I.18})$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K désigne la constante de Boltzmann, R le rayon de la cavité et w le potentiel d'interaction entre la cavité et la molécule en fonction de la distance r les séparant.

Détermination du potentiel d'interaction - modèle de Van der Waals et Platteeuw

Pour déterminer le potentiel d'interaction $w(r)$ d'une molécule incluse dans une cage d'eau, Van der Waals et Platteeuw utilisent l'expression calculée par Lennard-Jones & Devonshire (1937) à partir du potentiel d'interaction de Lennard-Jones entre la molécule incluse et une seule molécule d'eau. Ce potentiel d'interaction peut être exprimé de la façon suivante :

$$w(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (\text{Eq I.19})$$

où ε caractérise la profondeur du puits d'énergie à son minimum tandis que σ représente la distance centre-à-centre pour laquelle les interactions attractives et répulsives sont égales.

L'interaction entre la molécule incluse et la cage est la somme des interactions entre la molécule incluse et chacune des molécules d'eau.

Détermination du potentiel d'interaction - modèle de Parrish et Prausnitz

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

$$C_j^i = \frac{A_j^i}{T} \exp\left(\frac{B_j^i}{T}\right) \quad (\text{Eq I.20})$$

Par la suite Munk et al (1988) ont affiné les constantes en utilisant les données expérimentales d'équilibre des hydrates. Le tableau I.7 donne les coefficients A et B de quelques gaz dans les cavités des structures sI et sII.

Détermination du potentiel d'interaction – Modèle avec le potentiel de Kihara

McKoy & Sinagoglu (1963) ont proposé d'utiliser le potentiel de Kihara (1951) à la place du potentiel de Lennard-Jones comme base de calcul du potentiel $w(r)$. L'expression du potentiel selon le modèle de Kihara est le suivant :

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (\text{Eq I.21})$$

avec

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]$$

- z : nombre de coordination de la cavité (voir tableau I.1),
- R : rayon de la cavité (voir tableau I.1),
- ε : potentiel maximum d'attraction,
- a : rayon du noyau sphérique,
- σ : 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. Les propriétés spécifiques à la cavité sont le nombre de coordination et le rayon.

Les paramètres de Kihara sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre des hydrates. A cause des hypothèses de sphéricité de la cavité, ces paramètres ajustés ne sont pas les mêmes que ceux calculés à partir du second coefficient du Viriel et des données de viscosité notamment ceux de Tee et al. (1966). Il faut donc s'attendre à ce qu'ils changent en fonction des données expérimentales et des modèles de régression, donc des auteurs. Matthew et al. (2003) propose un algorithme de détermination de ces paramètres de Kihara à partir des données expérimentales.

Les règles de combinaison suivantes sont utilisées pour déterminer les paramètres de Kihara à utiliser dans l'équation I.21 à partir des paramètres de Kihara de l'eau et ceux du gaz :

$$a = \frac{a_g + a_w}{2} \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_g + \varepsilon_w} \quad \sigma = \frac{\sigma_g + \sigma_w}{2} \quad (\text{Eq I.22})$$

Les indices g et w se réfèrent respectivement au gaz et à l'eau. A titre illustratif, le tableau I.8 donne des paramètres de Kihara combinés obtenus par Sloan (1998).

Composé	Structure	Petite cavité		Grande cavité	
		A [K/atm]	B [K]	A [K/atm]	B [K]
CH ₄	I	$7,228 \cdot 10^{-4}$	$3,187 \cdot 10^3$	$2,335 \cdot 10^{-2}$	$2,653 \cdot 10^3$
	II	$2,207 \cdot 10^{-4}$	$3,453 \cdot 10^3$	10^{-1}	$1,916 \cdot 10^3$
C ₂ H ₆	I	-	-	$3,039 \cdot 10^{-3}$	$3,861 \cdot 10^3$
	II	-	-	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,967 \cdot 10^3$
C ₃ H ₈	I	-	-	-	-
	II	-	-	$5,455 \cdot 10^{-3}$	$4,638 \cdot 10^3$
CO ₂	I	$2,474 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^3$	$4,246 \cdot 10^{-2}$	$2,813 \cdot 10^3$
	II	$8,45 \cdot 10^{-5}$	$3,615 \cdot 10^3$	$8,51 \cdot 10^{-1}$	$2,025 \cdot 10^3$
N ₂	I	$1,617 \cdot 10^{-3}$	$2,905 \cdot 10^3$	$6,078 \cdot 10^{-3}$	$2,431 \cdot 10^3$
	II	$1,742 \cdot 10^{-4}$	$3,082 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,728 \cdot 10^3$
H ₂ S	I	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,568 \cdot 10^3$	$1,634 \cdot 10^{-2}$	$3,737 \cdot 10^3$
	II	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$4,878 \cdot 10^3$	$8,72 \cdot 10^{-2}$	$2,633 \cdot 10^3$

Tableau I.7. Coefficients pour le calcul des constantes de Langmuir selon Munck et al (1988).

Conclusions sur la caractérisation de la phase solide

La thermodynamique statistique permet à partir d'une description moléculaire de calculer les grandeurs macroscopiques du système. La différence de potentiel de l'eau entre la phase hydrate et la phase hypothétique est fonction du paramètre de structure v_i (qui représente le nombre de cavités de type i par molécule d'eau) et du taux d'occupation des cavités. Ce taux d'occupation des cavités est déterminé en faisant une analogie avec l'adsorption de Langmuir. On définit alors une constante de Langmuir qui représente l'attractivité entre la molécule de gaz et la cavité. Elle est donc tout naturellement fonction du potentiel d'interaction que certains modèles comme celui de Lennard-Jones ou de Kihara permettent de calculer. Le modèle de Kihara est celui le plus utilisé car étant théoriquement plus correct. Il comporte trois paramètres qui sont d'une importance capitale sur la fiabilité des calculs. Ils sont généralement ajustés par régression des données expérimentales.

L'objectif maintenant est de caractériser la phase liquide afin de déterminer la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase hypothétique. Cette grandeur est indispensable à l'application de la relation fondamentale d'équilibre (équation I.14).

Composé	ϵ/k	σ	a
	K	Å	Å
CH ₄	154,54	3,165	0,3834
C ₂ H ₆	176,4	3,2641	0,5651
C ₃ H ₈	203,31	3,3093	0,6502
C ₄ H ₁₀ (i-Butane)	225,16	3,0822	0,8706
C ₄ H ₁₀ n-Butane	209	2,9125	0,9379
H ₂ S	204,85	3,153	0,36
N ₂	152,15	3,0124	0,3526
CO ₂	168,77	2,9818	0,6805

Tableau I.8. Paramètres de Kihara combinés selon Sloan (1998)

3.2. Détermination de $\Delta\mu^{\beta-L}$ – Caractérisation de la phase liquide

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 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 $P_0 = 0$. La différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase hypothétique β peut s'écrire :

$$\left(\frac{\Delta\mu_w}{RT}\right)_{T,P} = \left(\frac{\Delta\mu_w}{RT}\right)_{T_0,P_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w}{RT} dP - \ln(\gamma_w * X_w) \quad (\text{Eq I.23})$$

ΔY : différence de Y entre la phase liquide et la phase β

γ_w : coefficient d'activité de l'eau dans la phase liquide

X_w : fraction molaire de l'eau dans la phase liquide

Le premier terme de l'équation correspond à la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase β dans les conditions de référence. Elle peut être déterminée expérimentalement.

Le second terme représente la variation du potentiel chimique en fonction de la température. La différence d'enthalpie est fonction de la température :

$$\Delta h_w = \Delta h_{w_0} + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT \quad (\text{Eq I.24})$$

avec

$$\Delta C_p = \Delta C_{p_0} + a(T - T_0) \quad (\text{Eq I.25})$$

ΔCp_0 , Δhw_0 et a sont déterminés expérimentalement. Nous y reviendrons plus tard.

Le troisième terme correspond à la variation du potentiel chimique en fonction de la pression. En supposant que le volume molaire ne change pas avec la pression, on peut remplacer ΔV_w par une propriété de référence ΔV_{w0} déterminée expérimentalement en supposant l'effet négligeable de la pression sur le volume en phase liquide.

Le dernier terme tient compte de la non idéalité de la phase aqueuse dans le cas d'un mélange avec un inhibiteur par exemple ou de forte solubilité du gaz dans l'eau (CO_2 par exemple). Il introduit le coefficient d'activité de l'eau qui est calculable par un modèle à coefficient d'activité du type NRTL ou UNIFAC et de la fraction molaire de l'eau dans la phase aqueuse.

En résumé, on retiendra que la détermination de la différence de potentiel de l'eau entre la phase liquide et la phase β passe nécessairement par la détermination des propriétés de référence que sont $\Delta\mu_{w0}$, ΔCp_0 , Δhw_0 , a et ΔV_{w0} , par le calcul de la fugacité du gaz par une équation d'état et de la solubilité du gaz. Dans le cas de la présence d'inhibiteurs ou de gaz fortement solubles, l'évaluation du coefficient d'activité de l'eau par un modèle de type NRTL ou UNIFAC est indispensable.

Les sous-sections suivantes s'intéressent à la détermination ou au calcul des propriétés de référence, de la fugacité du gaz par équation d'état, de la solubilité du gaz et enfin du coefficient d'activité de l'eau.

3.2.1. Détermination des conditions de référence

Les propriétés de référence ne dépendent pas de la nature du gaz piégé à cause de l'hypothèse de la non déformation des cavités par les molécules de gaz, elles dépendent seulement de la structure de l'hydrate formé. Ces propriétés de référence doivent être précises pour rendre le plus fiable possible les paramètres de Kihara ajustés. La valeur de ΔV_{w0} a été déterminée à partir des travaux de diffraction de rayons X de Von Stakelberg (1951).

Les valeurs de $\Delta\mu_{w0}$, Δhw_0 , ΔCp_0 et a 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 et *al.* (1980) qui utilisent 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 de $\Delta\mu_w (= \Delta\mu_{w0})$ peut être obtenue à partir de :

$$\Delta\mu_w^H = -RTv_2 * \ln(1 - \theta_2) \quad (\text{Eq I.26})$$

La partie droite de cette équation peut être calculée en mesurant le taux θ_2 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 ΔC_{p0} , Δh_{w0} , a peuvent être obtenues en répétant cette expérience à plusieurs températures.

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

Si la valeur de $\Delta\mu_{w0}$ 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 $\Delta\mu_{w0}$ 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 (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 I.9 donne les valeurs de propriétés de référence pour différents auteurs. Les valeurs de Δh_{w0} indiquées dans le tableau I.9 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.

3.2.2. Détermination de la fugacité des gaz – les équations d'état

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 :

$$\ln \phi = \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{Eq I.27})$$

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.

La forme globale des équations d'état est la suivante :

$$Pv = ZRT \quad (\text{Eq I.28})$$

Dans le cas des gaz parfaits, ce facteur de compressibilité est égal à l'unité. Les interactions moléculaires étant négligées. Le facteur compressibilité permet de tenir en compte les phénomènes d'attraction et de répulsion dans le cas des gaz réels.

Structure I		Structure II		Références
$\Delta\mu_{w0}$	Δh_{w0}	$\Delta\mu_{w0}$	Δh_{w0}	
J/mol	J/mol	J/mol	J/mol	
699	0	820	0	Van der Waals et Platteeuw(1959)
		366-537		Barrer et Ruzicka
		833		Sortland et Robinson
1255,2	753	795	837	Child(1964)
1264	1150		808	Parrish et Prausnitz
1155	381		0	Holder(1976)
1297	1389	937	1025	Dharmawardhana, Parrish et Sloan
1299	1861			Holder, Maleker et Sloan
1120	931	1714	1400	John, Papadopoulos et Holder(1985)
1297				Davidson, Handa et Ripmeester
1287	931	1068	764	Handa et Tse
ΔC_{p0} (J/mol-K)	a	ΔC_{p0} (J/mol-K)	a	
-38,12	0,141	-38,12	0,141	Sloan
-34,583	0.189	-38,8607	0,1809	John, Papadopoulos et Holder (1985) T>T0
3,315	0.121	0,00377	1,029	John, Papadopoulos et Holder (1985) T<T0
ΔV_{w0} (cc/mol)		ΔV_{w0} (cc/mol)		
3		3,4		T<T0
4,6		5		T>T0

Tableau I.9. Propriétés de référence des hydrates d'après plusieurs auteurs, Sloan (1998)

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 :

$$v = v_{GP} + b$$

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 :

$$P = P_{GP} - \pi$$

L'équation de Van der Waals

La première équation prétendant représenter la phase gaz et liquide a été proposée par Van der Waals (1873). Il exprime la pression interne de la façon suivante

$$\pi = \frac{a}{v^2}$$

Finalement, l'équation d'état de Van der Waals s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{(Eq I.29)}$$

Les paramètres a et b de cette équation dépendent de la température et de la pression critiques et sont donnés par les relations suivantes :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{(Eq I.30)}$$

L'équation de Van der Waals décrit cependant 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 Soave-Redlich Kwong, de Peng Robinson et plus récemment celle de Patel Teja.

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 w pour mieux prédire les calculs de pression de vapeur saturante.

En 1949, Redlich et Kwong (1949) ont proposé une première modification. En 1972, Soave a modifié l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave-Redlich Kwong s'écrit :

$$\left(P + \frac{a\alpha(T_r)}{(v+b)v} \right) (v-b) = RT \quad (\text{Eq I.31})$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_a = 0.42748 \quad \Omega_b = 0.086640$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad \text{avec} \quad m = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2$$

L'équation de Peng Robinson (PR)

Peng et 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 liquide et du facteur de compressibilité critique. Elle est recommandée pour les composés polaires et les hydrocarbures légers.

$$\left(P + \frac{a_c \alpha(T)}{(v^2 - 2bv + b^2)} \right) (v-b) = RT \quad (\text{Eq I.35})$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_a = 0.45724 \quad \Omega_b = 0.07780$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

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 (1982):

$$\left(P + \frac{a\alpha(T_r)}{(v+b)v + c(v-b)} \right) (v-b) = RT \quad (\text{Eq I.38})$$

avec

$$a = \Omega_{ac} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \Omega_{ac} = 3\eta^2 + 3(1 - 2\eta) * \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\eta$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{Pc} \quad \Omega_b = 0.32429\eta - 0.022005$$

$$c = \Omega_c \frac{R T_c}{Pc} \quad \Omega_c = 1 - 3\eta$$

$$\eta = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5})\right]^2 \quad m = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2$$

Les règles de mélange

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 détaillons 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 paramètre d'interaction binaire.

Pour une équation d'état à 3 paramètres, Patel-Teja par exemple, le troisième paramètre est calculé par :

$$c = \sum_i z_i c_i$$

Pour résumer, il faudra retenir qu'à partir des données propres au corps purs (température critique, pression critique et facteur acentrique) et les paramètres d'interaction binaire entre les différents composés d'un mélange de gaz, il est possible de déterminer la fugacité du mélange ainsi que celle des corps purs dans le mélange. Le tableau I.10 donne les propriétés du CO₂ et du CH₄ ainsi que les paramètres d'interaction binaires suivant le modèle d'équations d'état utilisé. Le lecteur pourra se référer à Knapp et Doring (1986) pour les paramètres d'interaction entre d'autres gaz pour les équations d'état de SRK et PR. Pour l'équation de PT, il les trouvera dans l'article de Willman et Teja (1986).

Composé	CO ₂	CH ₄
T _c (K)	304,19	190,56
P _c (MPa)	7,342	4,599
w	0,2276	0,0115
k _{ij} (SRK)	0,1107	
k _{ij} (PR)	0,1070	
k _{ij} (PT)	0,093	

 Tableau I.10. Propriétés du CO₂ et du CH₄ et paramètres d'interaction binaire

3.2.3. Solubilité des gaz dans l'eau

Le calcul de la solubilité des gaz revient à traiter un problème d'équilibre liquide vapeur traduit par la relation fondamentale d'égalité des fugacités

$$f_i^L = f_i^V$$

Pour résoudre le problème d'équilibre, il existe deux approches différentes.

L'approche classique ou dissymétrique, appelée γ - Φ qui consiste à choisir une équation d'état pour la phase gaz et un modèle de solution pour la phase liquide

$$\phi_i^V y_i^V P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (\text{Eq I.41})$$

La fugacité du corps pur à l'état liquide f_i^{0L} est exprimée en fonction de la pression de vapeur saturante du liquide :

$$f_i^{0L} = P_i^{sat} \phi_i^0(T, P_i^{sat}) \exp\left(\frac{v_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{Eq I.42})$$

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.

L'approche symétrique, appelée γ - γ consiste à décrire la phase gaz et liquide par des équations d'état avec les règles de mélange convenables:

$$\phi_i^V y_i^V = \phi_i^L x_i^L \quad (\text{Eq I.43})$$

Pour la solubilité des gaz, l'approche dissymétrique est combinée avec la convention dissymétrique qui fixe le coefficient d'activité du gaz à dilution infinie à 1. La condition d'équilibre s'écrit :

$$\phi_i^v y_i^v P = \gamma_i x_i H_i \quad (\text{Eq I.44})$$

où H_i est le coefficient de Henry. Il s'exprime par la relation :

$$H_i = H_{i,Psat} \exp\left(\frac{v_i^\infty (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{Eq I.45})$$

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 ($H_{i,Psat}$) d'où le facteur correctif de Poynting. Le volume molaire à dilution infinie v_i^∞ peut être calculé à partir de la corrélation proposée par Vidal (1973) mais nous le prendrons constant à $32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la plupart des composés.

Holder (1980) propose la corrélation suivante pour déterminer les constantes de Henry :

$$H_{i,Psat} = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (\text{Eq I.46})$$

Le tableau I.11 donne les coefficients A et B . La température est exprimée en Kelvins et la constante de Henry en atmosphères.

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 $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($R=1,978$).

$$-\ln H_{i,Psat} = \frac{H^0}{R} + \frac{H^1}{RT} + \frac{H^2}{R} \ln T + \frac{H^3 T}{R} \quad (\text{Eq I.47})$$

Les constantes sont consignées dans le tableau I.12.

Gaz	A	B	v_i^∞ (cm ³ /mol)
CH ₄	15,826277	-1559,0631	32
C ₂ H ₆	18,400368	-2410,4807	32
C ₃ H ₈	20,958631	-3109,3918	32
C ₄ H ₁₀ (n-Butane)	22,150557	-3407,2181	32
C ₄ H ₁₀ (i-Butane)	20,108263	-2739,7313	32
N ₂	17,934347	-1933,381	32
O ₂	17,1606634	-1914,144	32
H ₂ S	15,103508	-2603,9795	32
CO ₂	14,283146	-2050,3269	32

Tableau I.11. Coefficients du modèle de Holder (1980) pour le calcul de la constante de Henry

Gaz	H^0	H^1	H^2	H^3
CH ₄	-365,183	18106,7	49,7554	-0,000285
C ₂ H ₆	-533,392	26565	74,624	-0,004573
C ₃ H ₈	-628,866	31638,4	88,0808	0
C ₄ H ₁₀ (i-Butane)	190,982	-4913	-34,5102	0
C ₄ H ₁₀ (n-Butane)	-639,209	32785,7	89,1483	0
H ₂ S	-297,158	16347,7	40,2024	0,002571
N ₂	-327,85	16757,6	42,84	0,016765
CO ₂	-317,658	17371,2	43,0607	-0,002191

Tableau I.12. Coefficients du modèle de Sloan (1998) pour le calcul de la constante de Henry

Le lecteur trouvera des données expérimentales de solubilité du CH₄ dans les études de Lekvam and Bishnoi (1997), Song et al. (1997) et Servio and Englezos (2001). En ce qui concerne le CO₂, il pourra se référer aux articles d'Anderson (2002).

Précisons qu'ici, il est question de solubilité de gaz dans de l'eau en présence de gaz libre. Pour le cas du CO₂ liquide et en l'absence de gaz libre, le lecteur peut se référer aux études de Servio et Englezos (2001), Ohmura et Mori (1999), Aya et al. (1997) et Yang et al. (2000).

3.2.4. Les modèles de solution liquide

La phase liquide en équilibre avec la phase gazeuse et hydrate n'est pas forcément idéale. Dans le cas d'une forte solubilité de gaz ou dans le cas d'ajout d'additifs et d'inhibiteurs, la fraction molaire de l'eau dans cette phase est très inférieure à 1. On observe des écarts à l'idéalité modélisés par le coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité est relié à l'énergie libre d'excès par la relation :

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{Eq I.48})$$

Le modèle **NRTL** proposé par Renon et 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. Des détails sur le développement du modèle sont disponibles dans de nombreux ouvrages de thermodynamique ou se référer à l'article des auteurs.

Le modèle dit **UNIFAC** est basé sur le concept de contribution de groupes. 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. On prend ainsi en compte les interactions dites de courte portée. C'est un modèle prédictif qui en l'absence de données expérimentales permet d'évaluer assez grossièrement les coefficients d'activité. Nous ne détaillerons pas ce modèle ici. Le lecteur trouvera un développement complet dans l'article de Fredeslund *et al.* (1975).

Conclusions sur la caractérisation de la phase liquide

Nous avons vu que les notions classiques en thermodynamique telles que les équations d'état, la fugacité, la solubilité du gaz dans le liquide et le coefficient d'activité sont abordés. Il faut cependant retenir l'importance des propriétés de référence $\Delta\mu_{w0}$, ΔC_{p0} , Δh_{w0} , a et ΔV_{w0} dans le modèle. L'utilisateur prendra soin de prendre les mêmes propriétés de référence d'un seul auteur et les utiliser avec précaution. La détermination de ces propriétés a suscité beaucoup de controverse et a amené certains auteurs à apporter des modifications sur le modèle de Van der Waals. La partie qui suit donne les principales modifications ou améliorations du modèle.

3.3. Modifications apportées au modèle de Van der Waals et Platteeuw et autres approches

3.3.1. Modifications de Holder

- ✓ John et Holder (1980) 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 :

$$C = \frac{1}{kT} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (\text{Eq I.52})$$

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 et la relation simplifiée est la suivante :

$$C^* = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{Eq I.53})$$

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 Stakelberg (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'équation simplifiée I.53. Le tableau I.13 donne les caractéristiques des cavités pour le calcul du potentiel.

- ✓ 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 les plus 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 les proches (premier "niveau"). La constante de Langmuir est donc définie par :

$$C^* = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{w_1(r) + w_2(r) + w_3(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{Eq I.54})$$

- ✓ La constante de Langmuir calculée par l'équation I.54 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.

$$C = C^* Q^* \quad (\text{Eq I.55})$$

- 1- 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.

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

Tableau I.13. Caractéristiques des cavités selon la modification de John et Holder (1980)

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

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

$$Q^* = \exp\left(-a_0 \left[w \left(\frac{\sigma}{R-a} \right) \left(\frac{\varepsilon}{kT_0} \right) \right] \right) \quad (\text{Eq I.56})$$

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 du Viriel. Les résultats obtenus avec ce modèle montrent une bonne prédiction des équilibres thermodynamiques des hydrates de tous les gaz étudiés. Le tableau I.14 donne les paramètres de Kihara obtenus par le modèle.

Composé	ε_g/k	σ_g^*	a_g
	K	Å	Å
CH ₄	197,36	3,501	0,26
C ₂ H ₆	393,2	4,036	0,574
Ethylène	354,33	3,819	0,536
O ₂	165,52	3,272	0,272
N ₂	158,97	3,444	0,341
Xénon	314,51	3,648	0,252
CO ₂	506,25	3,407	0,677
H ₂ S	478,94	3,476	0,492
Cyclopropane	602,4	4,191	0,653

Tableau I.14. Paramètres de Kihara du modèle de Holder (1980)

3.3.2. Le modèle de Klauda et Sandler

Certains auteurs ont apporté d'autres modifications pour améliorer la précision du modèle de Van der Waals et Platteeuw. Au lieu d'utiliser l'égalité des potentiels chimiques, ils choisissent de résoudre l'égalité des fugacités.

$$f_w^H = f_w^L = f_w^V \quad (\text{Eq I.57})$$

Cette approche a l'avantage de s'affranchir des propriétés de référence des hydrates définies plus haut qui comme nous l'avons souligné précédemment restent très dépendants des auteurs. Sloan et *al.* (1976) ont été les premiers à utiliser ce formalisme. Ng et Robinson (1980) ont aussi apporté des modifications basées sur ce même formalisme. Nous détaillons ici le modèle proposé par Klauda et Sandler (2000).

L'équation d'équilibre peut s'écrire :

$$f_w^H = f_w^\beta(T, P) \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}(T, P)}{RT}\right) \quad (\text{Eq I.58})$$

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

Klauda et Sandler (2000) ont contesté l'hypothèse de la 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.* (1966) à partir du second coefficient du Viriel et des données de viscosité des gaz, ils ne sont donc pas ajustés en fonction des données d'équilibre. Le tableau I.15 donne les paramètres de Kihara calculés par Tee et *al.* avec les règles de combinaison classique.

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 l'eau et du facteur correctif de Poynting. La relation est la suivante

$$f_w^\beta = \phi_w^{sat,\beta} P_w^{sat,\beta} \exp\left(\frac{v_w^\beta (P - P_w^{sat,\beta})}{RT}\right) \quad (\text{Eq I.59})$$

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 Kelvins :

$$\ln(P_w^{\beta,sat} [Pa]) = A \ln(T) + \frac{B}{T} + C + DT \quad (\text{Eq I.60})$$

La pression de vapeur dépend du gaz piégé dans l'hydrate. Les coefficients de l'équation peuvent être déterminés par régression des données expérimentales d'équilibre ou par des modèles de mécanique quantique. Le tableau I.16 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 Kelvins et la pression en Pascals.

$$v_w^\beta (m^3 / mol) = (A + BT + CT^2) \frac{10^{-30} N_a}{N_w^\beta} + DP + EP^2 \quad (\text{Eq I.61})$$

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 (1987). Les constantes de compressibilité (D et E) ont été obtenues à partir de régression des données

thermodynamiques du méthane à haute pression et sont supposées applicables pour tous les hydrates à haute pression. Les valeurs des constantes sont consignées dans le tableau I.17.

Composé	ε/k K	σ Å	a Å
CH ₄	232,2	3,505	0,28
C ₂ H ₆	404,3	4,022	0,574
C ₃ H ₈	493,71	4,519	0,6502
C ₄ H ₁₀ (i-Butane)	628,6	3,607	0,859
H ₂ S	459,6	3,153	0,36
N ₂	142,1	3,469	0,341
CO ₂	513,85	3,335	0,677
H ₂ O	102,134	3,564	0

Tableau I.15. Paramètres de Kihara de Tee et al. (1966) - modèle de Klauda et 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 I.16. Calcul pression de vapeur saturante de la phase β -modèle Klauda et Sandler

Structure	A	B	C	D	E	F
sI	11,835	$2,217 \cdot 10^{-5}$	$2,242 \cdot 10^{-6}$	0	$8,006 \cdot 10^{-9}$	$5,448 \cdot 10^{-12}$
sII	17,13	$2,249 \cdot 10^{-4}$	$2,013 \cdot 10^{-6}$	$1,009 \cdot 10^{-9}$	$8,006 \cdot 10^{-9}$	$5,448 \cdot 10^{-12}$

Tableau I.17. Coefficients calcul volume molaire de la phase β - Modèle Klauda et Sandler

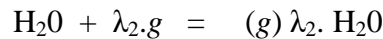
3.3.3. L'approche de Chen et Guo

Chen et Guo (1998) ont choisi eux de résoudre l'égalité de fugacité du gaz dans la phase hydrate et dans la phase gazeuse :

$$f_g^H = f_g^V$$

La fugacité du gaz dans la phase gazeuse est calculable 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 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" (larges cavités) par molécule d'eau et g désigne les molécules de gaz. La condition suivante est vérifiée :

$$\mu_w(P, T) + \lambda_2 \mu_G(P, T) = \mu_B$$

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 à 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'équation :

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^0(P, T) + \lambda_1 RT \ln \left(1 - \sum_i \theta_i \right) \quad \text{(Eq I.62)}$$

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

La thermodynamique classique permet d'écrire :

$$\mu_G(P, T) = \mu_G^0(T) + RT \ln f_G \quad \text{(Eq I.63)}$$

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 :

$$\mu_B^0(P, T) + \lambda_1 RT \ln(1 - \theta) = \mu_w + \lambda_2 [\mu_G^0(T) + RT \ln f_G] \quad (\text{Eq I.64})$$

En définissant,

$$f_G^0 = \exp\left(\frac{\mu_B^0 - \mu_w - \lambda_2 \mu_G^0(T)}{\lambda_2 RT}\right) \quad (\text{Eq I.65})$$

on peut écrire :

$$f_G = f_G^0 (1 - \theta)^\alpha \quad (\text{Eq I.66})$$

où $\alpha = \lambda_1/\lambda_2$, $\alpha = 1/3$ 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'équation I.65, 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.

$$f_G^0(P, T, a_w) = f_G^0(T) f_G^0(P) f_G^0(a_w) \quad (\text{Eq I.67})$$

avec

$$f_G^0(a_w) = a_w^{-1/\lambda_2} \quad (\text{Eq I.68})$$

$$f_G^0(P) = \exp\left(\frac{\beta P}{T}\right) \quad (\text{Eq I.69})$$

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

$$f_G^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T - C'}\right) \quad (\text{Eq I.70})$$

Les coefficients A' , B' et C' sont déterminés par régression des données expérimentales d'équilibre des hydrates. Leurs valeurs sont consignées dans le tableau I.18.

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

$$f_G^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T - C'}\right) \exp\left(\frac{D(T - 273,15)}{T}\right) \quad (\text{Eq I.71})$$

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 une corrélation suivante :

$$C = X \exp\left(\frac{Y}{T - Z}\right) \quad (\text{Eq I.72})$$

Le tableau I.19 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".

Composé	X (x 10 ⁶)	Y	Z
CH ₄	2,3048	2752,29	23,01
H ₂ S	4,0596	3156,52	27,12
N ₂	4,3151	2472,37	0,64
CO ₂	1,6464	2799,66	15,90

Tableau I.19. Constantes pour l'évaluation de la constante de Langmuir - Chen et Guo (1998)

Composé	Structure I			Structure II		
	A' (x10 ¹⁰)	B'	C'	A' (x 10 ⁻²³)	B'	C'
CH ₄	158,44	-6591,43	27,04	0,52602	-12570	6,79
C ₂ H ₆	4,75	-5465,6	57,93	0,00399	-11491	30,4
C ₃ H ₈	0,09496	-3732,47	113,6	0,23854	-13106	30,2
C ₄ H ₁₀ (i-Butane)	0,1	0	0	0,45138	-12850	37
H ₂ S	443,42	-7540,62	31,88	0,32794	-13523	6,7
N ₂	9,7939	-5286,59	31,65	0,68165	-127770	-1,1
CO ₂	0,96372	-6444,5	36,67	0,34474	-12570	6,79

Tableau I.18. Constantes pour l'évaluation de la fugacité du gaz dans l'hydrate - Chen et Guo (1998)

Conclusion sur la partie thermodynamique

L'objectif de cette partie thermodynamique était de fournir tous les éléments nécessaires à la modélisation des équilibres triphasiques des hydrates. Différents modèles de la phase solide, gaz et liquide ont été proposés. Le modèle de Van der Waals et Platteeuw reste cependant le plus utilisé car il donne des résultats très acceptables sur les corps purs et sur certains mélanges. Une précaution est cependant à prendre quant à l'utilisation des paramètres de Kihara et des propriétés de référence qui nous le rappelons restent très dépendantes des auteurs.

Concernant l'application de ces modèles aux mélanges de gaz, nous dirons qu'ils arrivent à représenter avec des jeux de paramètres les pressions d'équilibre d'un mélange gazeux. La question qui subsiste est la détermination de la composition de la phase hydrate. En effet la détermination expérimentale de la composition de la phase hydrate constitue à ce jour un vrai problème dû à la difficulté de séparer les hydrates et le liquide. Un des objectifs de la partie expérimentale du travail est de déterminer la composition des différentes phases présentes dans le système ainsi que les conditions d'équilibre thermodynamique de formation/dissociation des hydrates obtenus à partir d'un mélange CO_2/CH_4 . Ceci dans le but de fournir les diagrammes d'équilibre P-T-x-y indispensables pour juger la faisabilité d'un procédé de séparation par formation d'hydrates de gaz.

Ces résultats expérimentaux permettront d'avoir un modèle thermodynamique capable de représenter et de prédire aussi bien les conditions de formation que la composition des différentes phases présentes. L'étude expérimentale de la thermodynamique des hydrates mixtes TBAB- CO_2 , TBAB- CH_4 et TBAB- $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ sera aussi présentée pour voir dans quelle mesure l'ajout de cet additif peut favoriser la séparation du CO_2 et du CH_4 . Une étude sur la capacité de stockage de ces hydrates mixtes sera également proposée. Concernant la partie modélisation de ces hydrates mixtes, la complexité de ces hydrates et le manque d'informations sur leur structure exacte font qu'à l'heure actuelle nous ne pourrions pas proposer un modèle ayant des fondements théoriques solides ou extrapoler les modèles existants. Nous donnerons des corrélations permettant de représenter et de prédire les conditions d'équilibre thermodynamique de ces hydrates.

4. Cinétique de formation des hydrates de gaz

Dans cette partie cinétique nous donnons en premier quelques définitions et notations telles que la sursaturation et la force motrice de cristallisation indispensables à la compréhension des mécanismes cinétiques. La description des phénomènes de germination et les modèles permettant de les représenter sont également présentés. Enfin une étude sur la croissance des cristaux et les principaux modèles de consommation de gaz pendant la formation des hydrates est proposée. Ceci dans le but de fournir au lecteur les éléments nécessaires à la compréhension du modèle que nous proposons dans la dernière partie du manuscrit.

4.1. Quelques définitions

4.1.1. Solubilité, Saturation et Sursaturation

La solubilité est utilisée pour désigner la quantité maximale de soluté qui peut être dissoute dans une quantité donnée de solvant pour une température et une pression données. Son unité peut s'exprimer en mole de soluté par unité de volume de solution, en kg de soluté par kg de solution ou en fractions molaires et massiques.

La saturation : une solution est saturée en soluté à température et pression données lorsque sa concentration atteint la valeur maximale C^* (solubilité).

La sursaturation est un état instable où la concentration du soluté est plus élevée que C^* dans les mêmes conditions de température et de pression. Elle gouverne les différents processus de germination et de croissance et conditionne la pureté, la morphologie et la taille des cristaux. La force motrice $\Delta\mu$ de la cristallisation, par molécule, est la différence des potentiels chimiques μ d'une molécule à l'état sursaturé et celui de la molécule à l'état saturé :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{C}{C^*} \quad \text{(Eq I.73)}$$

avec $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K constante de Boltzmann, T (K) température thermodynamique.

À partir de là, il est possible de définir la sursaturation de différentes manières. La façon la plus pertinente est peut-être d'utiliser les quantités sans dimension :

- le degré de sursaturation $\beta = C/C^*$
- ou la sursaturation relative $\sigma = (C - C^*)/C^*$

β et σ présentent l'avantage d'être normés par rapport à la solubilité C^* et de permettre des comparaisons plus faciles entre différents systèmes. Elles ne sont cependant pas tout à fait indépendantes des expressions et unités choisies pour C et C^* (fractions molaires, molarités, etc.), et les représentations graphiques en fonction de ces variables en seront donc affectées. Par ailleurs, la définition de la sursaturation la plus communément utilisée dans l'industrie est la différence de concentration dite sursaturation absolue.

$$S = C - C^*$$

Il est alors évident que la valeur de cette différence va dépendre énormément des unités choisies. Ainsi, la variation de $(C - C^*)$ pour C croissant n'est pas la même selon que l'on exprime les concentrations en kg/m³, en mol/m³ ou en fractions molaires ou massiques. Dans les lois en puissance du type $K (C - C^*)^n$ qui sont parfois utilisées pour exprimer les cinétiques de nucléation et de croissance, cela se traduira par des exposants n et des coefficients K différents.

Dans le cas particulier des hydrates de gaz, la sursaturation peut être obtenue de deux façons :

- Par refroidissement isobare de la solution jusqu'à une température inférieure à la température d'équilibre de l'hydrate T_{eq} , à la pression donnée.
- Par compression isotherme du système jusqu'à une pression supérieure à la pression d'équilibre P_{eq} . Ce processus est analogue à une augmentation de la concentration en phase liquide.

4.1.2. Force motrice de cristallisation des hydrates

Nous avons vu précédemment que la force motrice de la cristallisation est la différence de potentiels chimiques entre les phases sursaturée et saturée. Dans le cas de la cristallisation des hydrates de gaz, plusieurs autres expressions de la force motrice de cristallisation ont été proposées :

- Bishnoi et Vysniauskas (1982) ont utilisé le sous-refroidissement comme étant la force motrice pour la germination et la croissance. Le sous-refroidissement est la différence entre la température d'équilibre et la température expérimentale :

$$\Delta T = T_{eq} - T$$

- Natarajan (1994) a défini la force motrice en fonction de la fugacité f et de la fugacité d'équilibre f_{eq} du gaz de la manière suivante :

$$\frac{f}{f_{eq}} - 1$$

- Skovborg et al. (1993) expriment la force motrice comme étant la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et celui de l'eau dans la phase liquide :

$$\mu_w^H - \mu_w^L$$

- Christiansen et Sloan (1994) proposent une force motrice qui est la variation de l'enthalpie libre quand l'hydrate se forme à partir de l'eau et du gaz. ΔG est donné par l'expression suivante :

$$\Delta G = n_w \left[(v_h - v_w)(P - P_{eq}) + RT \ln \left(\frac{f_{eq}}{f} \right) \right] \quad \text{(Eq I.74)}$$

où n_w : nombre d'hydratation (nombre de molécules d'eau par molécule d'hydrate), v_w et v_h : volumes molaires de l'eau et de l'hydrate respectivement, f_{eq} et f : fugacités à l'équilibre et dans les conditions expérimentales respectivement

4.2. La germination ou nucléation

La germination ou nucléation est l'étape par laquelle une phase solide apparaît sous forme des germes appelés « nuclei ». Ces germes constituent les embryons des futurs cristaux. C'est l'étape la plus difficile à appréhender et à observer, mais elle est primordiale car elle détermine le nombre de particules primaires, leur taille, et d'autres propriétés.

Les solutions sursaturées présentent une zone métastable dans laquelle la germination n'est pas spontanée. Il faut augmenter le niveau de sursaturation (force motrice) pour que la solution soit dans un état dans lequel la germination spontanée est possible. Cet état de sursaturation se trouve au-delà de la zone de métastabilité. La figure I.17 donne une représentation des domaines décrits ci-dessus.

La définition de la zone métastable est donc une grandeur qui dépend à la fois de la capacité expérimentale à observer les germes, mais aussi de l'expérimentateur qui définira un temps d'observation au bout duquel la solution n'a pas formé de cristaux. Si l'expérimentateur avait la possibilité d'attendre un temps infini, la zone métastable serait réduite à une zone nulle.

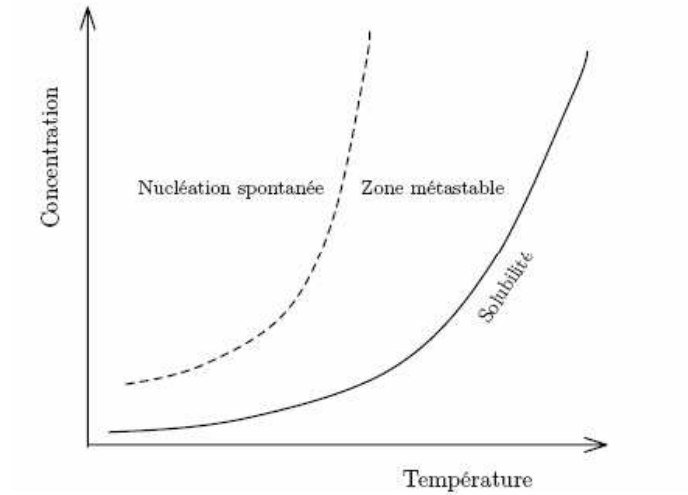


Figure I.17. Zone métastable et domaine de germination spontanée

La figure I.18 montre qu'on peut classer les processus de germination en deux grandes catégories: germination primaire et germination secondaire.

Dans le cas de la **germination primaire**, les germes apparaissent dans un milieu libre de cristaux. Cette germination est homogène si les germes se forment dans le volume même de la solution. Elle est hétérogène si les germes apparaissent sur la surface d'une phase solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal. Dans ce cas, les germes se forment sur les parois ou sur des particules solides flottant dans la solution. La présence de ces corps étrangers dans la solution sursaturée réduit la barrière énergétique nécessaire à la germination. La germination hétérogène a lieu donc à un degré de sursaturation plus faible que pour les systèmes homogènes.

Si la solution contient un grand nombre de cristaux introduits préalablement ou déjà formés, ceux-ci peuvent déclencher une nouvelle vague de **germination dite secondaire**. La germination secondaire peut être la conséquence des chocs entre particules qui vont libérer des entités en cours de croissance à la surface des particules qui deviendront de nouveaux nuclei. On parlera alors de germination secondaire vraie. Les chocs peuvent également casser les cristaux mères pour former de nouveaux petits cristaux d'une taille proche de celle des germes (on parlera alors d'attrition) ou de plus grosse taille (on parlera alors de fragmentation).

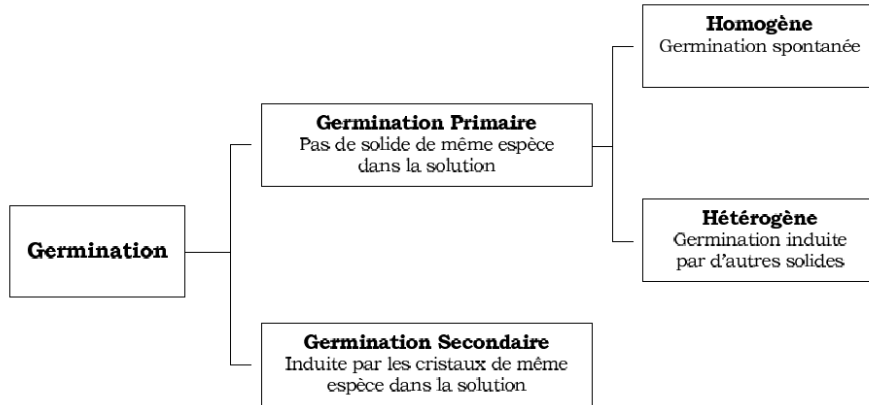


Figure I.18. Différents types de germination

4.2.1. Taille critique des germes

Germination primaire homogène Dans une solution sursaturée, il existe des molécules isolées et des embryons formés de plusieurs molécules. Les embryons finissent par atteindre une taille suffisante pour être considérés comme des germes cristallins. La naissance des germes implique à la fois la création d'un volume et d'une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes dont la résultante est l'énergie libre de germination ΔG (figure I.19). Si on suppose le germe parfaitement sphérique de rayon r , l'énergie libre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{v_m} k_B \ln \beta \quad (\text{Eq I.75})$$

v_m : volume moléculaire,

γ : énergie interfaciale cristal-solution (J.m^{-2}).

β : sursaturation

k : constante de Boltzmann

Cette énergie libre possède un maximum ΔG^* correspondant à un germe de taille critique r^* (figure I.19). On obtient ainsi le rayon critique r^* (équation dite de Gibbs-Thomson-Freundlich) :

$$r^* = \frac{2v_m \gamma}{k_B T \ln \beta} \quad (\text{Eq I.76})$$

A cette taille critique, le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($r > r^*$) ou qu'on lui retire ($r < r^*$) une molécule puisque dans les deux cas il y a diminution de l'enthalpie libre du système. Dans le cas des hydrates de méthane, le rayon initial des germes est de l'ordre du nanomètre.

Pour créer un germe ayant ce rayon critique, la barrière énergétique à franchir est l'enthalpie libre d'activation critique :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v_m^2 \gamma}{3(k_B T \ln \beta)^2} = \frac{1}{3}(4\pi r^{*2} \gamma) \quad (\text{Eq I.77})$$

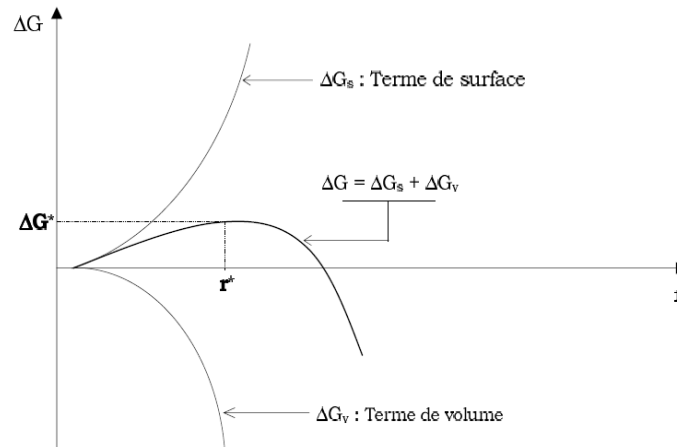


Figure I.19. Énergie libre de germination homogène en fonction du rayon du germe.

Germination primaire hétérogène Le mécanisme de nucléation primaire homogène décrit ci avant est toutefois peu probable. En réalité, il est impossible d'éliminer tout solide étranger au soluté (parois, agitateur, chicanes, impuretés,...). L'angle de contact θ entre la surface étrangère et la solution sursaturée est relié à Φ , appelé facteur d'activation catalytique compris entre 0 et 1 qui corrige l'enthalpie libre :

$$\Delta G_{hete} = \Phi \Delta G_{hom o} \quad (\text{Eq I.78})$$

avec

$$\Phi = \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (\text{Eq I.79})$$

Les particules étrangères ont donc tendance à diminuer la barrière énergétique et par conséquence favoriser la nucléation.

4.2.2. Fréquence ou vitesse de nucléation

La vitesse à laquelle apparaissent les germes est appelée fréquence de nucléation. Elle représente le nombre de germes formés par unité de temps et de volume de solution. Cette fréquence J_{homo} ([nb]. $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) s'écrit dans le cas de la **nucléation primaire homogène** (Zeldovich, 1943) :

$$J_{\text{homo}} = A_{\text{homo}} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = A_{\text{homo}} \exp\left(\frac{v_m^2 \gamma^3}{(k_B T)^3 \ln^2 \beta}\right) \quad (\text{Eq I.80})$$

A_{homo} est le coefficient cinétique ([nb]. $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

La cinétique de germination homogène J_{homo} est une fonction fortement non linéaire de la sursaturation β . La figure I.20 montre l'allure de la fonction J_{homo} . Elle permet aussi de comprendre la signification de ce que l'on appelle zone métastable : c'est la zone dans laquelle la nucléation est pratiquement nulle alors que la solution est sursaturée. On peut voir qu'il y a une sursaturation limite β_{lim} au-dessous de laquelle la nucléation est quasiment nulle et au-dessus de laquelle elle devient incontrôlable.

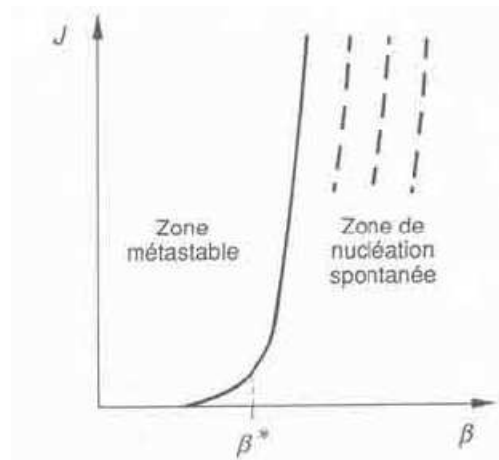


Figure I.20. Fréquence de nucléation en fonction de la sursaturation

Mullin (1972) donne aussi une autre expression de la vitesse de germination lorsqu'on considère le sous refroidissement comme force motrice de la cristallisation.

$$J_{\text{homo}} = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3}{3kT_{eq}\Delta H_f^2 T_r (\Delta T_r)^2}\right] \quad (\text{Eq I.81})$$

où

ΔH_f représente l'enthalpie de fusion et T_r la température réduite $T_r = \frac{T}{T_{eq}}$ et $\Delta T_r = 1 - T_r$

Kashchiev (2002) propose l'expression suivante pour la germination d'hydrates de gaz :

$$J = z f^* C_0 \exp\left[-\frac{W^*}{k_B T}\right] \quad (\text{Eq I.82})$$

W^* est le travail de germination, C_0 est la concentration de sites de germination dans le système, z est le facteur de Zeldovich (1943) et f la fréquence d'attachement des unités d'hydrate au nucleus.

L'expression finale de la vitesse de germination selon Kashchiev (2002) est la suivante :

$$J = A \exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{4c^3 v_h^2 \gamma_{ef}^3}{47\Delta\mu^2}\right] \quad (\text{Eq I.83})$$

où

c est le facteur de forme $(36\pi)^{1/3}$ pour les germes sphériques, $\Delta\mu$ est la différence de potentiel (force motrice de germination), v_h le volume molaire de l'hydrate et γ_{ef} la tension interfaciale effective entre l'hydrate et la solution.

$$\gamma_{ef} = \gamma\Phi$$

Dans le cas de la **germination primaire hétérogène**, les modèles ci-dessus peuvent être appliqués en ajustant la barrière énergétique grâce au facteur d'activation catalytique Φ défini plus haut.

Expression générale de la vitesse de nucléation homogène

Les équations cinétiques proposées dans ces modèles n'étant pas faciles à manipuler mathématiquement, il est souvent admis de les écrire sous la forme d'une relation empirique du type :

$$J = k_g (\sigma)^i \quad (\text{Eq I.84})$$

k_g : constante cinétique de germination primaire (homogène ou hétérogène),

$\sigma = \beta - 1$: sursaturation relative

i : exposant caractéristique de la germination concernée.

- germination primaire hétérogène $3 < i < 6$
- germination primaire homogène $6 < i < 100$

4.2.3. Temps d'induction

Le temps de latence ou période d'induction est défini comme étant l'intervalle de temps qui sépare le moment où la solution est dans un état sursaturé du moment où l'expérimentateur voit apparaître les premiers germes. Il est donc fonction du dispositif expérimental de détection des premiers germes.

Selon l'approche de Volmer (1926), il est défini comme étant inversement proportionnel à la fréquence de nucléation. Il est donc fortement dépendant de la sursaturation.

$$t_{ind} \propto \frac{1}{J}$$

Kashchiev (2002) relie le temps d'induction à la force motrice de différence de potentiels chimiques.

$$t_{ind} = K \left(\exp \left[\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right]^{-1} \right)^{-1} \quad (\text{Eq I.85})$$

La germination étant un phénomène probabiliste (Ripmeester (1987)), il n'est pas possible de prédire avec exactitude le temps d'induction. Toutes les corrélations proposées dépendent de l'appareillage utilisé pour la mesure de ce temps d'induction. Au-delà de la force motrice de nucléation, d'autres paramètres influent aussi sur le temps d'induction.

Herri (1994) a montré qu'une vitesse d'agitation plus importante diminue le temps d'induction en réduisant la largeur de la zone métastable. Il faut noter que cette constatation n'est pas prise en compte dans l'approche de Volmer par exemple. Skovborg et *al.* (1993) ont confirmé ce résultat. Ils l'attribuent au fait qu'à vitesse d'agitation plus rapide, la cinétique de solubilisation est plus marquée et par conséquent une sursaturation plus rapide dans le cœur du liquide (bulk).

Plusieurs auteurs dont Vysniauskas et Bishnoi (1982), Herri (1994), Nzihou (1994) ont montré l'influence de la nature de l'eau utilisée pour former les hydrates. Le temps d'induction est plus faible si l'eau provient de la dissociation des hydrates. Ce phénomène est appelé mémoire thermique de l'eau. Pour être plus complet, on dira que le temps d'induction dépend de la structure moléculaire de l'eau avant la formation des hydrates. Plus elle se rapproche de la structure moléculaire des hydrates, plus le temps d'induction sera réduit. Par

ordre d'importance, on citera la glace, l'eau provenant de la fusion des hydrates, l'eau provenant de la fusion de la glace et l'eau liquide ne provenant ni de la fusion de la glace ni de la fusion des hydrates.

4.2.4. Lieu de germination primaire

Long et Sloan (1993) ont montré à la suite d'une série d'expérimentations que dans tous les cas la nucléation a lieu en premier à la surface, c'est-à-dire à l'interface gaz-liquide. Ceci s'explique par le fait qu'à l'interface la concentration en gaz est plus importante et donc la sursaturation est maximale. Les vitesses d'agitation fortes dispersent les premiers cristaux dans le liquide donnant l'impression d'une nucléation dans le cœur du liquide. Après cette nucléation primaire, les cristaux continuent à naître aussi bien dans l'interface que dans le cœur du liquide par germination secondaire.

4.2.5. Germination secondaire

La germination secondaire se produit dans une solution de très faible sursaturation. En effet, ce sont les cristauxensemencés ou déjà formés qui en génèrent de nouveaux. Les sources majeures de cette germination sont multiples (Garside et Davey (1980)) :

- La génération initiale ou germination secondaire **apparente**. De petits fragments sont décollés de la surface du cristal parent et donnent naissance à de nouveaux germes.
- La germination secondaire vraie ou **catalytique**. La présence des cristaux de soluté perturbe l'équilibre des embryons présents dans la solution et permet à des agrégats de taille inférieure au rayon critique r^* d'évoluer vers un germe stable. Le mécanisme catalytique, encore mal connu, n'intervient que lorsque les cristaux sont dans une solution saturée ou sursaturée.
- Fragmentation ou germination secondaire de **contact**. De fines particules sont créées par la réduction de taille des cristaux parents suivant divers mécanismes (attrition, rupture,...).

La germination secondaire est un phénomène complexe et peu connu. Une théorie générale prédisant la vitesse de germination n'existe pas encore. Dans la pratique, Van Der Heijden et al. (1994) proposent une loi semi-empirique pour décrire la cinétique de germination secondaire:

$$J_2 = k_2 \sigma^b M_j^p N^h \quad (\text{Eq I.86})$$

où k_2 est la constante de germination secondaire dépendant de la forme du réacteur et de l'agitateur, M_j la masse totale des cristaux en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules), σ la sursaturation relative et N la puissance d'agitation en $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Les valeurs des exposants couramment rencontrées sont :

$$0,5 < b < 2,5$$

$$2 < j < 4$$

$$1 < p < 2$$

$$0 < h < 8$$

Pic (1999) propose de décomposer la cinétique de germination secondaire et de la modéliser comme suit :

- germination catalytique $J_2^{cata} = k_2 M_2 (C - C^*)^b$ avec $b > 1$ **(Eq I.87)**

- germination de contact $J_2^{contact} = k_3 M_2 \omega^6$ **(Eq I.88)**

4.3. La croissance

4.3.1. Description de la croissance

Au dessus de la taille critique, un germe évolue spontanément vers un état de plus grande stabilité impliquant une augmentation de sa taille. La croissance met en jeu un grand nombre de processus qui peuvent être regroupés en trois principaux :

- Le transfert de matière de la solution à la surface du cristal
- L'intégration de l'unité de croissance à la surface
- Le dégagement de chaleur produite par la cristallisation

En cristallisation, le transfert thermique étant très rapide, seules les deux premières peuvent être limitantes. La figure I.21 donne l'évolution des concentrations dans la solution et au voisinage du cristal.

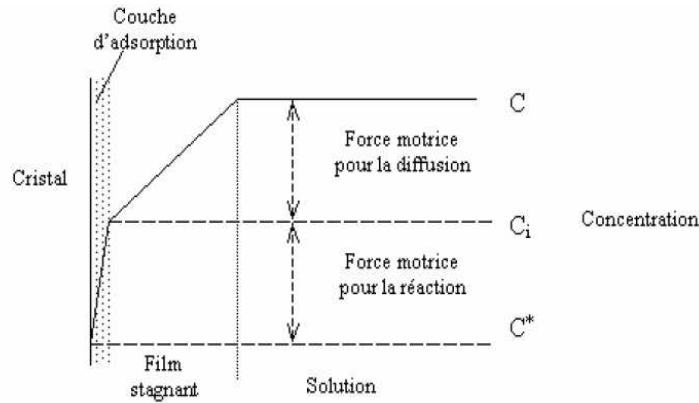


Figure 1.21. Evolution des concentrations dans le liquide et au voisinage du cristal

Croissance limitée par la diffusion

Dans un processus de cristallisation contrôlé par la diffusion, il est possible de prédire la vitesse de croissance en réalisant un bilan de matière. Le flux molaire F (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) dépend du gradient de la concentration, du coefficient de diffusion D et de la longueur du film de diffusion dx .

$$F = D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Eq I.89})$$

La vitesse de diffusion à travers une surface sphérique de rayon r est :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}$$

On peut aussi l'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dr}{dt} \frac{4\pi r^2}{v_m^H} = 4\pi r^2 D (C - C^*) \quad (\text{Eq I.90})$$

où v_m^H est le volume molaire de l'hydrate

La vitesse linéaire de croissance qui est une augmentation du rayon du cristal s'écrit :

$$G = \frac{dr}{dt} = K(C - C^*) \quad (\text{Eq I.91})$$

Croissance limitée par l'intégration

La vitesse de croissance est déterminée par la structure à l'interface cristal-solution. Lorsqu'une espèce entre en contact avec le cristal, la probabilité de rencontrer un site de

croissance dépend essentiellement de l'état de rugosité de la surface. La vitesse linéaire de croissance dans ce cas dépend alors de l'état de rugosité de la surface et de la sursaturation relative et peut s'écrire :

$$G = k_c (\sigma)^p$$

où p est un facteur représentant l'état de rugosité de la surface

Expression générale de la vitesse linéaire de croissance

Tous ces modèles conduisent à des cinétiques pouvant être exprimées en loi de puissance par rapport à la saturation :

(Eq I.96)

$$G = k_c (\sigma)^p$$

Les différentes valeurs de l'exposant p dépendant du régime limitant, du facteur entropique α et de la sursaturation. Les différentes valeurs de p sont les suivantes :

- $p = 1$ pour une **limitation diffusionnelle**, pour une **limitation par intégration** sur des faces rugueuses et sur des faces planes avec une forte sursaturation
- $p = 2$ pour une **limitation par intégration** sur des surfaces planes avec une faible sursaturation
- $p = 5/6$ pour une **limitation par intégration** sur des surfaces assez rugueuses avec les mécanismes monogermes et polygermes combinés.

4.3.2. Les modèles macroscopiques de croissance

Plusieurs modèles macroscopiques ont été développés pour représenter la cinétique de formation des hydrates de gaz. La plupart d'entre eux sont des modèles empiriques que nous ne détaillerons pas ici. On peut néanmoins citer :

Falabella (1975) qui a étudié la croissance d'hydrates à partir de la glace pour différents gaz (méthane, éthane, krypton, etc.) dans le domaine de température [90K -130K]. Ses résultats ont été exploités en utilisant une loi cinétique d'ordre 2.

Vysniauskas et Bishnoi (1982) ont réalisé des expériences sur des hydrates de méthane et d'éthane dans un réacteur agité semi-fermé. La vitesse de formation de l'hydrate est exprimée en fonction de la concentration des réactifs.

Dans ce qui suit, nous regarderons de plus près les modèles ayant des bases théoriques et qui tiennent en compte des mécanismes similaires à ceux du modèle que nous proposons en dernière partie du manuscrit.

Le modèle d'Englezos-Bishnoi

➤ Développement du modèle

Englezos et al. (1987) ont proposé un modèle cinétique pour représenter la consommation de gaz lors de cristallisation d'hydrates de méthane, d'éthane et de leur mélange pour des temps inférieurs à 200 min dans un réacteur fermé sous haute pression. Ils décomposent la formation des hydrates en trois étapes schématisées sur la figure I.21 :

- La diffusion du gaz depuis le ciel gazeux jusqu'au cœur du liquide appelé bulk.
- La diffusion du gaz dans le bulk à travers une couche limite autour des particules
- La réaction d'incorporation à l'interface du cristal

La vitesse de croissance par particule s'écrit en fonction de la force motrice qui est une différence de fugacités, de l'aire d'échange et de la constante de croissance:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p (f - f_{eq}) \quad (\text{Eq I.97})$$

K^* est la constante globale de vitesse, f la fugacité du gaz le long de l'interface gaz-liquide, f_{eq} la fugacité du gaz à l'équilibre et A_p la surface d'une particule.

La constante globale de croissance K^* est une constante combinée des processus de diffusion (k_d) et de réaction (k_r) d'ordre 1.

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (\text{Eq I.98})$$

Pour obtenir la vitesse globale pour toutes les particules, l'intégration de la vitesse de croissance d'une particule pour toutes les particules de toutes les tailles est faite.

$$R(t) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dn}{dt}\right)_p \varphi(r,t) dr = 4\pi M_2 (f - f_{eq}) \quad (\text{Eq I.99})$$

où $\varphi(r,t)$ est la fonction de distribution en taille des particules et M_2 le moment d'ordre 2 de cette fonction représentant la surface totale des particules.

Pour déterminer la fugacité du gaz dissous f qui est en réalité la fugacité dans le film interfacial gaz-liquide donc dépendant de la distance par rapport au ciel gazeux, un bilan matière est effectué en supposant un état quasi stationnaire dans le film (donc pas d'accumulation) :

$$D \frac{d^2 C}{dy^2} = 4\pi K^* M_2 (f - f_{eq}) \quad (\text{Eq I.100})$$

avec D le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide, C la concentration du gaz et dy une tranche d'épaisseur du film.

Les conditions limites pour l'intégration de cette équation sont :

$$\begin{aligned} f &= f_g \quad \text{à} \quad y = 0 && \text{avec } f_g \text{ la fugacité dans le ciel gazeux} \\ f &= f_{eq} \quad \text{à} \quad y = y_L && \text{avec } y_L \text{ l'épaisseur du film} \end{aligned}$$

L'évolution de la fugacité du gaz dissous le long de l'interface gaz-liquide s'écrit :

$$f = f_{eq} + \left\{ (f_g - f_{eq}) \sinh \left(H_a \left(1 - \frac{y}{y_L} \right) \right) + (f_b - f_{eq}) \sinh \left(H_a \frac{y}{y_L} \right) \right\} \left(\frac{1}{\sinh H_a} \right) \quad (\text{Eq I.101})$$

où H_a est le nombre de Hatta qui compare la vitesse de diffusion du gaz à travers le film gaz-liquide (solubilisation) et la vitesse de croissance des cristaux. Il est donné par l'expression suivante :

$$H_a = y_L \sqrt{\frac{4\pi K^* M_2}{DC_{w0} / H}} \quad (\text{Eq I.102})$$

C_{w0} est la concentration de l'eau, H la constante de Henry.

La vitesse de consommation de gaz depuis la phase gazeuse est exprimée en fonction du flux de transfert $(J)_{y=0}$ à l'interface gaz-liquide et de l'aire d'échange $A_{(g-l)}$.

$$\frac{dn}{dt} = (J)_{y=0} A_{(g-l)} \quad (\text{Eq I.103})$$

avec

$$(J)_{y=0} = -D \left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = -\frac{DC_{w0}}{H} \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=0} \quad (\text{Eq I.104})$$

La dérivée de f est calculée à partir de l'équation I.101. La vitesse de consommation devient :

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{DC_{w0} H_a A_{(g-l)}}{Hy_L} \right) \frac{((f_g - f_{eq}) \cosh H_a - (f_b - f_{eq}))}{\sinh H_a} \quad (\text{Eq I.105})$$

Cette équation est la première d'un système de cinq équations différentielles. Les équations différentielles supplémentaires permettent de déterminer la fugacité du gaz dans le bulk f_b et le moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules M_2 .

La fugacité du gaz dans le bulk est calculée en faisant un bilan matière dans le bulk. On aboutit à la seconde équation différentielle du modèle :

$$\frac{df_b}{dt} = \frac{DH_a a}{y_L \sinh H_a} \{ (f_g - f_{eq}) - (f_b - f_{eq}) \cosh H_a \} - \frac{4\pi K^* M_2 H (f_b - f_{eq})}{C_{w0}} \quad (\text{Eq I.106})$$

Pour accéder au moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules, les auteurs utilisent la méthode des moments en ne tenant en compte que la germination secondaire comme source de cristaux. La vitesse de germination secondaire est considérée proportionnelle au moment d'ordre 2. Les trois équations différentielles résultant de la méthode des moments sont les suivantes.

$$\frac{dM_0}{dt} = \alpha_2 M_2$$

$$\frac{dM_1}{dt} = GM_0 \quad (\text{Eqs I.107})$$

$$\frac{dM_2}{dt} = 2GM_1$$

- avec M_0 le moment d'ordre 0 (nombre total de particules par unité de volume)
 α_2 constante de nucléation secondaire
 M_1 le moment d'ordre 1 (rayon total des particules)
 G la vitesse linéaire de croissance

La vitesse linéaire moyenne de croissance des particules peut être exprimée de la façon suivante :

$$G_{avg} = \frac{1}{L} \left[\int_0^{y_L} \left(\frac{dr}{dt} \right) dy + \left(\frac{dr}{dt} \right)_b (L - y_L) \right] \quad (\text{Eq I.108})$$

L étant la hauteur totale du liquide (interface gaz-liquide + bulk)

La variation du rayon des particules est donnée par l'expression :

$$\frac{dr}{dt} = K^* v_m^H (f - f_{eq}) \quad (\text{Eq I.109})$$

On aboutit finalement à la vitesse linéaire moyenne :

$$G_{avg} = \left(\frac{K^* v_m^H}{L} \right) \left(y_L \frac{(f_g + f_b - 2f_{eq}) (\cosh H_a)}{H_a \sinh H_a} + (L - y_L) (f_b - f_{eq}) \right) \quad (\text{Eq I.110})$$

➤ Détermination des paramètres et conditions initiales

Les coefficients de diffusion des composés gaz dans l'eau sont déterminés à l'aide de la corrélation de Wilke et Chang avec les paramètres de Hayduk et Laudie (1974) pour le méthane et l'éthane. Les constantes de Henry H et $k_1 a$ sont obtenues à partir des expériences de solubilité. L'aire interfaciale par unité de volume a est déterminée expérimentalement à l'aide d'une méthode physique.

L'épaisseur du film interfacial gaz-liquide est calculée à partir de l'équation :

$$y_L = \frac{Da}{k_1 a} \quad (\text{Eq I.111})$$

La seule inconnue dans le modèle reste K^* . Cette constante est déterminée par régression des données expérimentales en minimisant l'écart de consommation de gaz entre le modèle et les expériences.

Pour résoudre le système d'équations différentielles du modèle, les valeurs initiales de la fugacité du gaz dans le bulk f_b , du rayon des particules r^* , des moments de la distribution en taille des particules doivent être déterminées. Il faut préciser que l'instant initial du modèle est le point de turbidité (apparition des premières particules).

Les auteurs supposent qu'à cet instant initial, tout le gaz dissout dans le liquide est consommé par la germination primaire jusqu'à la valeur d'équilibre :

$$f_b^0 = f_{eq}$$

$$\mu_0^0 = \frac{N_p}{V_L} = \frac{3v_m^H (n_{ib} - n_{eq})}{4V_L r^{*3}} \quad (\text{Eqs I.112})$$

$$\mu_1^0 = 2r^* \mu_0^0$$

$$\mu_2^0 = 4r^{*2} \mu_0^0$$

où n_{ib} est la quantité de gaz dissous avant la nucléation, n_{eq} la quantité de gaz que l'on peut dissoudre dans le liquide à la température expérimentale et à la pression d'équilibre triphasique H-L_w-V, N_p le nombre initial de particules et V_L le volume de liquide.

Le rayon initial des particules est lui déterminé à partir de la différence d'enthalpie libre comme nous l'avons vu plus haut.

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (\text{Eq I.113})$$

avec

$$\Delta G = \left(\frac{RT_{\text{exp}}}{v_m^H} \right) \left(\ln \frac{f_b}{f_{eq}} + \frac{n_w v_m^w (P_{\text{exp}} - P_{eq})}{RT_{\text{exp}}} \right) \quad (\text{Eq I.114})$$

La fugacité f_b dans cette expression est la fugacité dans le bulk juste avant la nucléation, n_w est le nombre d'hydratation et l'expression de ΔG est celle proposée par Christiansen et Sloan (1994).

➤ Discussions du modèle

Les auteurs ont observé une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux de consommation de gaz et le modèle pour des expériences de formation d'hydrate de CH₄ et de C₂H₆ aux premiers instants de la cristallisation. Le modèle établi possède un seul paramètre ajustable K^* résultant de l'hypothèse d'une limitation par les étapes de diffusion autour des particules et de la réaction d'intégration.

L'influence de la vitesse d'agitation sur le paramètre ajustable K^* a été étudiée. Les auteurs ont remarqué qu'à fortes vitesses d'agitation (> 400 rpm), K^* reste pratiquement constant, l'étape d'intégration (ou réaction) est alors limitante. A faibles vitesses d'agitation (< 400 rpm), K^* décroît avec la vitesse d'agitation. La conclusion tirée est que dans cette zone

d'agitation, l'étape de diffusion dans couche autour des particules est limitante puisque le flux de diffusion dépend de la vitesse d'agitation.

Skovborg et Rasmussen (1994) ont fourni une analyse détaillée du modèle d'Englezos-Bishnoi (1987). Ils en soulignent quelques limites :

- Le modèle représente très bien les vitesses de consommation aux temps inférieurs à 40 min. Aux temps supérieurs, le modèle prédit une vitesse de consommation croissante contrairement aux résultats expérimentaux qui montrent une diminution de la vitesse de consommation (figure I.22). La vitesse de consommation donnée par le modèle étant proportionnelle à la surface des particules, elle ne peut qu'augmenter au cours du temps. Le comportement expérimental pousse à dire que la vitesse de consommation ne peut pas être liée de façon très directe à la surface des particules.
- L'influence de la valeur de K^* sur l'allure de la courbe de consommation a été étudiée. Skovborg et Rasmussen montrent que pour des valeurs élevées ($0,65 \cdot 10^{-5}$ mol/m²/s) ou faibles ($0,65 \cdot 10^{-9}$ mol/m²/s) de K^* , la vitesse de consommation augmente au cours du temps. Pour des valeurs modérées ($0,65 \cdot 10^{-7}$ mol/m²/s), ils arrivent à obtenir une consommation constante. La conclusion de cette étude est que si le modèle est physiquement correct et que tous les autres paramètres sont bien déterminés, alors Englezos et Bishnoi surestiment la valeur de K^* . Cependant pour des valeurs modérées de K^* , le modèle ne représente plus les données expérimentales. Ceci peut être dû à une mauvaise estimation des paramètres de la diffusion du gaz à travers le film interfacial gaz-liquide que sont le coefficient de diffusion D et l'épaisseur du film y_L . Rappelons que ces données sont déterminées à partir des expériences de solubilité du gaz dans l'eau en l'absence d'hydrates et il est possible que la présence d'hydrates modifie ces paramètres.
- Englezos et *al.* proposent une valeur de 10^{-3} pour la constante de germination secondaire α_2 , ce qui veut dire qu'il n'y a pratiquement pas de nucléation secondaire. Le nombre de cristaux est alors constant et la taille des cristaux est sensiblement constante. En d'autres termes, la valeur de α_2 revient à dire que le bilan de population peut être enlevé du modèle et remplacé par une relation plus simple entre la surface totale des particules et la quantité de gaz consommé.
- Enfin, Skovborg et Rasmussen soulignent l'importance du nombre initial de particules dans le comportement du modèle. Ils précisent que le modèle est inadéquat pour les cas où la germination est instantanée, c'est-à-dire dans le cas où la concentration dans le bulk n'atteint pas la saturation et que la germination se passe à l'interface gaz-liquide qui elle est sursaturée.

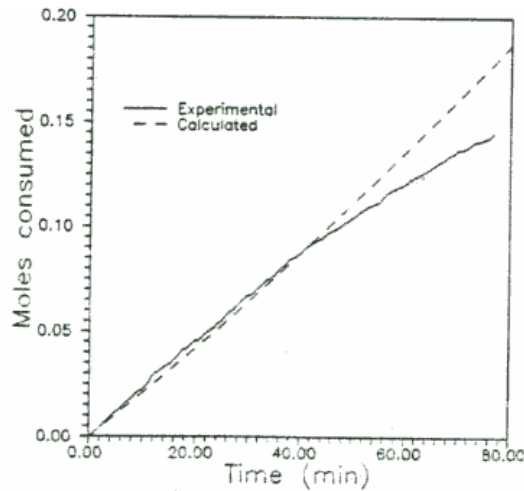


Figure I.22. Comparaison Modèle-expérience- Formation hydrates méthane à 6,6MPa, 274K et 400 rpm, modèle de Bishnoi

Modifications de Clarke et Bishnoi

Clarke et Bishnoi (2004) ont apporté une donnée supplémentaire au modèle d'Englezos-Bishnoi. Les auteurs ont étudié la cinétique de formation des hydrates de CO_2 dans un réacteur semi-ouvert disposant d'une sonde FBRM pour accéder à la distribution en taille de particules. Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur agité semi-fermé baignant dans du glycol utilisé comme système réfrigérant. Le réacteur est connecté à des bouteilles de gaz permettant de maintenir une pression constante tout au long de la cristallisation. La température et la pression sont mesurées respectivement grâce à des capteurs. Une sonde FBRM est placée dans le réacteur à un angle de 15° par rapport à la verticale (figure I.23). Le réacteur est initialement chargé de 255 ml d'eau pure et la température préalablement réglée à la valeur désirée. Le gaz est ensuite introduit dans le réacteur. Quand la température est stable, l'agitation est démarrée et le système évolue en autorégulation. La sonde lit la distribution en longueurs de cordes toutes les 10 secondes. L'expérience est stoppée 20 min après le début de la formation des hydrates ou quand les particules commencent à s'agglomérer. L'agglomération des particules se caractérise par une diminution soudaine du nombre de particules dans la solution.

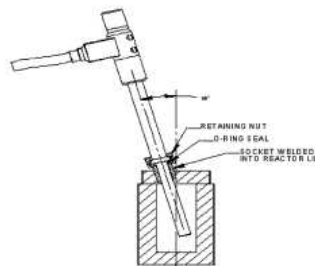


Figure I.23. Position de la sonde FBRM pour la détermination de la taille des particules

Ces expériences permettent d'accéder au moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules et par conséquent de s'affranchir de la résolution des 3 équations différentielles de la méthode des moments. Le modèle d'Englezos et Bishnoi revient alors à la résolution de 2

équations (Equations I.105 et I.106). Cependant la constante de vitesse K^* reste toujours une inconnue au problème. Clarke et Bishnoi proposent de la déterminer en minimisant l'écart entre les données expérimentales avec la distribution en taille des particules et les résultats du modèle. Pour cela, il a fallu déterminer les données de solubilité et la constante de vitesse solubilisation du CO_2 dans leur réacteur. Le protocole expérimental ainsi que les résultats des expériences de solubilisation ne sont pas détaillés ici. Le lecteur se réfère directement à l'article initial.

Les résultats de l'optimisation montrent une constante de vitesse dépendant de la vitesse d'agitation telle que le montre la figure I.24.

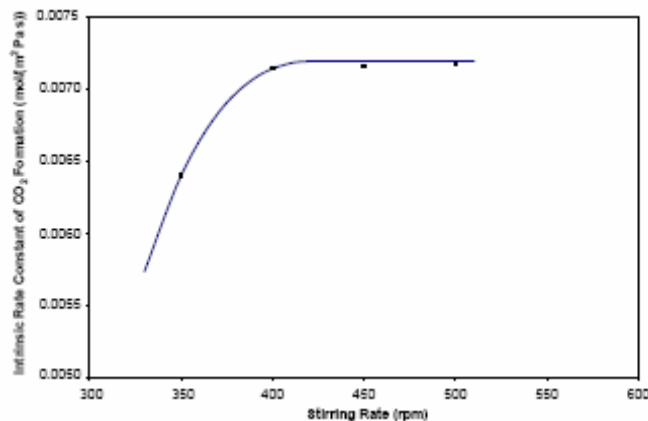


Figure I.24. Variations de K^* en fonction de la vitesse d'agitation

La constante de vitesse dépend également à vitesse d'agitation constante de la température expérimentale. La constante de vitesse varie entre 6,423 et 3,214 $\text{mol/m}^2 \text{ MPa s}$ avec une valeur minimum à la température de 277,15 K qui est la température à laquelle la densité de l'eau est minimale.

Il faut noter que cette détermination expérimentale de la constante de vitesse ne permet en aucun cas de valider théoriquement les hypothèses de limitation par diffusion et réaction. Elle permet de caler le modèle sur des données expérimentales. En plus les constantes de vitesses déterminées ici ne sont pas utilisables sur d'autres données expérimentales car le réacteur et les conditions hydrodynamiques n'étant pas les mêmes. La constante de vitesse de solubilisation (k_1a) utilisée ici sera certainement différente dans un autre réacteur. On notera enfin que les auteurs utilisent une distribution en longueurs de cordes (obtenues par leur granulométrie FBRM) comme s'il s'agissait d'une distribution en taille de particules.

Le modèle de Skovborg et Rasmussen

➤ Développement du modèle

A partir de cette analyse du modèle d'Englezos et *al.*, Skovborg et Rasmussen (1994) attribuent la diminution expérimentale de la vitesse de consommation au transport du gaz

depuis le ciel gazeux jusqu'au bulk. Cette vitesse de solvation diminue au cours du temps car quelques particules d'hydrates flottent et couvrent une partie de l'interface.

Les auteurs proposent donc une consommation strictement limitée par la vitesse de solvation :

$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{(g-l)} C_{w0} (y_{int} - y_b) \quad (\text{Eq I.115})$$

où y_{int} est la fraction molaire du gaz dans le liquide à l'interface gaz-liquide en équilibre avec la phase gaz à P et T , y_b la fraction molaire du gaz dans le bulk en équilibre avec la phase hydrate à P et T .

Le modèle est facilement extensible au mélange de gaz avec l'hypothèse que le transport d'un gaz est indépendant de la présence des autres gaz.

➤ Discussions du modèle

(Eq I.116)

Si l'aire de l'interface gaz-liquide déterminée par Englezos et *al.* est utilisée, le seul paramètre ajustable du modèle est la constante de transfert gaz-liquide k_L . Skovborg et Rasmussen ont utilisé les données expérimentales d'Englezos et *al.* pour ajuster la valeur de k_L en minimisant l'écart entre les données expérimentales et les résultats du modèle. Ils trouvent des valeurs de $4,0476 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $5,457 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ respectivement pour CH_4 et C_2H_6 .

Les résultats du modèle montrent une bonne concordance avec les résultats expérimentaux pour des temps relativement longs (figure I.25). Les déviations sont de l'ordre de 22%, 16% et 30% respectivement pour CH_4 , C_2H_6 et pour le mélange des deux. Ces déviations sont acceptables vue la précision des erreurs expérimentales de l'ordre de 10-20%.

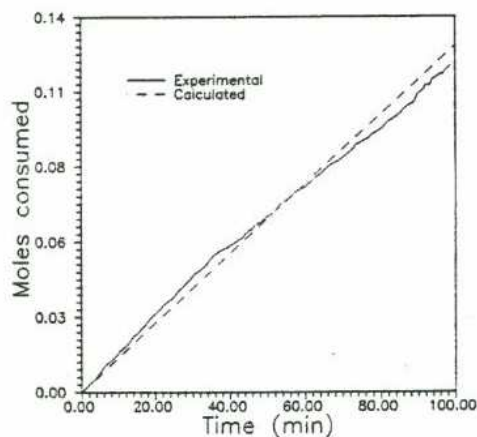


Figure I.25. Comparaison Modèle-expérience- Formation hydrates méthane à 6,39MPa, 276,05K et 400 rpm, Modèle de Skovborg-Rasmussen

Les limites du modèle à souligner sont :

- Son adaptabilité sur des systèmes avec des gaz fortement solubles dans l'eau comme le CO₂. L'hypothèse de limitation par le transfert gaz-liquide sera-telle applicable ?
- Les valeurs de la constante k_L sont-elles utilisables sur des données expérimentales provenant d'un autre appareillage ? En effet la surface d'échange ne peut rester constante quel que soit l'appareillage.
- La force motrice ($y_{int}^i - y_b^i$) joue un rôle très important dans les résultats du modèle. Toute erreur sur la force motrice aura ainsi des impacts importants dans les calculs quand cette force motrice est faible.
- Sloan (1998) décrit le modèle comme étant un ajustement de données et non un modèle théoriquement développé. Ceci est illustré par le fait que Skovborg et Rasmussen utilisent le même coefficient de transfert pour modéliser la cinétique de formation d'hydrates à partir d'un fluide réel (mélange de CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀)

Malgré ces limites, le modèle de Skovborg et Rasmussen reste le meilleur modèle disponible pour représenter la cinétique de formation des hydrates d'hydrocarbures surtout pour des temps suffisamment longs. Il faut préciser qu'aucune extrapolation du modèle sur des gaz non encore testés ne peut être faite sans risque d'erreurs relativement importantes.

Le modèle de Herri et al.

Nous ne détaillerons pas ici le modèle de Herri et al. (1999) car il constitue la base du modèle final proposé. Il sera développé dans la partie consacrée à la modélisation de nos résultats expérimentaux. Voici quelques détails sur ce modèle pour le lecteur ne désirant pas rentrer dans les détails.

Le modèle tient compte de l'absorption du gaz, des germinations primaire et secondaire, de la croissance et de l'agglomération. Le modèle est basé sur la description des phénomènes suivants :

- Le transfert du gaz de la phase gaz à la phase liquide, basé sur la théorie du double film.
- Un bilan de matière sur le gaz dissous et un bilan de population sur les cristaux d'hydrate formés.
- La théorie de la cristallisation pour décrire la germination, la croissance et l'agglomération.

Le modèle proposé par Herri est plus complet car il incorpore tous les phénomènes physiques. Le bilan de population proposé est plus réaliste car s'appuyant sur des données

expérimentales sur la taille et le nombre de particules. Concernant le méthane, le modèle de Herri et *al.* rejoint l'analyse de Skovborg sur une limitation par transfert gaz-liquide lors de la cristallisation d'hydrate de méthane.

Conclusions sur les modèles macroscopiques

Nous avons vu que les modèles d'Englezos-Bishnoi et de Skovborg et Rasmussen partent sur des hypothèses de limitation soit par la diffusion autour des particules d'hydrates et l'intégration, soit par la solubilisation du gaz. Ils n'ont été testés que sur des hydrocarbures (CH_4 et C_2H_6). Le modèle de Herri bien que plus général n'a été aussi testé que sur le méthane. A l'heure actuelle, il n'y a pas de modèle cinétique général applicable aussi bien pour le CH_4 que pour le CO_2 et pour leur mélange car on peut bien imaginer des phénomènes de limitation différents pour les deux gaz.

Dans la partie expérimentale de notre travail, nous étudierons la cinétique de formation d'hydrates de CH_4 , de CO_2 et de leur mélange. Nous déterminerons les vitesses relatives de consommation de ces deux gaz.

Nous testerons les modèles d'Englezos et Bishnoi ainsi que celui de Skovborg et Rasmussen sur nos données expérimentales. En dernier point nous proposerons un modèle cinétique capable de représenter les hydrates purs de CH_4 et de CO_2 ainsi que leur mélange.

II. MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre comme son titre l'indique a pour objectif de décrire les différents éléments et méthodes sur lesquels le travail expérimental a été développé. Nous le divisons en quatre parties. Dans la première partie une présentation des éléments physico-chimiques est faite. Elle est suivie de la description du dispositif expérimental permettant de faire les mesures thermodynamiques et cinétiques. Dans la troisième partie, nous expliquons les protocoles expérimentaux et enfin les méthodes d'analyse ou de caractérisation des différentes phases présentes dans nos systèmes d'étude.

SOMMAIRE CHAPITRE II – MATÉRIELS ET MÉTHODES

1. Les éléments physico-chimiques.....	<i>i</i>
1.1 L'eau.....	77
1.2 Le dioxyde de carbone (CO ₂).....	77
1.3 Le méthane (CH ₄).....	77
1.4 L'hélium.....	77
1.5 Le TétraButyl Ammonium Bromide (TBAB).....	78
1.6 Le lithium (LiNO ₃).....	78
2. Dispositif expérimental.....	79
3. Protocoles opératoires.....	84
3.1 Calibrage du chromatographe gaz.....	84
3.2 Etalonnage du chromatographe gaz.....	86
3.3 Chromatographie liquide - Détermination de la concentration en lithium.....	90
3.4 Etalonnage du réfractomètre.....	91
3.5 Thermodynamique des corps purs-Vérification de la non présence du Lithium dans la structure des hydrates.....	92
3.5.1 Hydrates de TBAB.....	93
3.5.2 Hydrates de gaz purs (CO ₂ et CH ₄).....	94
3.6 Thermodynamique des hydrates mixtes CO ₂ -CH ₄	94
3.7 Thermodynamique des hydrates TBAB-Gaz.....	96
3.8 Aspects cinétiques.....	98
3.8.1 Vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau.....	98
3.8.2 Solubilité et vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB.....	99
3.8.3 Vitesses de Cristallisations.....	101

1. Les éléments physico-chimiques

1.1 L'eau

L'eau utilisée dans nos 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%.

1.2 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 49.5 bars à la température de 15°C. Le CO₂ est pratiquement pur à part les quelques traces d'autres composés. La composition exacte est fournie dans le tableau II.1.

1.3 Le méthane (CH₄)

Le CH₄ est également fourni par la société Air Liquide sous forme de bouteille B50 de 11m³. La pression est alors de 175 bars à la température de 15°C. Nous notons la présence de quelques traces d'hydrocarbures et d'autres composés comme le montre le tableau II.1.

1.4 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 9m³. La pression de la bouteille est de 200 bars à 15°C. Il est pratiquement pur comme le montre le tableau II.1.

Impuretés	Bouteille CO ₂	Bouteille CH ₄	Bouteille He
C ₂ H ₆	-	< 200 ppm	-
C _n H _m (n>2)	< 2 ppm	< 50 ppm	0.1 ppm
H ₂ O	< 3 ppm	< 5 ppm	0.5 ppm
O ₂	< 2 ppm	< 10 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

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

1.5 Le TétraButyl Ammonium Bromide (TBAB)

Le TBAB est fourni par la société Alfa Aesar sous forme de poudre en flacon de 500g. Le produit est pur à 98% massique. La figure II.1 tirée des fiches de sécurité donne quelques propriétés du TBAB. Dans notre étude il serait intéressant aussi d'avoir une idée sur la masse volumique des solutions de TBAB. Les expériences de Darbouret (2005) permettent de conduire à des masses volumiques comprises entre 1040 kg.m^{-3} et 1000 kg.m^{-3} dans la zone de non stabilité des hydrates (zone exclusivement liquide). Il faut noter que cette masse volumique augmente naturellement quand la concentration en TBAB dans le liquide augmente et aussi quand la température diminue.

1.6 Le lithium (LiNO_3)

Le lithium est utilisé ici en tant que traceur liquide. Certains cations comme le Na^+ ne rentrent pas dans la structure des hydrates, ils permettent de suivre le volume d'eau ayant participé à la formation des hydrates. Dans notre étude nous testons le lithium comme traceur liquide. Le lithium est fourni sous forme liquide dans des flacons de 100 ml. La concentration en lithium dans le flacon est de l'ordre de $997 \pm 5 \text{ mg/l}$. Le lithium étant donc présent dans nos solutions en très faible quantité (de l'ordre d'une dizaine de ppm), les propriétés physiques des mélanges ne peuvent pas être affectées de façon très significative par la présence de ce produit.

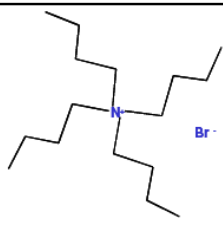


	Formule brute :	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$
Description de la molécule	Formule semi-développée :	
	Groupe :	Ammonium quaternaire
Description macroscopique	TBAB Solide :	Cristaux blancs
	TBAB en solution aqueuse :	Solution translucide légèrement jaune
Sécurité :		Substance nocive R20/21/22
		Irritant pour la peau R36/37/38
		Hygroscopique
Propriétés physiques	Masse molaire :	$322,37 \text{ g.mol}^{-1}$
	Solubilité dans l'eau :	60% à 20°C
	Point de fusion du solide :	$102\text{-}104^\circ\text{C}$

Figure II.1 Propriétés du TBAB

2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental schématisé par la figure II.2 est constitué de :

- ✓ Le réacteur est une cuve cylindrique en verre de 108 mm de diamètre et de 175 mm de hauteur. La cuve est remplie dans nos expériences d'un volume liquide de 800 ml qui correspond à une hauteur de liquide de 87 mm. La cuve est enfermée dans un autoclave muni de hublots de visibilité. Les hublots nous permettent de vérifier la formation ou la dissociation des hydrates mais aussi de voir le comportement par rapport à la phase liquide c'est-à-dire s'ils flottent ou coulent dans le milieu. Ceci est très important car il nous permet de déterminer la façon de prélever le liquide dans le système liquide/gaz/hydrate.

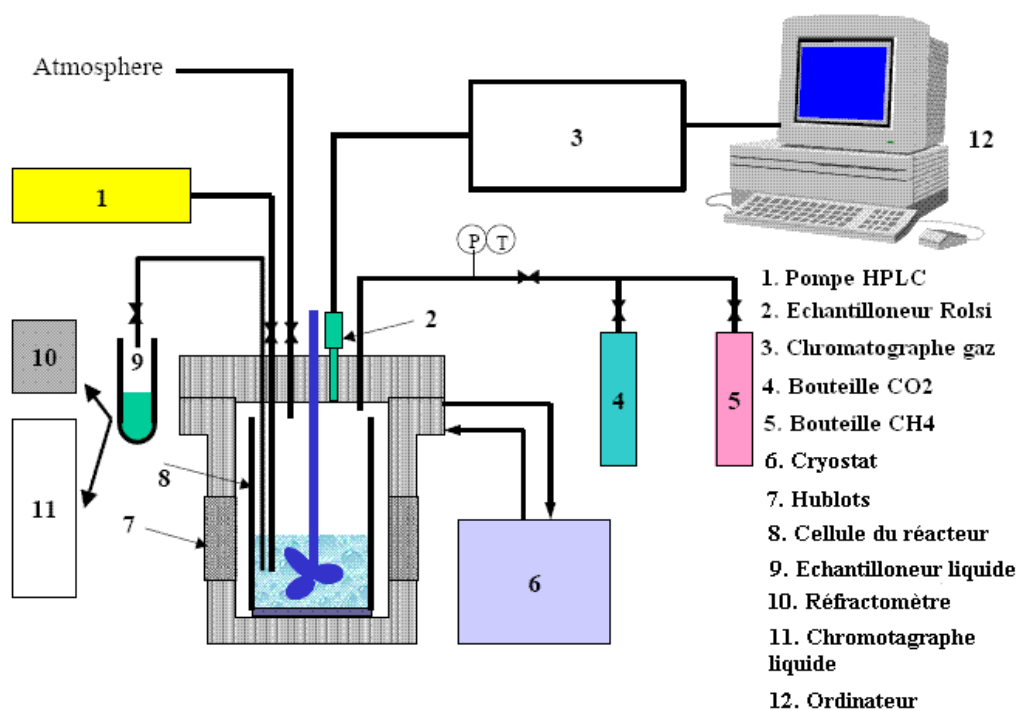


Figure II.2. Schéma du dispositif expérimental

- ✓ L'autoclave est refroidi ou réchauffé grâce à un cryostat (LAUDA RLM 6 S) avec une précision de 0.02 K. Le mélange réfrigérant constitué d'un mélange Eau et Ethanol à 96% vol circule sur une double paroi pour assurer les échanges thermiques avec l'autoclave. Les pertes thermiques et les échanges avec l'extérieur font qu'en pratique, il existe un écart d'environ 1 à 2° C entre la température de consigne du cryostat la température du réacteur.

2. Dispositif expérimental

- ✓ L'agitateur est une tige plongeante munie de deux pales de 71,4 mm de diamètre et 10,2 mm de hauteur. Il est positionné à une distance d'environ 25 mm du fond du réacteur. La tige de l'agitateur est entraînée magnétiquement avec une vitesse de rotation pouvant aller jusqu'à 800 tr/min. La mesure de la vitesse d'agitation se fait à l'aide d'un tachymètre optique portatif (Lutron DT-2236) qui lit directement la vitesse de rotation de l'arbre en tr/min.

- ✓ La pompe haute pression PU-1587 de la société JASCO permet d'injecter le liquide dans le réacteur sous pression. Le débit de la pompe peut aller jusqu'à 15 ml/min. Le fait d'injecter le liquide après le gaz permet d'avoir la quantité exacte de gaz dans le réacteur. En effet en injectant le gaz après le liquide, une partie du gaz se solubilise même quand l'agitation est arrêtée, la pression du réacteur ne permet d'obtenir dans ce cas la quantité de gaz introduite. Des erreurs peuvent subvenir quand le gaz est fortement soluble dans l'eau, par exemple le CO₂. Cette procédure consistant à introduire le gaz en premier est donc utilisée lorsqu'une précision très importante est nécessaire. Dans nos expériences, nous avons choisi de négliger ce gaz dissous compte tenu de la précision des capteurs de pression. Nous introduisons donc le gaz en premier.

- ✓ Le capteur de température est une sonde Pt100 plongeant dans le milieu réactionnel. Elle est reliée à un boîtier WEST (8010) qui convertit le signal de tension en donnée de température exprimée en degré Celsius. La pression est elle aussi mesurée grâce à un capteur de pression dans la gamme 0-10 MPa. Le capteur de pression est également relié à un boîtier WEST (8010). La précision du capteur est estimée à 0,4% sur toute la gamme de pression. Ces deux systèmes d'acquisition sont reliés à un ordinateur permettant de suivre ces grandeurs au cours du temps grâce à un programme sous Labview.

- ✓ Un système d'échantillonnage de la phase gaz appelé ROLSI (Rapid On-line Sampler-Injector) fabriqué par l'Ecole des Mines de Paris (Laboratoire CEP/TEP) est fixé sur le dessus de l'autoclave. Il est constitué d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur débouchant sur un côté dans le ciel gazeux du réacteur et de l'autre côté dans une chambre traversée par le gaz vecteur du chromatographe. Le Rolsi est actionné par un électroaimant. Le système est donc normalement fermé et l'ouverture pour le prélèvement n'est possible que par l'apport d'énergie électrique. Un boîtier permet de régler le temps d'ouverture et ainsi contrôler la quantité de l'échantillon prélevée. Cette quantité dépend naturellement des conditions de température et de pression mais le volume est de l'ordre de 1 à 5 µl, ce qui est négligeable comparé au volume libre du gaz qui est environ 1L. Un système de chauffage incorporé dans le corps du Rolsi permet d'éviter la condensation des gaz. Ce système d'échantillonnage couplé à un chromatographe constitue un système d'analyse complet in-situ de la phase gaz.

2. Dispositif expérimental

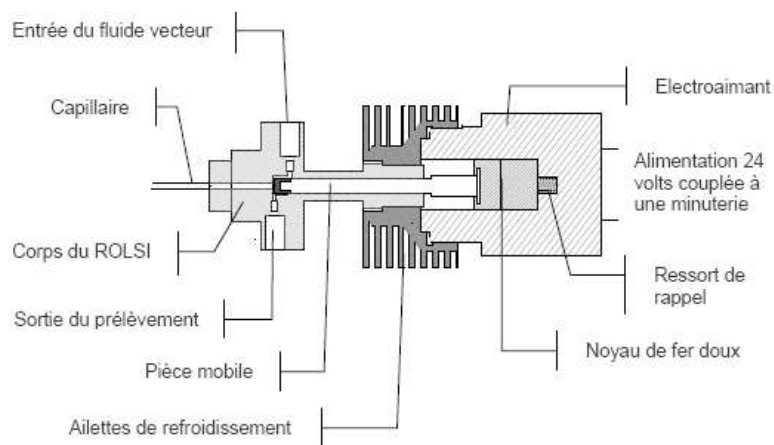


Figure II.3. Schéma de l'échantillonneur gaz (ROLSI)

- ✓ La phase gazeuse est analysée par un chromatographe de la société Varian (modèle 3800 GC) équipé d'un détecteur TCD. L'analyse chromatographique est basée sur le principe d'affinité d'un soluté entre une phase mobile (gaz vecteur) 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 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 le plus régulier 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 des données est relié au système chromatographique pour l'intégration de pics obtenus.

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-Molsieue 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 et d'autres solvants. La colonne

2. Dispositif expérimental

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 tels que H_2 , N_2 , Néon, Ar, Krypton, O_2 , CH_4 , CO. Le méthane est comme nous pouvons le constater retenu dans les deux colonnes. Il peut donc servir à déterminer le taux de partage de l'échantillon entre les deux colonnes. Un schéma illustratif du système chromatographique est proposé sur la figure II.4. Notons que dans notre cas, l'injecteur correspond à la sortie du Rolsi (voir figure II.3).

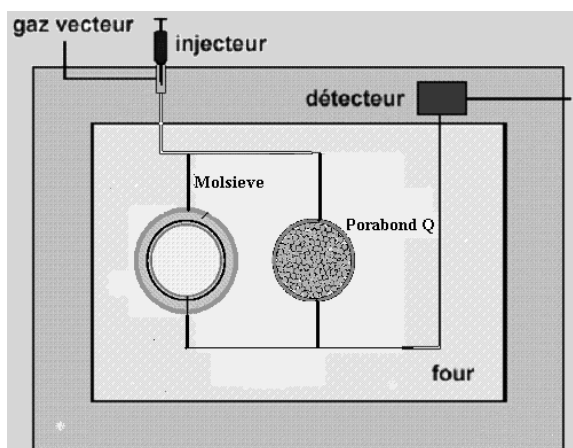


Figure II.4. Principe du chromatographe double colonne

- ✓ 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. S'ils sont plus légers que le liquide, 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, c'est à dire pratiquement au même niveau que les pales de l'agitateur. Nous avons remarqué que les hydrates de gaz tels que le CO_2 et le CH_4 ou les hydrates formés à partir du mélange de ces deux gaz flottent. Dans le cas des hydrates de TBAB ou des hydrates mixtes (TBAB+gaz), nous avons pu voir grâce aux hublots de visibilité que les hydrates coulent. Le tube est alors placé vers le haut du réacteur à une position ne permettant pas de prélever des cristaux. Une distance d'environ 120 mm par rapport au fond de la cuve semble adéquate pour cela. La perte de pression pendant l'ouverture de la vanne est 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 gaz.
- ✓ 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

2. Dispositif expérimental

sont fixés des groupements anioniques (sulfonâtes). La phase mobile ou éluant est de 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 grâce à un ordinateur.

- ✓ Le réfractomètre de la société CARL ZEISS permet de suivre l'évolution de concentration de TBAB dans le liquide. Les mesures sont faites à la température ambiante.

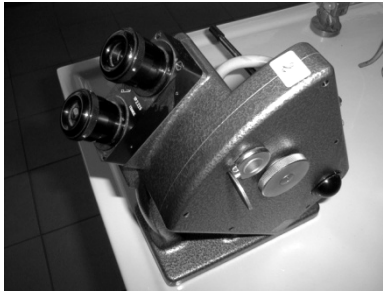


Figure II.5. Photographie du réfractomètre

3. Protocoles opératoires

3.1 Calibrage du chromatographe gaz

Les conditions opératoires du chromatographe ont été optimisées pour avoir des temps d'analyse courts et de bonnes résolutions des pics. Pour cela nous avons principalement ajusté la température du four et le débit de gaz vecteur. Il faut rappeler que ces deux grandeurs jouent un grand rôle sur le temps de rétention des composés dans la colonne. Une température du four et un débit de vecteur plus importants tendent à réduire le temps de rétention mais en contrepartie une séparation moins nette de certains composés. Un compromis est alors à trouver. Les conditions initiales de l'appareil correspondant à une température de four de 40°C et un débit de gaz vecteur de 2,7 ml/min permettaient d'éluer le CO₂ au bout de 22 min. Ce temps de rétention étant très important pour prétendre suivre la cinétique de cristallisation, nous avons augmenté la température du four à 50°C et le débit de gaz vecteur à 15 ml/min. Avec ces nouvelles conditions consignées dans le tableau II.2, il nous est possible d'analyser un mélange CO₂-CH₄ en moins de 5 minutes avec des pics bien distincts. La qualité de la séparation n'étant pas affectée.

Température Injecteur, °C	200
Température Détecteur, °C	220
Température Filament, °C	270
Température four, °C	50
Gaz Vecteur	Hélium
Pression gaz vecteur, psi	14
Débit gaz vecteur, ml/min	15

Tableau II.2. Conditions opératoires du chromatogramme

Nous avons choisi dans tous nos analyses de vérifier la reproductibilité des résultats en injectant le même échantillon deux fois avec un intervalle de 2 min séparant la première et la seconde injection.

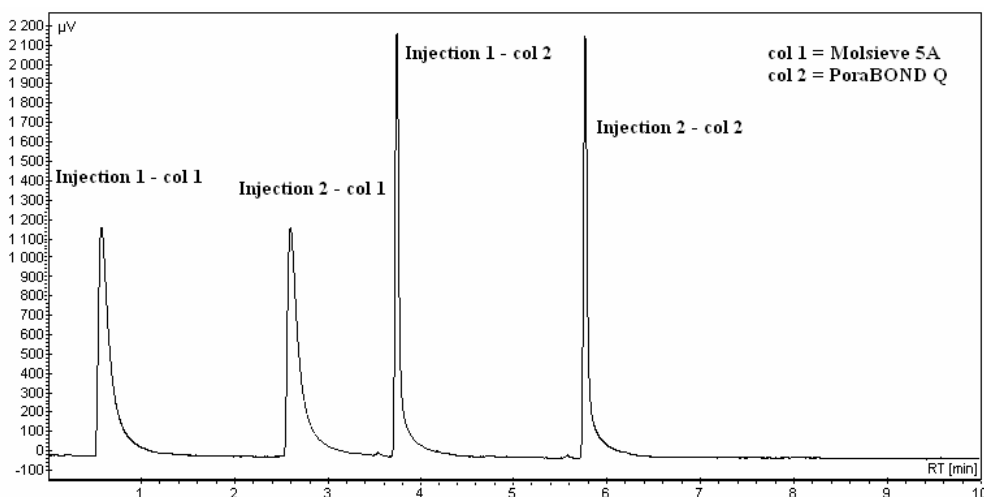


Figure II.6. Chromatogramme d'un échantillon de CH_4 analysé deux fois

Le CH_4 est retenu par les deux colonnes du chromatographe d'où l'existence de deux pics pour chaque échantillon analysé. La figure II.6 montre un chromatogramme d'un échantillon de méthane analysé deux fois. On peut y voir que le méthane sort de la colonne capillaire Molsieve 5A au bout de 0,6 min et au bout de 3,7 min de la colonne remplie PoraBOND Q. Sur le chromatogramme on voit deux autres pics à des temps de rétention de (0,6 + 2) min et de (3,7 + 2) min correspondants à la seconde injection du même échantillon.

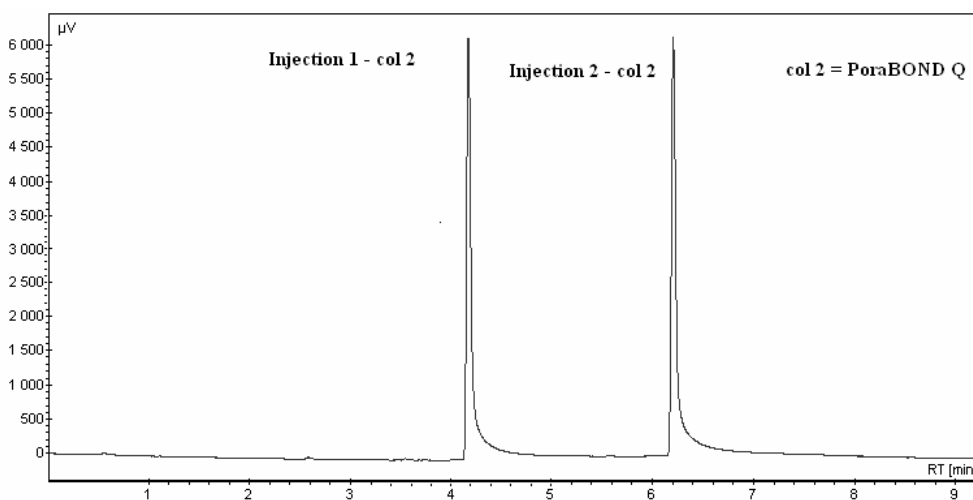


Figure II.7. Chromatogramme d'un échantillon de CO_2 analysé deux fois

Le CO_2 par contre n'est retenu que dans la colonne remplie PoraBOND Q au bout de 4,1 min, d'où la présence de deux pics sur la figure II.7. Le second correspondant à un temps de rétention de (4,1 + 2) min est celui de la seconde analyse.

La figure II.8 montre le chromatogramme d'un mélange CO_2 - CH_4 avec toujours le même protocole consistant à injecter l'échantillon deux fois avec un intervalle de 2 min. On peut y observer six pics dont quatre pour le méthane et deux pour le dioxyde de carbone. La résolution des pics est très bonne témoignant de la bonne séparation de ces deux composés.

Les pics sont très nets et distincts. On peut aussi tirer la conclusion d'une bonne reproductibilité des résultats aussi bien pour les corps purs que pour le mélange.

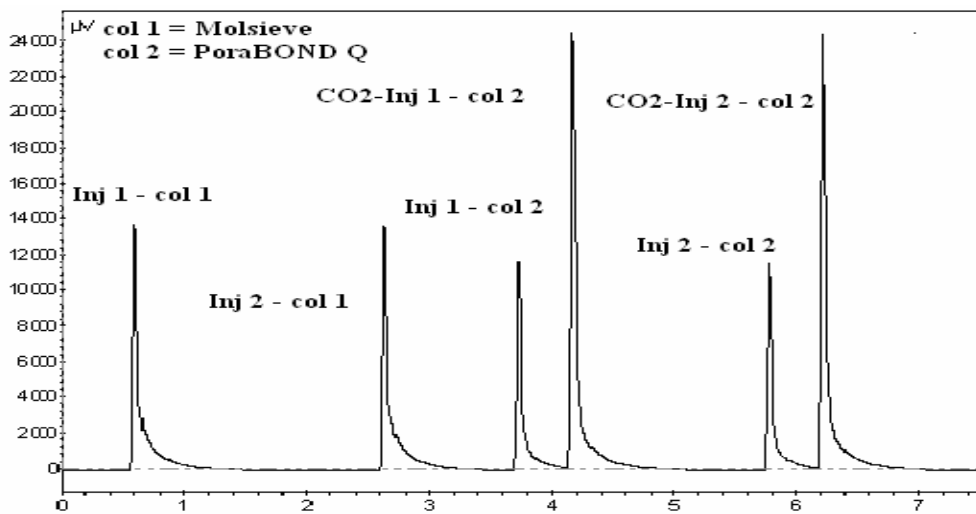


Figure II.8. Chromatogramme d'un échantillon du mélange CO_2 - CH_4 analysé deux fois

3.2 Etalonnage du chromatographe gaz

En chromatographie, l'aire d'un pic est en général proportionnelle à la quantité de matière injectée m_T . Pour un composé quelconque A, l'aire S sous le pic A s'exprime par :

$$S_A = k_A m_A = k_A m_T x_A$$

La méthode classique d'étalonnage voudrait que l'on détermine la constante de proportionnalité k_A en injectant une masse d'échantillon m_T connue. Dans notre système d'échantillonnage, nous ne pouvons pas nous assurer de prélever la même quantité de gaz du fait que les conditions de pression et de température changent d'une expérience à une autre :

$$m_T = \frac{PV}{ZRT} M_G$$

où M_G désigne la masse molaire du mélange, Z le facteur de compressibilité

Nous avons donc choisi de faire un étalonnage relatif c'est-à-dire en raisonnant sur les rapports de compositions en CO_2 et en CH_4 dans l'échantillon. Ceci rend les résultats indépendants de la masse injectée :

$$\frac{S_{CO_2}}{S_{CH_4}} = \frac{k_{CO_2} x_{CO_2}}{k_{CH_4} x_{CH_4}}$$

Le protocole opératoire pour l'étalonnage du chromatographe est donc le suivant. Le réacteur initialement vide est refroidi à une température de 275 K. Après cela, nous introduisons environ 10 bars de CO₂. Quand la pression et la température se sont stabilisées, on procède à un échantillonnage de la phase gaz en commandant l'ouverture du Rolsi pour vérifier la seule présence du CO₂ dans le réacteur. L'étape suivante consiste à rajouter progressivement du CH₄ dans le réacteur par palier de 5 ou 10 bars. A chaque rajout de CH₄, on effectue une purge du capillaire du Rolsi pour éliminer le gaz restant dans le capillaire. La purge est effectuée en ouvrant le Rolsi pendant un certain temps. Le temps de purge adéquat correspond à une ouverture de 2*0,1s, soit le double du temps d'ouverture lors de l'analyse d'un échantillon qui est de 0,1s. Une fois le capillaire purgé, on passe à l'analyse de la phase gazeuse, toujours avec le soin de passer le même échantillon deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Cette procédure permet de balayer une large gamme de composition en CO₂ mais pas tout le domaine 0-100%. Pour couvrir le domaine restant c'est à dire des fortes compositions en CO₂, la même procédure est reproduite mais cette fois ci en introduisant en premier 5 bars de CH₄ et en rajoutant progressivement le CO₂ par palier de 5 ou 10 bars.

Cette méthode d'étalonnage consiste à comparer les surfaces des pics du CH₄ et du CO₂ pour une composition donnée. Nous avons vu un peu plus haut que le méthane était retenu dans les deux colonnes. Le choix d'un pic à exploiter pour ce composé s'impose. Nous avons choisi d'exploiter le premier pic, c'est-à-dire celui de la colonne Molsieve 5A avec un temps de rétention de 0.6 min. Le choix de ce pic s'explique par le fait qu'il soit plus net que celui de la seconde colonne. La figure II.8 montre que le second pic du CH₄ (temps de rétention de 3,67 min) risque de chevaucher très légèrement avec le pic du CO₂. Son intégration peut en être affectée.

Pour tracer la courbe d'étalonnage, il nous faut déterminer les fractions molaires du CO₂ et du CH₄ à partir des pressions partielles de ces composés.

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{Z_i} \frac{Z_m}{P_T}$$

avec x_i la fraction molaire du composé i ($i = \text{CH}_4$ ou CO_2), n_i le nombre de moles du composé i , n_T le nombre de moles total du mélange, Z_i le facteur de compressibilité du composé i , Z_m le facteur de compressibilité du mélange.

Le rapport des fractions molaires se calcule alors par :

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4}} \frac{Z_{\text{CH}_4}}{Z_{\text{CO}_2}}$$

3. Protocoles opératoires

Les facteurs de compressibilité des composés sont calculés par l'équation d'état de Peng Robinson couplée aux règles de mélange quadratiques ou de Van der Waals. Il faut rappeler que la méthode d'étalonnage consiste à mettre dans le réacteur une faible quantité d'un composé (CO_2 ou CH_4) et de rajouter progressivement l'autre composé. Le facteur de compressibilité du composé introduit en premier est calculé à partir de sa pression initiale. Pour le second composé, nous faisons l'hypothèse que le facteur de compressibilité n'est pas affecté par la présence du premier composé. En d'autres termes nous faisons comme si le second composé est introduit dans le réacteur vide. Le tableau II.3 donne les résultats du protocole d'étalonnage.

P_{CO_2}	Z_{CO_2}	P_{CH_4}	Z_{CH_4}	$x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CH}_4}$	$S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$
25,7	0,80	7,1	0,98	4,42	3,47
21,6	0,84	4,3	0,99	5,90	4,62
27,1	0,79	4,3	0,99	7,88	5,76
31,1	0,75	4,3	0,99	9,50	6,98
37,9	0,67	4,3	0,99	12,97	9,74
38,6	0,66	7,0	0,98	8,17	6,10
38,6	0,66	12,5	0,97	4,52	3,71
38,6	0,66	18,6	0,95	2,99	2,87
38,6	0,66	25,8	0,93	2,11	1,94
12,6	0,91	11,7	0,97	1,15	1,17
11,7	0,92	7,3	0,98	1,72	1,70
11,7	0,92	10,0	0,97	1,25	1,14
11,7	0,92	14,1	0,96	0,87	0,78
11,7	0,92	18,9	0,95	0,64	0,55
11,7	0,92	29,4	0,92	0,40	0,32
11,7	0,92	39,7	0,89	0,29	0,24
11,7	0,92	52,8	0,86	0,21	0,18

Tableau II.3 Résultats du protocole d'étalonnage du chromatographe gaz

Le graphe II.9 donne l'évolution du rapport des surfaces de pics en fonction du rapport des compositions :

3. Protocoles opératoires

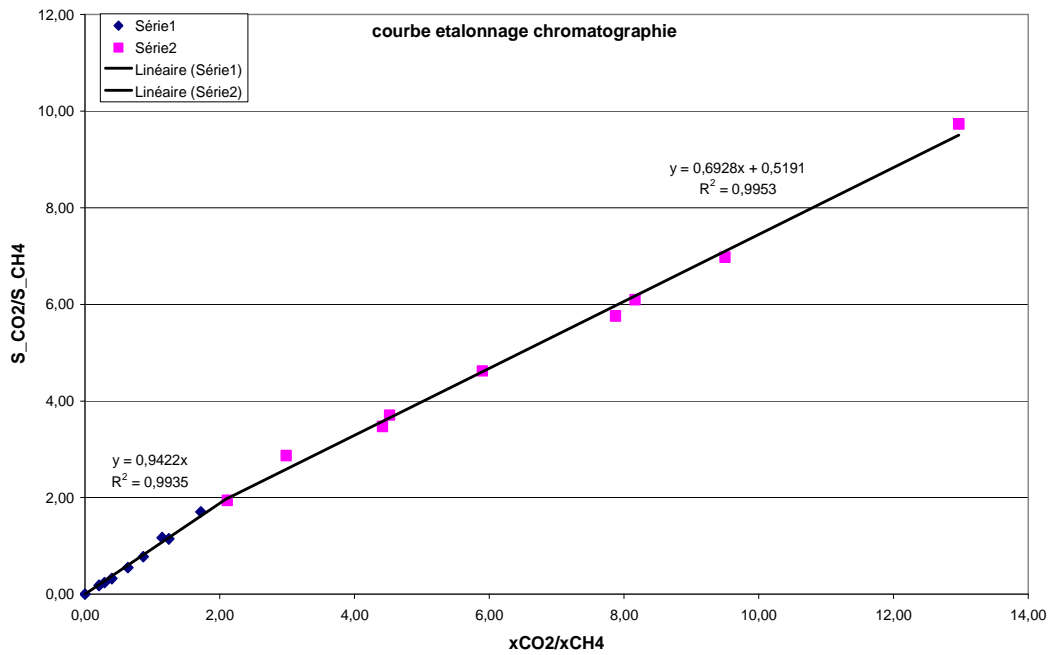


Figure II.9 Courbe d'étalonnage du Chromatographe gaz pour le mélange CO₂- CH₄

La courbe d'étalonnage est découpée en deux droites :

Si $\frac{S_{CO_2}}{S_{CH_4}} \leq 2$, l'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante :

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{CH_4}} = 0,9422 \frac{S_{CO_2}}{S_{CH_4}}$$

Si $\frac{S_{CO_2}}{S_{CH_4}} \geq 2$, l'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante :

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{CH_4}} = 0,6928 \frac{S_{CO_2}}{S_{CH_4}} + 0,5191$$

Pour un nouvel échantillon, l'analyse chromatographique permet d'obtenir les aires des pics relatifs à chaque composé. Pour connaître la composition de l'échantillon, le système d'équations suivant est utilisé.

$$\begin{cases} \frac{x_{CO_2}}{x_{CH_4}} = a \frac{S_{CO_2}}{S_{CH_4}} + b \\ x_{CO_2} + x_{CH_4} = 1 \end{cases}$$

3.3 Chromatographie liquide - Détermination de la concentration en lithium

La détermination de la concentration en ions lithium (Li^+) se fait par chromatographie ionique. La phase mobile est de l'acide méthane sulfonique avec une concentration de 20 milli molaire. La colonne est à température ambiante et le détecteur TCD est thermostaté. Le protocole d'analyse consiste à diluer l'échantillon d'un facteur entre 2 et 10 grâce à une micropipette de très grande précision. Cette dilution est nécessaire car l'échantillon à analyser doit comporter 5 ml, ce qui supérieur au volume récupéré lors de l'échantillonnage sur le réacteur. Le volume échantillonné sur le réacteur est de l'ordre de 2 ml pour éviter de prélever une grosse quantité de liquide au risque de fausser les bilans massiques sur le liquide. Après cette dilution, l'échantillon est passé dans le système chromatographique qui en sortie donne un chromatogramme avec des pics. Ce chromatogramme est intégré grâce à un ordinateur qui donne les aires des pics. La figure II.10 donne un exemple de chromatogramme d'un échantillon prélevé sur le réacteur. On peut voir le pic correspondant aux ions Li^+ avec un temps de rétention de 3,2 min et une bonne résolution. Le pic correspondant au sodium est sûrement dû à quelques traces restantes lors d'une analyse précédente d'une solution contenant du sodium. Le pic avec une intensité négative correspond à un artefact de mesure.

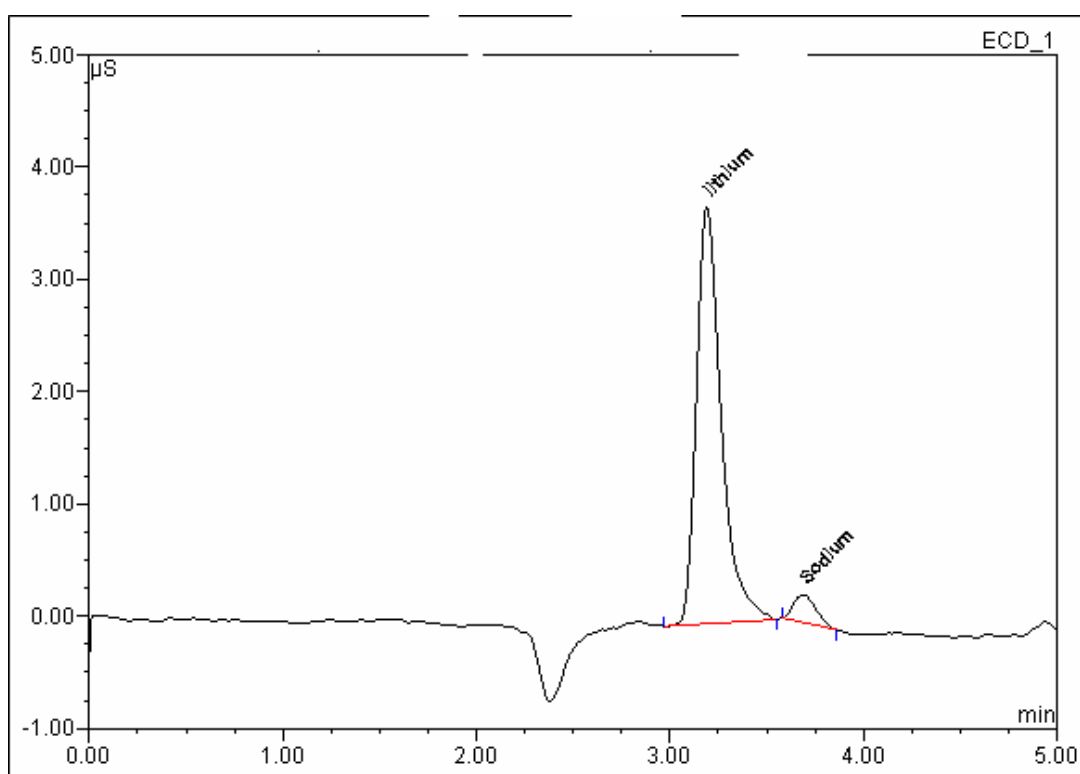


Figure II.10 Chromatogramme d'un échantillon liquide - Analyse du Lithium

Pour remonter à la concentration en Li^+ dans la solution, l'établissement d'une courbe d'étalonnage s'impose. Contrairement à l'analyse en chromatographie gaz, la courbe d'étalonnage est établie à chaque série de mesures. Ceci s'expliquant par le fait que les

conditions ambiantes changent, la concentration de la phase mobile n'étant pas toujours la même. Le passeur d'échantillon nous permettant de nous assurer de l'exactitude du volume injecté dans la colonne, une méthode d'étalonnage classique est possible. Le principe de cette méthode est d'établir la relation simple entre la concentration de Li^+ et la surface du pic obtenu en injectant des solutions étalons de concentrations connues.

$$S = k[\text{Li}^+]$$

Le graphe II.11 donne la droite d'étalonnage du chromatographe pour une série de mesures. En abscisses nous avons la concentration en ions Li^+ exprimée en ppm et en ordonnée la surface du pic. Nous pouvons voir que la relation de linéarité est bien respectée dans le domaine [0-20 ppm], domaine de concentration dans lequel se trouvent nos échantillons prélevés sur le réacteur.

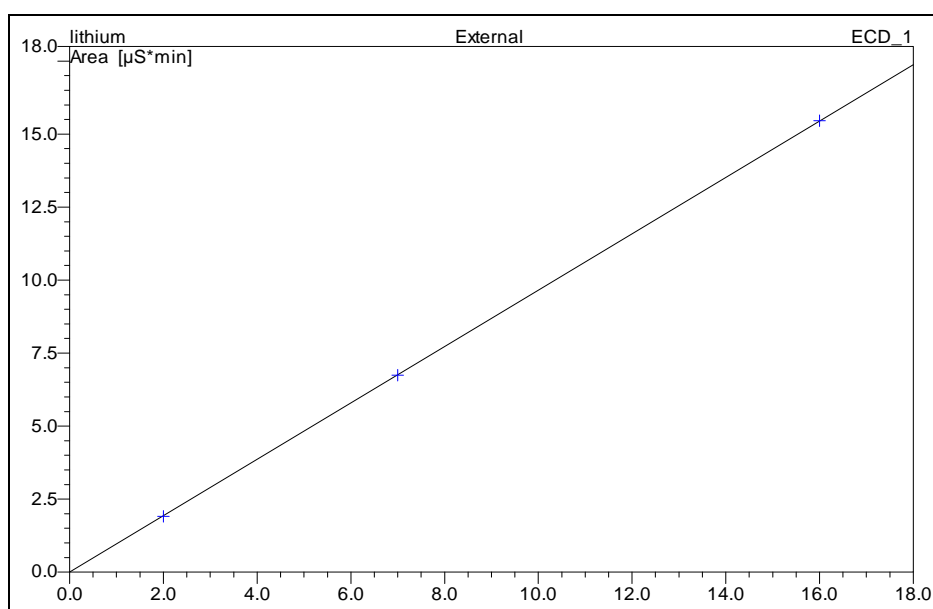


Figure II.11 Courbe d'étalonnage du chromatographe liquide

3.4 Etalonnage du réfractomètre

Le réfractomètre comme indiqué plus haut permet de déterminer la concentration du TBAB dans le liquide. Le liquide est constitué d'eau, de TBAB, de lithium (en ppm) et un peu de gaz dissous (CO_2 et/ou CH_4). On suppose que le lithium et le gaz dissous influent très peu sur l'indice de réfraction. L'étalonnage du réfractomètre se fait en préparant des solutions eau-TBAB de concentration en TBAB allant de 0 à 50%. La figure II.12 donne l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en TBAB.

La relation permettant de déterminer le pourcentage massique de TBAB en fonction de l'indice de réfraction est alors :

$$X_{TBAB} = 555,56IR - 739,39$$

où X_{TBAB} est le pourcentage massique du TBAB, IR l'indice de réfraction de la solution

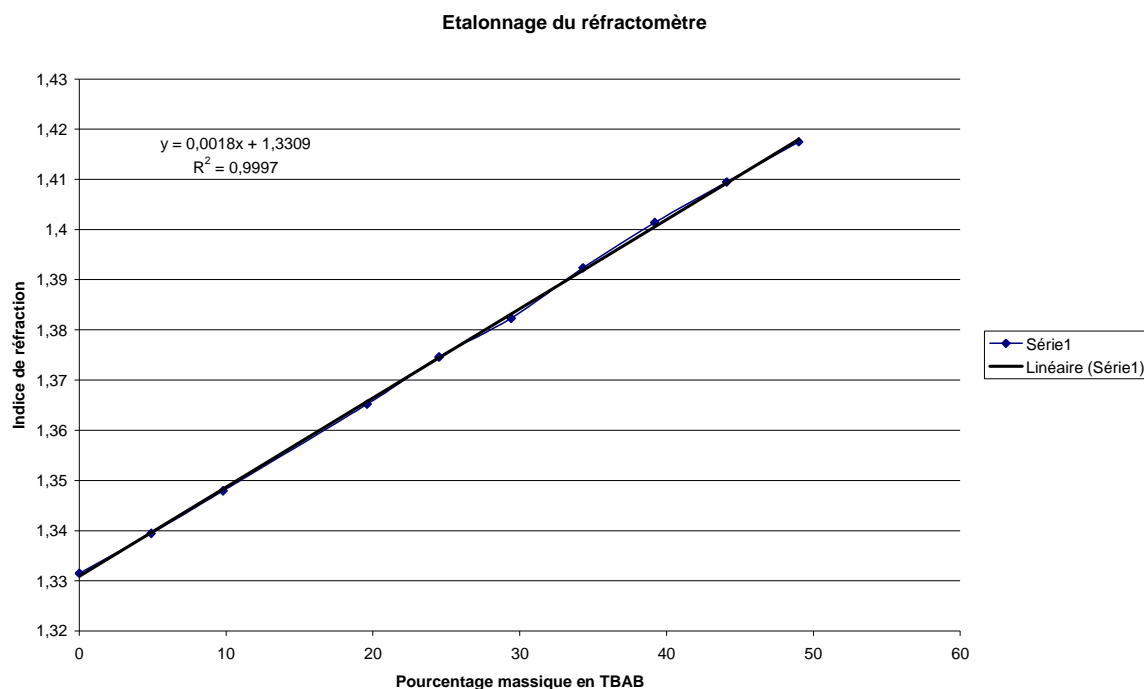


Figure II.12. Courbe d'étalonnage du réfractomètre

3.5 Thermodynamique des corps purs-Vérification de la non présence du Lithium dans la structure des hydrates

La détermination de la structure exacte des hydrates, c'est-à-dire de leur nombre d'hydratation est une étape primordiale pour l'évaluation du volume d'hydrate formé et pour prétendre effectuer un bilan matière sur nos systèmes. Nous avons fait l'hypothèse de départ que les ions lithium ne rentrent pas dans la structure des hydrates formés aussi bien dans les hydrates de gaz que dans les hydrates quaternaires de type TBAB. La différence de concentration de lithium dans le liquide à l'état initial et à l'équilibre permettrait alors de connaître le volume d'hydrate formé. Cette hypothèse capitale dans la suite de nos travaux doit être vérifiée ou validée. Nous avons choisi de faire cette validation en premier sur des hydrates de TBAB et en second lieu sur des hydrates purs de gaz (CO_2 et CH_4). La vérification sur ces deux systèmes est possible car la stœchiométrie de ces hydrates est bien connue. Cette étape nous

permet en même temps de vérifier les données d'équilibre thermodynamique de ces hydrates purs et de pouvoir les comparer aux données de la littérature.

3.5.1 Hydrates de TBAB

Les hydrates de TBAB étant atmosphériques, nous avons utilisé un dispositif plus simple et différent du dispositif décrit plus haut pour la détermination de leur condition de stabilité et la vérification de leur stœchiométrie. Ce dispositif, utilisé par Darbouret (2005) est constitué d'une cuve double enveloppe en verre représentant le réacteur. Dans la double enveloppe nous faisons circuler de l'eau provenant d'un cryostat pour maintenir en température le réacteur. Le système d'agitation est composé d'une tige plongeante avec deux pales. La mesure de la température se fait à l'aide d'une sonde Pt100 plongeant dans le liquide. Un schéma de ce dispositif est proposé sur la figure II.13.

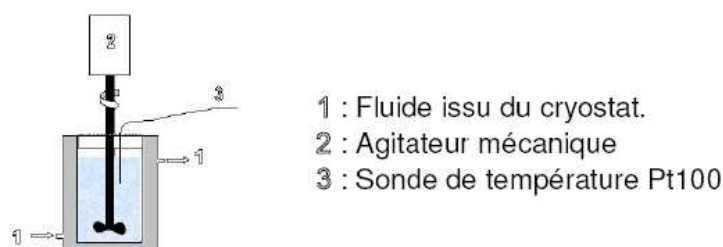


Figure II.13. Schéma du dispositif de détermination de la stœchiométrie et de la thermodynamique des hydrates de TBAB

Le protocole expérimental classique de détermination des conditions thermodynamiques de la stabilité des hydrates de TBAB tel que décrit par Darbouret (2005) est le suivant. Le réacteur est initialement chargé d'une solution Eau-TBAB de concentration en TBAB fixée de 0 à 40%. Il est ensuite refroidi à une température de -2 à 10°C selon la concentration initiale en TBAB. La formation d'hydrates se produit après un certain temps (temps d'induction) confirmé par une augmentation brutale de la température (caractère exothermique de la formation des hydrates). Quand la température est stable, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, on procède à un réchauffement du réacteur à une vitesse de 2°C/hr afin de dissocier les hydrates. La température de dissociation des derniers cristaux (observation visuelle) représente alors la température d'équilibre à la concentration initiale. Ce procédé est reproduit pour d'autres concentrations afin d'avoir la courbe d'équilibre complète.

Dans notre cas ce protocole ne peut être adapté pour déterminer la stœchiométrie des hydrates car comme indiqué plus haut, la clé réside dans la différence de concentration de lithium dans le liquide initial et dans le liquide à l'équilibre. Selon le protocole de Darbouret [2005] cette différence de concentration est quasiment nulle. Rappelons que la solution initiale comporte une environ 10-20 ppm de lithium. Nous avons décidé alors de trouver un système d'échantillonnage de la phase liquide pendant l'étape de dissociation. Cela nous permet en

outre d'avoir plusieurs points d'équilibre pour une même concentration initiale. En effet pendant l'étape de dissociation, la phase hydrate est en équilibre avec le liquide. A chaque palier de température (point équilibre), nous arrêtons l'agitation pour laisser décanter et nous remarquons que les hydrates de TBAB coulent dans le liquide. Cependant quelques particules d'hydrates résident encore dans le liquide à moins de laisser décanter pendant un temps infini. Pour éviter de prélever ces cristaux, nous utilisons un filtre de 10 microns relié à une pompe à vide (principe du filtre Büchner). Une partie du liquide prélevé est alors analysée au réfractomètre pour déterminer la concentration en TBAB à la température du palier et une autre est analysée au chromatographe ionique afin de déterminer la concentration en Li^+ . Nous obtenons donc pour chaque palier de température les données suivantes : T en °C, [TBAB] et $[\text{Li}^+]$ en ppm. Les deux premières servant à construire la courbe d'équilibre et la dernière à vérifier la stœchiométrie de l'hydrate.

3.5.2 Hydrates de gaz purs (CO_2 et CH_4)

La détermination des conditions de stabilité des hydrates purs de gaz et de leur nombre d'hydratation est faite en utilisant le dispositif expérimental décrit dans la section II.2. Le protocole opératoire est le même que celui de la thermodynamique des hydrates mixtes CO_2 - CH_4 (voir section II.3.6) sauf que dans le cas des hydrates purs la phase gaz n'est pas analysée.

3.6 Thermodynamique des hydrates mixtes CO_2 - CH_4

Au début, le réacteur vide est chargé d'une solution liquide composée de 800 g d'eau et de 10 à 15 ppm de Li^+ . La présence de Li^+ dans le cas des hydrates purs permet de vérifier la stœchiométrie et dans le cas des hydrates mixtes sert à déterminer la composition de la phase hydrate par bilan matière. La température de consigne du cryostat est réglée à la température voulue pour l'expérience. La vitesse d'agitation est généralement réglée à une valeur comprise entre 200 et 400 rpm. Cette vitesse d'agitation de 400 rpm est la vitesse limite du vortex. Au-delà de cette valeur, le bas du vortex vient contacter les pales de l'agitateur et génère une quantité de bulles. La surface gaz-liquide n'est alors plus identifiable à la surface du vortex mais l'on doit ajouter la surface des bulles, que nous ne pouvons pas identifier. Le graphe II.14 montre l'évolution de la température et de la pression pour une expérience réalisée avec des pressions de charge de 10 bars de CO_2 et 30 bars de CH_4 .

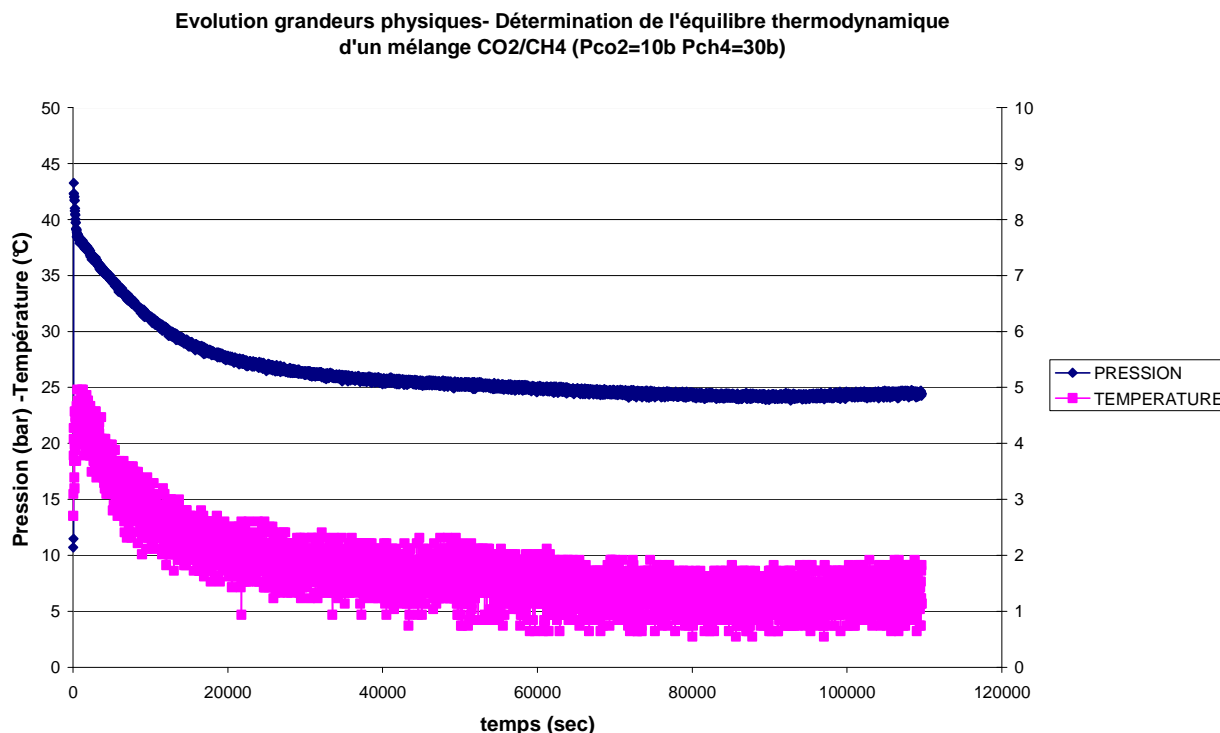


Figure II.14. Evolution des grandeurs expérimentales pendant la cristallisation des hydrates mixtes CO₂- CH₄

A $t = 0$, on introduit 10 bars de CO₂ puis 30 bars de CH₄. L'agitation est ensuite mise en route, ce qui se traduit par une augmentation de la température et une diminution rapide de la pression dues en grande partie à la solubilisation des gaz. Après un temps relativement court (10 min environ), on observe un changement de pente de la courbe de pression qui témoigne la formation des hydrates. Le palier habituellement observé n'est pas présent dans notre cas de figure, le temps d'induction est pratiquement nul. La pression et la température diminuent jusqu'à atteindre un palier qui traduit l'équilibre thermodynamique.

Une fois l'équilibre atteint (température et pression stables), nous arrêtons l'agitation. Nous avons observé, contrairement aux hydrates de TBAB, que les hydrates de gaz (purs et mixtes) flottent dans l'eau. Le tube de prélèvement de la phase liquide situé dans le fond du réacteur permet alors d'échantillonner la phase liquide et de l'analyser par chromatographie pour déterminer la concentration de Li⁺ à l'équilibre. Un échantillonnage de la phase gaz grâce au Rolsi est également effectué pour connaître la composition de la phase gaz en équilibre avec l'hydrate à la température et à la pression finale.

L'étape non représentée sur la figure II.14 consiste en l'étape de dissociation. Le réacteur est chauffé à une vitesse de 2°C/hr. Pendant cette étape, le système est toujours à l'équilibre thermodynamique. A chaque palier de température nous notons la pression et la température d'équilibre et un échantillonnage des phases gaz et liquide est effectué.

3.7 Thermodynamique des hydrates TBAB-Gaz

La présence de TBAB augmente le degré de liberté du système. S'agissant de la formation d'un hydrate TBAB-CO₂ ou TBAB-CH₄ outre la pression et la température d'équilibre, il faudra composer avec la concentration en TBAB dans le liquide en équilibre avec le gaz. Les diagrammes d'équilibre sont alors à trois dimensions. Cependant la concentration finale en TBAB dans le liquide étant une variable que nous ne pouvons pas fixer, il serait intéressant de fixer soit la température ou la pression et regarder l'influence de la concentration en TBAB sur l'autre variable. Les procédés de formation d'hydrates étant généralement à température constante, nous choisissons de fixer cette variable. Retenons donc que nous regardons à température fixée l'influence de la concentration de TBAB dans le liquide sur la pression d'équilibre des hydrates TBAB-Gaz.

Nous avons remarqué en menant des expériences de formation d'hydrates de TBAB-Gaz à partir de solutions liquides de différentes concentrations en TBAB allant de 5 à 20% massique que la quantité d'hydrate formé dépend très fortement de la concentration initiale de TBAB. A partir d'une concentration supérieure à 10%, la fraction volumique en hydrate est très importante. Le mélange liquide-hydrate est alors très concentré et nous n'arrivons pas à échantillonner le liquide. Nous avons donc choisi de mener nos expériences à des concentrations initiales en TBAB de 5 et 10%.

La procédure de formation des hydrates est la suivante. Le réacteur est initialement chargé d'une solution liquide à 5 ou 10% de TBAB. Il est ensuite refroidi à la température de consigne du cryostat. Cette dernière est fixée à une température supérieure d'environ 1 à 2°C à la température d'équilibre des hydrates de TBAB à la concentration initiale. Ceci dans le but d'éviter de former des hydrates purs de TBAB. Pour une concentration initiale en TBAB de 5%, la température d'équilibre des hydrates de TBAB purs est de 4-5 °C. La température de consigne du cryostat est alors fixée à 7°C. Pour une concentration initiale de 10%, la température de consigne est de 9°C quand la température d'équilibre des hydrates de TBAB est de 7°C. La vitesse d'agitation est ensuite réglée à la valeur désirée comprise entre 200 et 400 rpm.

Après cela, on injecte le gaz pur (CO₂ ou CH₄). La pression maximale doit être inférieure à la pression d'équilibre des hydrates de gaz purs à la température expérimentale pour éviter de former des hydrates de gaz. On retiendra donc que toutes ces précautions au niveau de la température expérimentale et des pressions maximales des gaz peuvent nous assurer la formation uniquement d'hydrates mixtes TBAB-Gaz.

L'agitateur est ensuite mis en route entraînant une diminution très rapide de la température car les échanges thermiques sont favorisés. Egalement une diminution de la pression est observée en raison de la solubilisation des gaz. Au bout d'un certain temps, on note l'apparition d'un léger pic exothermique accompagné d'une diminution très prononcée de la pression : les hydrates commencent à se former (Figure II.15). Le système évolue jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique (température et pressions constantes). L'agitation est alors stoppée et le système est mis en repos afin de favoriser la décantation. La figure II.16 montre que les hydrates TBAB-CO₂ coulent dans l'eau. Le tube de prélèvement liquide placé en haut

de la cuve nous permet alors de prendre le premier échantillon liquide à analyser par réfractométrie et chromatographie ionique.

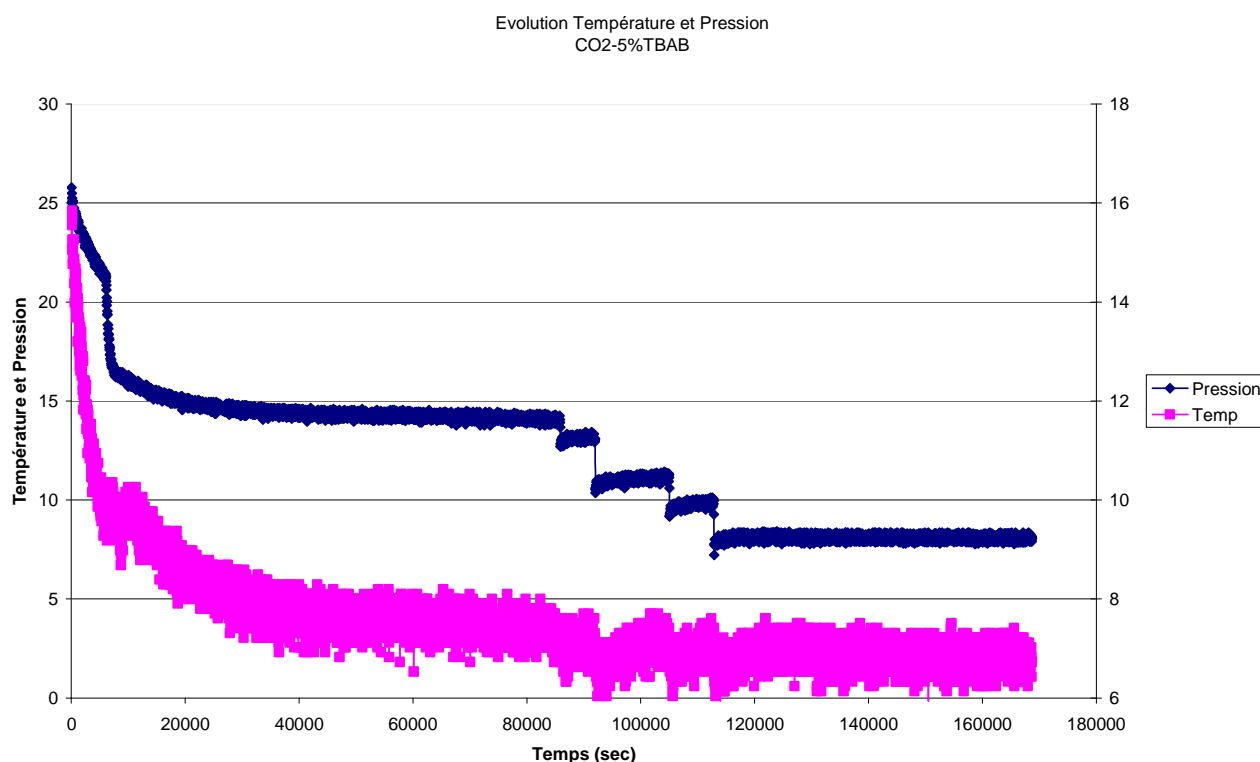


Figure II.15 Evolution des grandeurs expérimentales- Expériences hydrates TBAB-CO₂ (5% TBAB initial)

Pour avoir des points supplémentaires d'équilibre, l'étape de dissociation des hydrates peut commencer. Contrairement aux hydrates de gaz purs, la dissociation est provoquée ici par une diminution de la pression (dépressurisation) au lieu d'une augmentation de la température (réchauffement). Ceci toujours dans le but d'avoir des points d'équilibre à température constante. La pression est réduite par palier de 2 bars environ en ouvrant la vanne d'évacuation. Il s'ensuit une diminution de la température (environ 0.5 à 0.8°C). Le système évolue jusqu'à atteindre un nouvel équilibre thermodynamique. La pression est constante et la température revient à la température de consigne. L'agitation est de nouveau arrêtée et un échantillon liquide est prélevé. On peut se rendre compte de la dissociation d'une partie des hydrates par l'abaissement de la ligne de décantation. Ce protocole est répété jusqu'à la dissociation totale des hydrates.



Figure II.16 Hydrates de TBAB-CO₂ coulant dans le liquide

3.8 Aspects cinétiques

3.8.1 Vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau

La figure II.17 présente l'évolution de la pression pour une expérience de détermination de la constante de vitesse de solubilisation du méthane ($k_l a$). Au début de l'expérience, le réacteur est chargé de 800 ml d'eau. La température du cryostat est fixée à 273 K. La vitesse d'agitation est réglée à la valeur désirée comprise entre 200 et 600rpm. L'évolution de la pression au cours de l'expérience est représentée sur le graphe II.17.

A l'instant $t = 0$, le gaz est introduit dans le réacteur alors que l'agitation est stoppée. La pression de charge du gaz ne doit pas être très importante pour éviter la formation des hydrates. La pression diminue du fait du refroidissement du réacteur et aussi d'une faible solubilisation du gaz en l'absence d'agitation (Etape 1 du diagramme).

A $t = t_a$, l'agitateur est mis en route et on observe une forte diminution de la pression (Etape 2) jusqu'à la saturation du liquide en gaz qui se traduit par une stabilisation de la pression (Etape 3).

Ce protocole permet de déterminer la quantité de gaz consommée par solubilisation entre l'instant t_a et t_s . Grâce à l'équation de la vitesse de consommation suivante, nous pouvons remonter à la valeur de $k_l a$:

$$r = k_l a (C - C_s) V_l$$

où r est la vitesse de consommation du gaz et de solubilisation en mol.s^{-1} , k_l est le coefficient de transfert massique côté liquide en m.s^{-1} , a la surface spécifique d'échange (surface de l'interface gaz-liquide) en m^{-1} , C et C_s les concentrations du gaz respectives dans l'interface gaz-liquide et dans le liquide et V_l le volume du liquide.

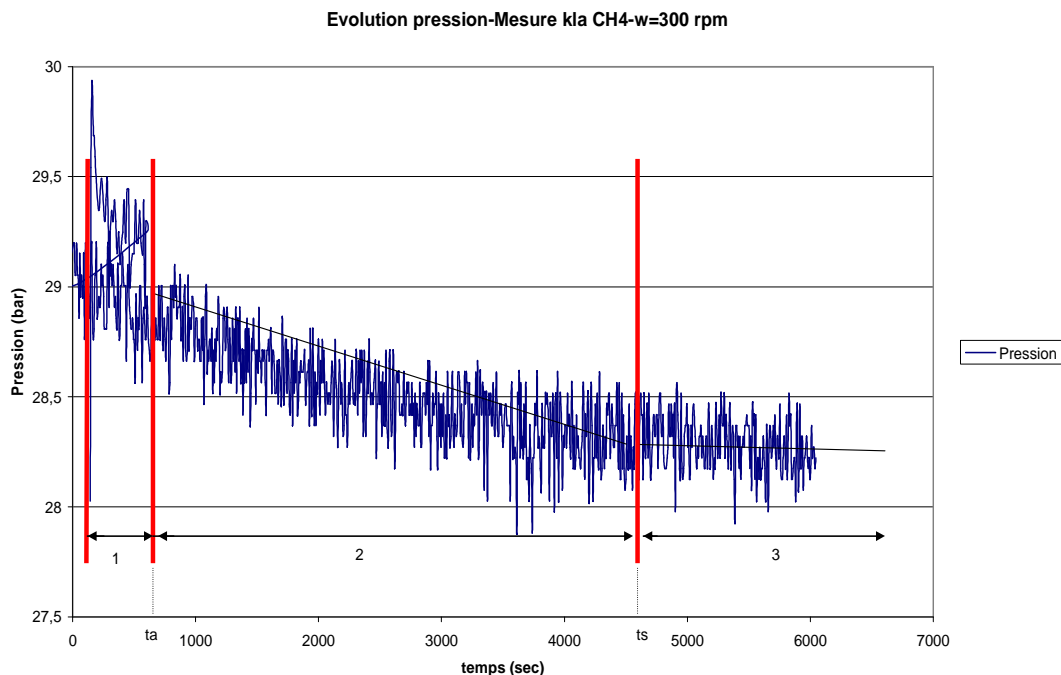


Figure II.17 Evolution de la pression pendant la solubilisation du CH₄

Ce même protocole est respecté pour les deux gaz et pour différentes vitesses d'agitation pour voir l'influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de solubilisation (kla).

3.8.2 Solubilité et vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB

La solubilité des gaz dans une solution Eau-TBAB n'est pas définie dans la littérature. Cette grandeur est cependant très importante pour toute étude cinétique de cristallisation. Nous nous proposons de déterminer la solubilité du CO₂ et du CH₄ dans des solutions à 5 et 10% massique en TBAB pour différentes températures. Ces mesures pourront nous permettre d'établir des corrélations pour la détermination des constantes de Henry et d'avoir ainsi un outil de prédiction des solubilités. Le protocole de mesure de solubilité permet aussi la détermination de la constante de vitesse de solubilisation (kla) des gaz dans des solutions Eau-TBAB.

Le réacteur initialement vide est chargé d'environ 800 ml d'une solution Eau-TBAB à 5 ou 10% massique. La température du cryostat est fixée à une valeur relativement importante pour éviter la formation d'hydrates de TBAB. Ensuite le gaz (CO₂ ou CH₄) est introduit dans le réacteur à une pression relativement faible pour éviter la formation d'hydrates de gaz ou d'hydrates mixtes TBAB-Gaz. Par exemple pour une solution à 5% de TBAB, la température du cryostat est réglée entre 7 et 9°C et la pression de charge du CO₂ est de 15 bars. Pour Le CH₄ on pourra introduire également une pression de 15 bars. La figure II.18 montre l'évolution de la température et de la pression pour une expérience de détermination de la

constante de vitesse de solubilisation et de la solubilité du CO_2 dans une solution Eau-5% TBAB.

Après introduction du gaz dans le réacteur, la pression et la température diminuent lentement du fait du refroidissement du réacteur jusqu'à atteindre une valeur relativement stable. L'agitateur dont la vitesse a été préalablement fixée à la valeur désirée comprise entre 200 et 500 rpm est ensuite mis en route. Il s'en suit une diminution très rapide de la pression et une augmentation très légère de la température dues à la solubilisation du gaz dans le liquide. Le système évolue dans ce sens jusqu'à atteindre l'équilibre. La pression et la température d'équilibre permettent alors par bilan matière de déterminer la quantité de gaz dissout dans le liquide (la solubilité). L'évolution de la pression en fonction du temps permet elle de déterminer la constante de vitesse de solubilisation (k_{1a}).

Pour avoir d'autres points de solubilité à des températures différentes, nous proposons de chauffer le réacteur à la vitesse de 2 à 3 °C/h. La pression dans le réacteur augmente du fait d'une diminution de la solubilité du gaz dans le liquide. Le système évolue jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre. Une nouvelle valeur de solubilité est obtenue. Cette démarche est répétée jusqu'à avoir un nombre de points suffisants pour établir une corrélation permettant de déterminer la constante de Henry.

La vitesse d'agitation est ensuite variée entre 200 et 500 rpm pour voir l'influence de celle-ci sur la constante de vitesse de solubilisation.

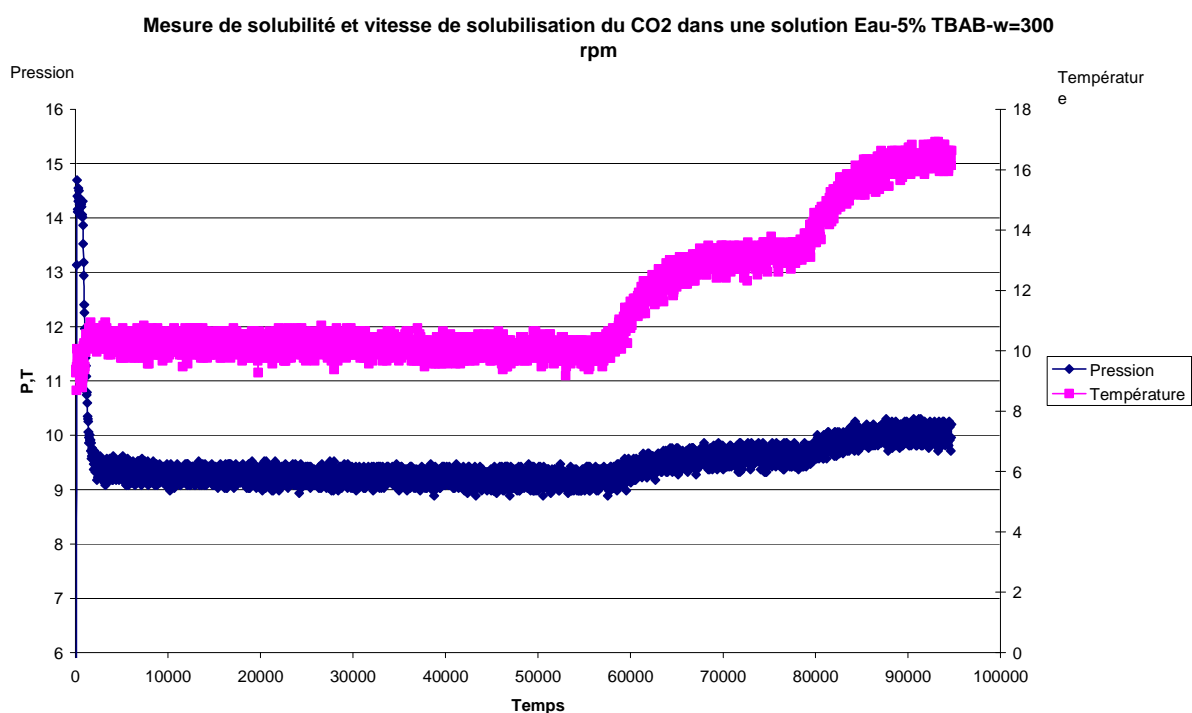


Figure II.18. Solubilité et vitesse solubilisation CO_2 dans Eau-5% TBAB

3.8.3 Vitesses de Cristallisations

Les vitesses de cristallisation sont déterminées en même temps que les conditions d'équilibre thermodynamique. Il s'agit de déterminer la quantité de gaz consommée en fonction du temps pendant l'étape de formation des hydrates. Le temps initial correspond donc à l'apparition du pic exothermique ou à la détection visuelle du début de formation des hydrates.

Dans le cas des hydrates avec un seul gaz en présence ou non de TBAB, on suivra l'évolution de la pression dans le réacteur. En cas de mélange des deux gaz avec ou sans TBAB, l'évolution de la pression du réacteur combiné au suivi de la composition du réacteur par chromatographie nous permet de déterminer les vitesses de cristallisation de chaque gaz.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous donnons les différents résultats expérimentaux obtenus. Ces résultats concernent principalement la thermodynamique et la cinétique des hydrates de gaz purs, de TBAB, d'hydrates mixtes TBAB-Gaz et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. Nous avons dans un premier temps vérifié l'hypothèse de la non participation des ions Li^+ dans la structure des hydrates de gaz purs et des hydrates de TBAB. Cette étape a permis aussi de déterminer expérimentalement les nombres d'hydratation de ces hydrates. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la thermodynamique des hydrates mixtes TBAB-Gaz en déterminant leurs conditions d'équilibre et domaines de stabilité. Nous avons également déterminé les capacités de stockage de gaz de ces hydrates mixtes. Concernant toujours l'aspect thermodynamique, nous avons étudié les conditions de séparation du mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Sur la partie cinétique nous avons étudié les vitesses de solubilisation des gaz dans de l'eau pure et dans de l'eau contenant du TBAB. En dernier lieu, nous avons étudié les vitesses de consommation des deux gaz pendant la cristallisation d'hydrates de mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Sommaire Chapitre III – Résultats expérimentaux

1.	Résultats thermodynamiques	i
1.1	Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de TBAB-Vérification de la non présence du lithium dans les hydrates de TBAB.....	103
1.2	Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs-Vérification de la non présence du lithium dans les hydrates de gaz purs.	105
1.3	Thermodynamique des hydrates mixtes TBAB-Gaz.....	108
1.3.1	Hydrates mixtes et pression d'équilibre	108
1.3.2	Nombre d'hydratation par rapport au TBAB des hydrates mixtes	113
1.3.3	Capacité de stockage des hydrates mixtes.....	114
1.4	Solubilité du CO ₂ et du CH ₄ dans la solution Eau-TBAB.....	117
1.5	Thermodynamique des hydrates mixtes (CO ₂ +CH ₄) sans TBAB.....	122
1.5.1	Détermination des compositions expérimentales.....	123
1.5.2	Détermination des compositions du modèle	125
1.5.3	Diagrammes de phases Gaz et "Hydrate+Liquide"	127
1.5.4	Diagrammes de phases Gaz et "Hydrate"	128
2. Résultats cinétiques		132
2.1	Détermination de la constante de vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau pure.....	132
2.2	Détermination de la constante de vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB.....	135
2.3	Détermination des vitesses de capture	137

1. Résultats thermodynamiques

1.1 Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de TBAB- Vérification de la non présence du lithium dans les hydrates de TBAB

La détermination du nombre d'hydratation des hydrates de TBAB par analyse de la concentration des ions Li^+ permet de vérifier la présence des ions Li^+ dans la structure des hydrates purs de TBAB. En effet le nombre d'hydratation des hydrates de TBAB est connu et référencé dans la littérature. Ce nombre d'hydratation dépend du type d'hydrate formé (type A ou B), de la concentration en TBAB dans le liquide et varie entre 24 et 36. Les expériences réalisées pour déterminer le nombre d'hydratation permettent aussi de valider le protocole expérimental décrit dans la section II.3.5.1 et enfin de voir l'influence de la présence des ions Li^+ sur les conditions d'équilibre des hydrates de TBAB. Le tableau III.1 récapitule les expériences menées. Une concentration initiale maximale de TBAB de 30% a été retenue dans nos expériences. En effet au delà de cette valeur, la fraction volumique en hydrates est importante et par conséquent le prélèvement de la phase liquide devient délicat.

	Température Equilibre (°C)	Indice réfraction	fraction massique TBAB dans le liquide à l'équilibre (%)
Concentration initiale de 10% en TBAB	-0,2	1,3373	3,39
	-0,2	1,3379	3,72
	4	1,3414	5,67
	4,9	1,3427	6,39
	5,8	1,3445	7,39
Concentration initiale de 20 % en TBAB	6,4	1,3473	8,94
	6,7	1,3481	9,39
	7,3	1,3521	11,61
	7,8	1,35615	13,86
Concentration initiale de 30% en TBAB	8,4	1,3592	15,56
	8,4	1,3622	17,19
	9	1,3672	20,01
	9,4	1,3710	22,11
	9,9	1,3724	22,89
	10,5	1,3743	23,92
	11	1,3753	24,48
	11,4	1,3815	27,94
12	1,3832	28,89	

1. Résultats thermodynamiques

Tableau III.1. Expériences de détermination des conditions d'équilibre des hydrates de TBAB et de leur nombre d'hydratation

Les valeurs consignées dans le tableau III.1 permettent de tracer la courbe d'équilibre (x, T) des hydrates de TBAB. La figure III.1 montre la courbe d'équilibre obtenue à partir de nos expériences et celle déterminée par Shimada (2005). Nous pouvons remarquer que dans nos expériences nous mesurons les points d'équilibre des hydrates de type B pour des concentrations inférieures à 20% massique en TBAB. Pour des concentrations supérieures à 20 % nous formons des hydrates de type A.

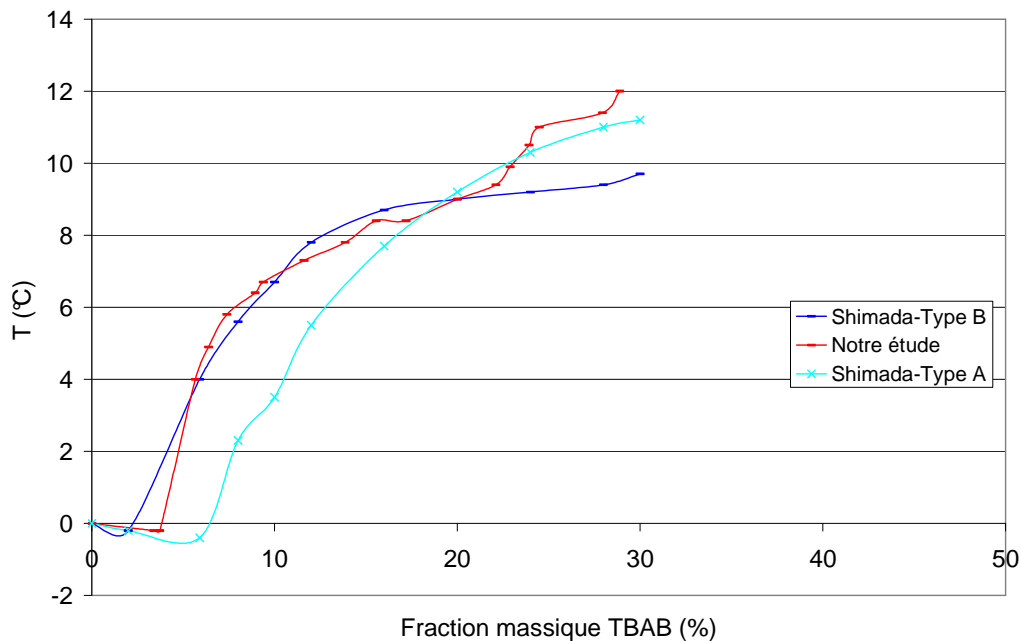


Figure III.1. Comparaison diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB

Nous pouvons aussi remarquer que la courbe d'équilibre que nous avons obtenue est proche de celle de Shimada. Ce constat permet de valider la méthode de prélèvement (pompe à vide + filtre Büchner) de la phase liquide, c'est à dire que nous ne prélevons pas ou peu de cristaux. Nous pouvons donc nous assurer à quelques erreurs près (ce qui explique les fluctuations sur notre courbe d'équilibre) que la méthode expérimentale employée permet de tracer la courbe d'équilibre.

Pour déterminer le nombre d'hydratation nous avons retenu les résultats de l'expérience à 30 % initial en TBAB. Ce choix s'explique par le fait que nous disposons de plus de points pour cette expérience et que la forte concentration en TBAB implique une fraction volumique en hydrate importante. Nous pouvons donc supposer que si pour cette concentration nous ne prélevons pas de cristaux, il est alors peu probable d'en prélever pour des concentrations plus faibles (fraction volumique en hydrate plus faible). Les résultats des analyses de la concentration en ions Li^+ sont consignés dans le tableau III.2. La concentration initiale des ions Li^+ est de 10 ppm.

Le nombre d'hydratation qui est défini comme étant le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de molécules de TBAB se détermine par :

1. Résultats thermodynamiques

$$n_{hyd} = \frac{n_{eau}^H}{n_{TBAB}^H} \frac{C_{eau}^0 V_L^0 - C_{eau}^{eq} V_L^{eq}}{C_{TBAB}^0 V_L^0 - C_{TBAB}^{eq} V_L^{eq}}$$

$C_i^{0,eq}$ est la concentration molaire (mol/m³) du composé i à l'instant initial (0) ou à l'équilibre (eq)

$$C_i^{0,eq} = \frac{x_i^{0,eq} \rho_{mel}^{0,eq}}{M_i} \quad \text{et} \quad \rho_{mel}^{0,eq} = \frac{\rho_{eau}^{liq} \rho_{TBAB}^{liq}}{(1 - x_{TBAB}^{0,eq}) \rho_{TBAB}^{liq} + x_{TBAB}^{0,eq} \rho_{eau}^{liq}} \quad \text{pour } 0 < x_{TBAB} < 0,5$$

où $x_i^{0,eq}$ est la fraction massique du composé i dans le liquide à l'instant initial ou à l'équilibre, $\rho_{mel}^{0,eq}$ la masse volumique du mélange liquide à l'instant initial ou à l'équilibre, ρ_{TBAB}^{liq} est la masse volumique du TBAB pur liquide (état hypothétique)

$$\rho_{TBAB}^{liq} = 1082 \text{ kg/m}^3$$

La seule inconnue de l'équation III.1 est le volume de liquide à l'équilibre. Pour le déterminer, nous écrivons l'équation de conservation de la quantité de Li⁺ dans la phase liquide

$$V_L^0 [Li^+]^0 = V_L^{eq} [Li^+]^{eq}$$

En posant $\alpha = \frac{[Li^+]^0}{[Li^+]^{eq}}$, nous obtenons l'expression du nombre d'hydratation :

$$n_{hyd} = \frac{C_{eau}^0 - C_{eau}^{eq} \alpha}{C_{TBAB}^0 - C_{TBAB}^{eq} \alpha}$$

Température Equilibre (°C)	Indice réfraction	Fraction mass TBAB (%)	[Li ⁺] en ppm	n_{hyd}
8,4	1,3622	17,19	25,16	29,6
9	1,3672	20,01	23,18	30,8
9,4	1,3710	22,11	20,28	31
9,9	1,3724	22,89	19,29	31,1
10,5	1,3743	23,92	18,6	32
11	1,3753	24,48	17,16	31,4
11,4	1,3815	27,94	14,5	37,2
12	1,3832	28,89	14,4	

Tableau III.2. Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de TBAB-Résultats des analyses [Li⁺]

Le nombre d'hydratation théorique pour des hydrates de TBAB varie entre 24 et 36 suivant la concentration et la température d'équilibre (voir figure III.2). Pour des hydrates de type B, ce

1. Résultats thermodynamiques

nombre d'hydratation est constant à 38 selon Shimada (2005). Dans notre cas, pour des concentrations inférieures à 20% massique, nous formons des hydrates de TBAB de type B. Nous observons que ce nombre d'hydratation est pratiquement constant sur le domaine de température de 8,4°C à 11,4°C :

$$n_{hyd}^{TBAB} = 31$$

Cette valeur obtenue est plus en adéquation avec les résultats de Lipokowski (2002) sur le même domaine de température. Les hydrates formés étant des hydrates de type B, cela voudrait dire que le nombre d'hydratation des hydrates de type B n'est pas constant comme l'affirme Shimada (2005). Il dépendrait plutôt de la température et de la concentration en TBAB dans le liquide en équilibre avec l'hydrate.

La conservation du nombre de moles des ions Li^+ dans la phase liquide permet donc d'approcher les nombres d'hydratation répertoriés dans la littérature pour les hydrates de TBAB. Ceci confirme tout simplement l'hypothèse que les ions Li^+ ne participent pas à la structure des hydrates de TBAB.

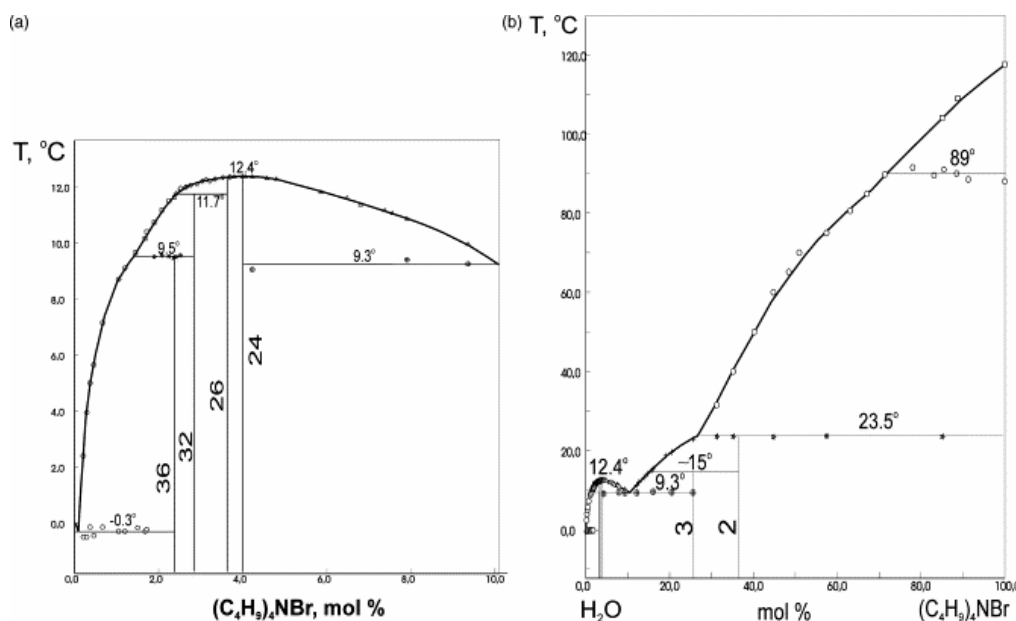


Figure III.2. Diagramme d'équilibre et nombre d'hydratation des hydrates de TBAB
(a) domaine de concentration de 0-10% (b) domaine entier de concentration, Lipokowski (2002),

1.2 Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs-Vérification de la non présence du lithium dans les hydrates de gaz purs.

Concernant les hydrates de gaz purs, nous avons réalisé des expériences de formation d'hydrates de CO₂ et de CH₄ en présence de Lithium. Le tableau III.3 récapitule les expériences menées pour déterminer le nombre d'hydratation des hydrates purs. Les indices *i*

1. Résultats thermodynamiques

et eq se réfèrent respectivement aux états initiaux et d'équilibre, m_{eau}^0 désigne la quantité initiale d'eau dans le réacteur.

Exp.	Composé	P_i (bar)	(T_i) (°C)	(P_{eq}) (bar)	(T_{eq}) (°C)	m_{eau}^0 (g)
No 1	CO ₂	41	11,3	17,02	2,6	800,6
No 2	CO ₂	40	5,8	14,51	1,6	801
No 3	CO ₂	37,5	7,1	15,7	1,8	802,4
No 4	CH ₄	61	13,6	34,04	2,8	800,4
No 5	CH ₄	43,7	11,9	28,17	0,8	800,2
No 6	CH ₄	46,3	14	28,58	1	799,2

Tableau III.3. Conditions expérimentales-détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs

Une comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques des pressions d'équilibre aux températures finales montre que la présence des ions Li⁺ à des concentrations relativement faibles (inférieures à 20 ppm) ne modifie pas les conditions d'équilibre des hydrates de gaz purs. En effet en l'absence de Li⁺, la pression d'équilibre des hydrates de CO₂ pour une température moyenne de 2°C est d'environ 15,6 bars.

Pour déterminer le nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs, le nombre de moles d'eau dans la structure des hydrates est déterminé par la conservation du nombre de moles de Li⁺ dans la phase liquide.

$$m_{eau}^H = m_{eau}^0 - m_{eau}^L = m_{eau}^0 - m_{eau}^0 \frac{[Li^+]_{ini}}{[Li^+]_{eq}} = m_{eau}^0 \left(1 - \frac{[Li^+]_{ini}}{[Li^+]_{eq}} \right)$$

La différence de quantité de matière dans la phase gazeuse entre l'état initial et l'état final (équilibre) permet d'obtenir la quantité se trouvant dans la phase liquide et hydrate :

$$n^{H+L} = \Delta n^G = \frac{P_i V_G}{Z_i R T_i} - \frac{P_{eq} V_G}{Z_f R T_f}$$

Pour déterminer la quantité de gaz piégée dans les hydrates, il faut soustraire la solubilité du gaz dans le liquide. On obtient ainsi :

$$n^H = \Delta n^G - m_{eau}^0 \frac{[Li^+]_{ini}}{[Li^+]_{eq}} X_{gaz}^L$$

où X_{gaz}^L désigne la solubilité du gaz dans le liquide dans les conditions d'équilibre (P_{eq} , T_f)

Le nombre d'hydratation se calcule alors par la relation :

1. Résultats thermodynamiques

$$n_{hyd}^{exp} = \frac{m_{eau}^H}{M_{eau} n^H}$$

Le tableau III.4 donne les valeurs du nombre d'hydratation déterminés expérimentalement et celles calculées théoriquement en utilisant le modèle thermodynamique de Van der Waals et Platteeuw. Pour rappel :

$$n_{hyd}^{calc} = \frac{1}{\sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N v_i \theta_j^i}$$

<i>Exp.</i>	$[Li^+]_i$	$[Li^+]_{eq}$	X_{gaz}^L	n_{hyd}^{exp}	θ <i>petite</i> <i>cavité</i>	θ <i>grande</i> <i>cavité</i>	n_{hyd}^{calc}
No 1	14,4	16,98	0,01837	6,35	0,7571	0,9836	6,2
No 2	17,58	21,19	0,01664	6,23	0,7463	0,9827	6,2
No 3	15,82	18,5	0,018	6,65	0,749	0,9829	6,2
No 4	14,58	16,8	$8,5 \cdot 10^{-4}$	6,29	0,8881	0,9767	6,0
No 5	13,2	14,65	$7,83 \cdot 10^{-4}$	6,14	0,878	0,9744	6,1
No 6	12,98	14,6	$7,89 \cdot 10^{-4}$	6,09	0,8788	0,9746	6,0

Tableau III.4. Détermination du nombre d'hydratation des hydrates de gaz purs

Le tableau III.4 montre des nombres d'hydratation déterminés expérimentalement qui sont proche des valeurs calculées par le modèle de Van der Waals et Platteeuw. L'erreur sur le CO₂ est environ de 6,7%. Deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

- Les ions Li⁺ ne participent pas à la structure des hydrates et par conséquent les écarts observés entre les valeurs expérimentales et théoriques du nombre d'hydratation sont dus à des erreurs expérimentales. Ces erreurs expérimentales sont certainement dues à un mauvais prélèvement de la phase liquide (quelques cristaux d'hydrates passent certainement à travers le tube 1/16). Compte tenu du faible écart entre les valeurs expérimentales et théoriques, ces erreurs pourront être négligées.
- Les ions Li⁺ participent quand même à la structure des hydrates mais en très faible quantité. L'erreur qui sera commise en supposant que les ions Li⁺ ne participent pas à

1. Résultats thermodynamiques

la structure des hydrates sera du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales.

On peut donc tout simplement dire que dans le cas des hydrates de gaz purs, les ions Li^+ ne participent pas à la structure des hydrates. On peut donc déterminer les volumes des différentes phases présentes dans le réacteur en suivant l'évolution de la concentration des ions Li^+ dans le liquide.

1.3 Thermodynamique des hydrates mixtes TBAB-Gaz

Nous appelons hydrate mixte TBAB-Gaz un hydrate avec des cavités piégeant conjointement des molécules de gaz (CO_2 ou CH_4) et des molécules de TBAB. Il ne s'agit pas donc d'un mélange d'hydrate de TBAB et d'hydrate de gaz. Les conditions thermodynamiques d'équilibre sont donc totalement différentes ainsi que la capacité de stockage des gaz et le nombre d'hydratation. Pour nous assurer que nous ne formons pas un mélange d'hydrates purs, les expériences sont menées à des conditions de température ne permettant pas la formation d'hydrates de TBAB et à des conditions de pression excluant toute formation d'hydrates de gaz pur. Cependant nous pouvons nous interroger si la présence de gaz ne modifie pas les conditions d'équilibre de formation des hydrates de TBAB et vice versa et par conséquent on aurait la formation d'hydrates purs. La faible concentration des gaz dans l'eau nous amène à penser qu'ils influent peu sur les conditions d'équilibre des hydrates de TBAB. Cependant la présence de TBAB dans l'eau peut modifier le coefficient d'activité de l'eau ; les conditions d'équilibre des hydrates purs de gaz peuvent en être affectées. Cependant les fortes différences de pression et la stœchiométrie des hydrates formés ne pourraient pas être expliquées. Nous retiendrons donc que nous formons des hydrates mixtes TBAB-Gaz

1.3.1 Hydrates mixtes et pression d'équilibre

Pour déterminer les conditions d'équilibre des hydrates mixtes TBAB-Gaz, nous avons dans un premier temps formé ces hydrates à partir de solution initiale à 5 ou 10% massique en TBAB. Au-delà de la concentration de 10% massique en TBAB, la fraction volumique des hydrates augmente et nous risquons de prélever beaucoup de cristaux en échantillonnant le liquide. Pour avoir des points d'équilibre nous avons dissocié les hydrates en chauffant le réacteur (en première approche). La température, la pression et la concentration de TBAB dans le liquide augmentent; le degré de liberté du système augmente par rapport au cas des hydrates purs. Il serait intéressant de voir l'influence des différents paramètres sur l'équilibre de ces hydrates. La concentration en TBAB dans le liquide n'est pas contrôlable dans notre cas. Le paramètre le mieux maîtrisé ici est la température. Nous avons donc choisi en seconde approche de dissocier les hydrates en dépressurant le réacteur par petits paliers de pression pour maintenir une température constante dans le réacteur. Les tableaux III.5 et III.6 donnent les résultats de l'équilibre thermodynamique des hydrates de TBAB- CH_4 et de TBAB- CO_2 .

1. Résultats thermodynamiques

		P_{CH_4} (bar)	T (°C)	IR	[TBAB] (%)		
Dissociation par chauffage	[TBAB] ₀ =5,6%	35,49	6,1	1,3351	2,17		
		35,98	7,6	1,3361	2,72		
		37,02	10,2	1,3371	3,28		
		37,74	11,6	1,3382	3,89		
		46,91	12,2	1,3412	5,56		
	[TBAB] ₀ =9,74%	48,31	14,4	1,342	6,00		
		49,5	15,5	1,345	7,67		
		51,04	16,4	1,3478	9,22		
		Dissociation par dépressurisation	[TBAB] ₀ =6%	31,74	7,3	1,3348	2,00
				26,6	7,3	1,3355	2,39
21,5	7,2			1,336	2,67		
17,65	7,2			1,3362	2,78		
14,21	7,2			1,3365	2,94		
10,91	7,3			1,3372	3,33		
8,18	7,2			1,3394	4,56		
6,28	7,2			1,34	4,89		
5,41	7,2			1,3411	5,50		
[TBAB] ₀ =10,4%	10,07			9,1	1,342	6,00	
	8,15	9,1	1,3431	6,61			
	6,78	9,1	1,3445	7,39			
	5,4	9	1,3462	8,33			
	3,87	9	1,3479	9,28			

*Tableau III.5. Conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates TBAB-CH₄
(IR=Indice de réfraction)*

1. Résultats thermodynamiques

		P_{CO_2} (bar)	T (°C)	IR	[TBAB] (%)
Dissociation par chauffage	[TBAB] ₀ =4,97%	14,7	7,3	1,337	3,22
		15,7	9,4	1,3378	3,67
		16,3	10,5	1,3384	4,00
		16,99	11,7	1,339	4,33
	[TBAB] ₀ =9,9%	12,77	9,6	1,341	5,44
		13,34	10,5	1,3417	5,83
		14,67	11,9	1,3441	7,17
		15,42	15,6	1,348	9,33
Dissociation par dépressurisation	[TBAB] ₀ =6%	14,27	7,2	1,3361	2,72
		11,3	7,3	1,337	3,22
		10	7,2	1,3381	3,83
		8,31	7,1	1,3385	4,06
		7,13	7,2	1,339	4,33
		5,97	7,2	1,3391	4,39
		4,9	7,2	1,3402	5,00
		3,8	7,3	1,3413	5,61
	[TBAB] ₀ =9,74%	10,71	9,3	1,3419	5,94
		8,7	9,2	1,3422	6,11
		6,81	9,1	1,3432	6,67
		5,37	9,1	1,345	7,67
		4,06	9,1	1,3471	8,83
		3,25	9,2	1,348	9,33

*Tableau III.6. Conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates TBAB-CO₂
(IR=Indice de réfraction)*

Pour mieux comprendre la formation des hydrates mixtes, les figures III.3 et III.4 donnent les différents types d'hydrates susceptibles de se former sur un large domaine de pression de CH₄ ou de CO₂ et de composition massique en TBAB pour une température constante. Sur les ces graphes sont représentées les courbes d'équilibre des hydrates mixtes TBAB-Gaz, une droite horizontale représentant la pression d'équilibre des hydrates purs de gaz qui est indépendante de la composition en TBAB à la température spécifiée, une droite verticale qui représente la concentration d'équilibre des hydrates purs de TBAB à la température expérimentale. Nous pouvons donc nous assurer que dans le domaine I nous ne formons pas de mélange d'hydrates purs mais un hydrate mixte. Cependant nous ne pouvons pas avoir la certitude de ne pas former des hydrates mixtes en plus des hydrates purs dans les domaines II, III et IV. La logique voudrait qu'on forme des hydrates mixtes dans ces domaines puisque les conditions de pression et de concentration y sont favorables. Nous pourrions donc généraliser en disant qu'à droite de la courbe d'équilibre des hydrates mixtes, nous aurons toujours des hydrates mixtes mélangés ou non à des hydrates purs de TBAB et/ou de Gaz.

1. Résultats thermodynamiques

Nous pouvons remarquer qu'à température constante la pression d'équilibre des hydrates mixtes diminue quand la concentration en TBAB dans le liquide augmente.

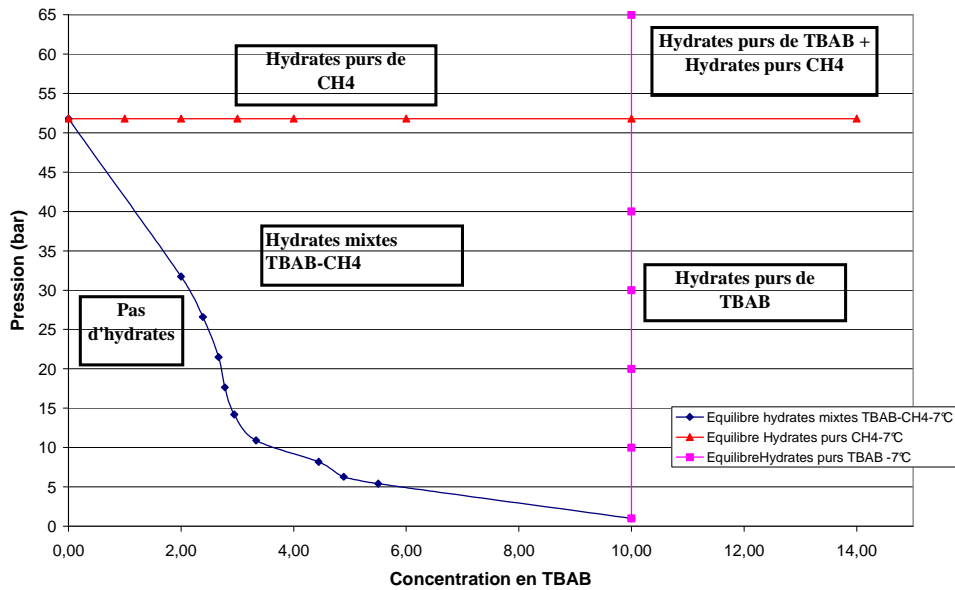


Figure III.3. Différentes hydrates formés à partir d'une solution Eau-TBAB et CH_4 à une température de $7^\circ C$

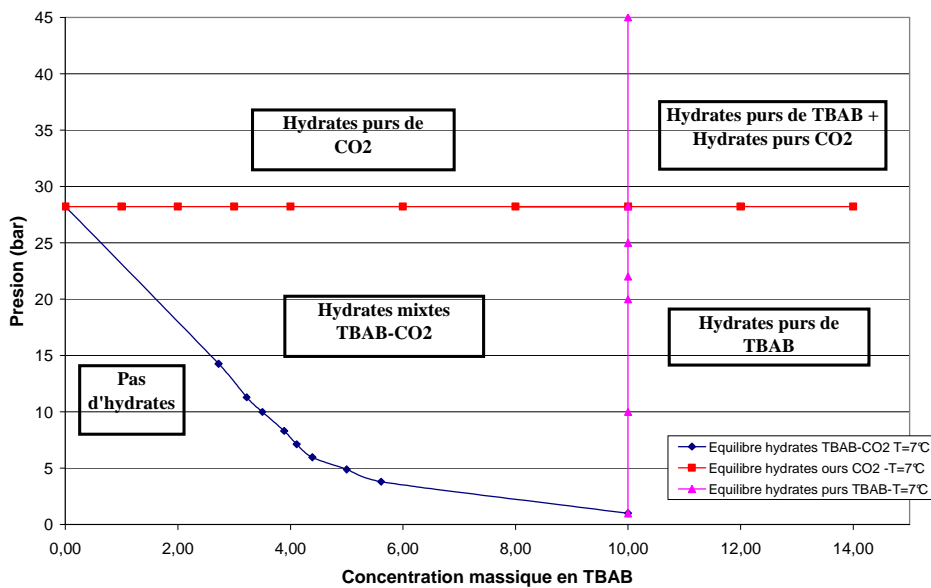


Figure III.4. Différentes hydrates formés à partir d'une solution Eau-TBAB et CO_2 à une température de $7^\circ C$

La pression de formation des hydrates mixtes est très inférieure à la pression de formation des hydrates purs de gaz. La figure III.5 montre l'évolution du rapport de la pression d'équilibre des hydrates de gaz purs sur la pression d'équilibre hydrates mixtes en fonction de la concentration en TBAB. On peut voir que la pression d'équilibre en l'absence de TBAB peut être supérieure de 2 à 16 fois la pression d'équilibre des hydrates mixtes suivant le gaz. Ce

1. Résultats thermodynamiques

rapport de pression augmente quand la concentration de TBAB dans le liquide augmente à température constante. Concernant l'influence de la température sur le rapport de pression, le graphe III.5 semble montrer qu'à concentration de TBAB constante, le rapport de pression est plus important à plus faible température. En effet nous pouvons remarquer par exemple pour le CO₂ un même rapport de pression à 6 pour les températures de 7 et 9°C sachant que les concentrations d'équilibre de TBAB sont respectivement de 4 et 6% pour ces températures.

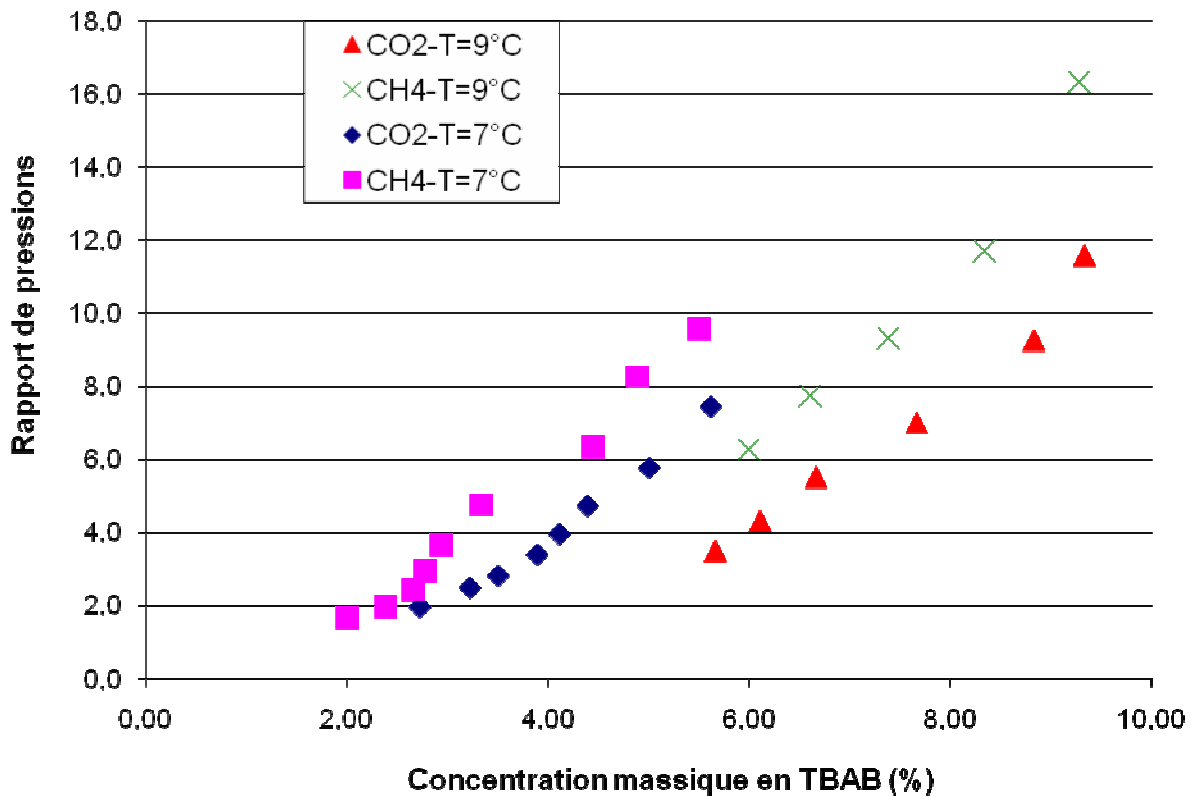


Figure III.5. Rapport des pressions d'équilibre avec et sans TBAB

La modélisation thermodynamique de l'équilibre des hydrates mixtes est très complexe parce que nous ne connaissons pas pour le moment leur structure cristallographique (nombre de cavités, taille des cavités, taux d'occupation). Nous ne pouvons donc pas prétendre à une modélisation théoriquement correcte. Cependant d'un point de vue Procédés, nous proposons de donner des corrélations reliant le rapport de pression à la concentration en TBAB dans le liquide à température constante. Ce rapport de pression semble suivre une loi polynomiale du second ordre en fonction de la concentration en TBAB pour des températures de 7 et 9°C. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{P_{eq}(\text{hydrates_gaz})}{P_{eq}(\text{hydrates_mixtes})} = A[\text{TBAB}]^2 + B[\text{TBAB}] + C$$

1. Résultats thermodynamiques

où les coefficients A , B et C dépendent du gaz étudié et de la température. Le tableau III.7 donne les valeurs de constantes A , B et C pour le CO_2 et pour le CH_4 pour deux températures différentes (7 et 9°C).

CO_2			
	A	B	C
T=7°C	0,3045	-0,6299	1,3788
T=9°C	0,2231	-1,3048	3,936
CH_4			
	A	B	C
T=7°C	0,0986	1,5902	-2,1545
T=9°C	0,5513	-5,4848	19,5845

Tableau III.7. Coefficients polynôme interpolation rapport pression

Pour être plus complet, nous pouvons supposer une relation entre les coefficients (A , B , C), la température expérimentale et une donnée caractérisant le gaz étudié (taille de la molécule par exemple). On peut donc écrire :

$$(A, B, C) = f(T, \kappa)$$

κ étant un paramètre caractéristique de la molécule de gaz

La fonction f pourra être déterminée en effectuant des mesures d'équilibre thermodynamique à plusieurs températures et pour plusieurs gaz.

1.3.2 Nombre d'hydratation par rapport au TBAB des hydrates mixtes

Dans le cas des hydrates mixtes, nous définissons le nombre d'hydratation par le rapport du nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules de TBAB. La détermination de ce nombre d'hydratation en fonction de la concentration en TBAB et des concentrations en ions Li^+ dans le liquide est détaillé dans les sections 1.1 et 1.2. Nous avons préalablement montré que les ions Li^+ ne participent à la structure des hydrates de gaz purs ainsi que les hydrates de TBAB. Nous supposons alors que dans le cas des hydrates mixtes, ils ne participent pas non plus dans la structure des hydrates.

Le tableau III.8 récapitule les valeurs des nombres d'hydratation pour le CH_4 et pour le CO_2 pour deux valeurs de températures. La figure III.6 donne l'évolution du nombre de moles d'eau par nombre de moles de TBAB en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide et pour deux valeurs de températures. Le nombre d'hydratation par rapport au TBAB de l'hydrate mixte ne dépend pratiquement pas de la concentration en TBAB à température constante dans le liquide. Il dépend par contre de la température d'équilibre et du gaz étudié. Le nombre d'hydratation est inversement proportionnel à la température d'équilibre. Il passe de 125 à 75 pour le CO_2 quand la température passe de 7 à 9°C et de 225 à 100 pour la même variation de température pour le CH_4 .

1. Résultats thermodynamiques

Concernant l'influence du gaz, on peut remarquer que dans le cas du CH_4 le nombre de moles d'eau consommée est plus important que dans le cas du CO_2 à la même température. Ce nombre étant égal à 100 pour le CH_4 et 75 pour le CO_2 à la température de 9°C . On peut donc imaginer une structure de cavités différente dans le cas des deux gaz. La quantité de gaz piégée dans les hydrates mixtes en serait alors affectée.

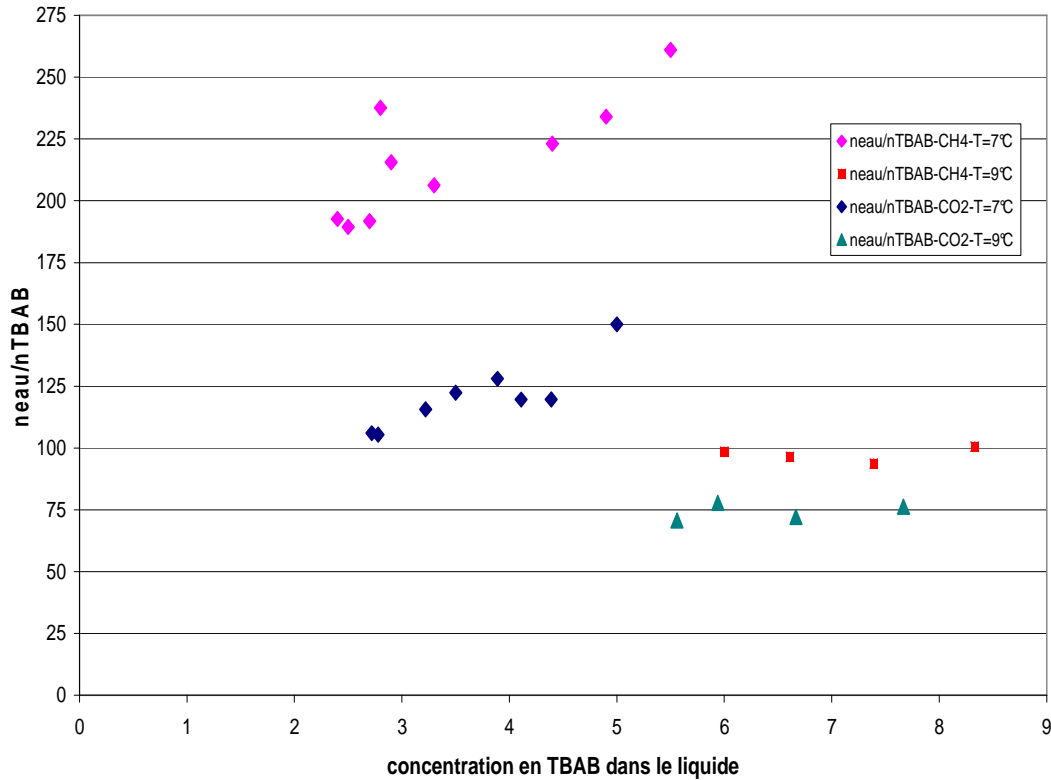


Figure III.6. Evolution de $n_{\text{eau}}/n_{\text{TBAB}}$ en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide pour deux valeurs de température

1.3.3 Capacité de stockage des hydrates mixtes

La capacité de stockage de gaz pour les hydrates mixtes est équivalente au rapport entre le nombre de moles de gaz piégé et le nombre de moles de TBAB. Cette définition permet de pouvoir comparer la capacité de stockage dans le cas des hydrates de gaz purs et dans le cas des hydrates mixtes. La détermination de ce rapport est détaillée dans les sections 1.1 et 1.2 mais en n'oubliant pas d'enlever la quantité de gaz perdue par dépressurisation et aussi la solubilité des gaz dans la solution Eau-TBAB. Cette solubilité des gaz est déterminée dans la section III.2.5. Les valeurs des ratios $n_{\text{eau}}/n_{\text{gaz}}$ sont aussi consignées dans les tableaux III.8. Le graphique III.7 représente l'évolution de ce rapport en fonction de la concentration en TBAB pour le CO_2 et le CH_4 et deux valeurs de température.

La capacité de stockage du CO_2 dans les hydrates semble très peu dépendante de la concentration en TBAB et de la température d'équilibre. Le ratio est à peu près constant entre 60 et 70. Nous avons vu plus haut que la quantité de TBAB dans les hydrates augmente quand

1. Résultats thermodynamiques

la température augmente. Un nombre de moles de gaz piégé constant signifie un taux d'occupation des cavités qui dépend très peu de la température. On peut donc imaginer que les hydrates de CO_2 conservent la même structure pour les températures de 7 et 9°C.

Concernant le CH_4 , le rapport est aussi pratiquement constant à 35 pour une température de 7°C. Contrairement au CO_2 , le rapport dépend de la température et passe entre 10 et 15 à la température de 9°C. Ces valeurs du ratio plus faible pour le CH_4 peuvent s'expliquer soit par une meilleure occupation des cavités formées par le CH_4 que le CO_2 dans le cas où la structure de l'hydrate mixte est la même. Nous pouvons aussi avoir deux structures différentes avec pour les hydrates mixtes TBAB- CH_4 la formation de petites cavités occupables seulement par des molécules de petites tailles telles que le CH_4 . La variation du ratio en fonction de la température pour le CH_4 peut aussi s'expliquer par la formation d'autres structures.

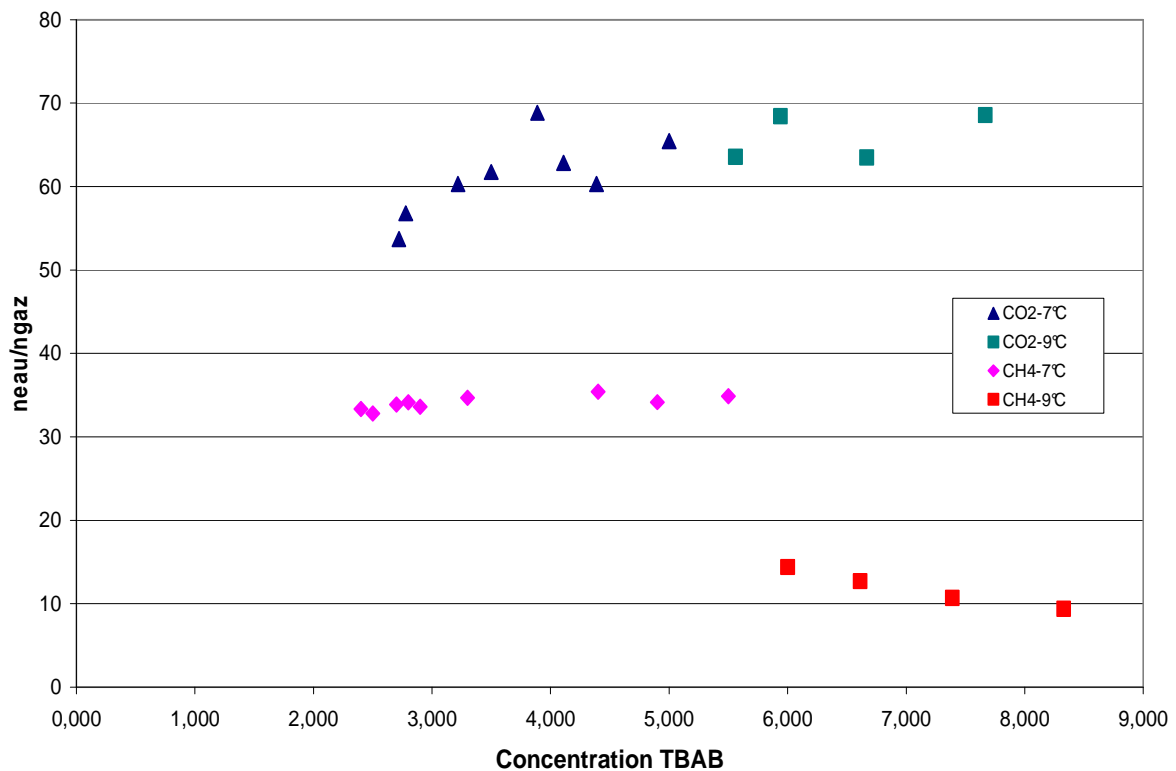


Figure III.7. Evolution de $n_{\text{eau}}/n_{\text{gaz}}$ en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide pour deux valeurs de température

Ne pouvant pas calculer pour l'instant le volume molaire des hydrates mixtes (structure exacte non connue), nous n'exprimons pas la capacité de stockage en volume. Pour comparer la capacité de stockage des hydrates mixtes à celle des hydrates de gaz purs, nous retiendrons les stœchiométries des hydrates suivantes (tableau III.9)

On peut voir que pour le CO_2 , la capacité de stockage des hydrates mixtes exprimée en moles est 10 fois inférieure à celle des hydrates de gaz purs. Pour le CH_4 , la perte de capacité de stockage est moins significative entre 1,6 et 6 fois inférieure à celle des hydrates purs. En

1. Résultats thermodynamiques

conclusion, le compromis entre le gain au niveau des pressions de formation et la perte de capacité de stockage montre un intérêt plus important pour les hydrates mixtes TBAB-CH₄.

CH4 T=7°C				CH4 T=9°C			
[TBAB] (%)	ngaz/nTBAB	neau/nTBAB	neau/ngaz	[TBAB] (%)	ngaz/nTBAB	neau/nTBAB	neau/ngaz
2,4	5,83	192,6	33,34	6	9,26	98,5	14,4
2,5	5,72	189,4	32,8	6,611	10,79	96,37	12,7
2,7	5,65	191,7	33,88	7,39	12,78	93,7	10,7
2,8	6,96	237,6	34,15	8,33	16,78	100,6	9,4
2,9	6,41	215,6	33,6				
3,3	5,95	206,2	34,67				
4,4	6,31	223	35,39				
4,9	6,37	234	34,16				
5,5	7,5	261	34,86				

Tableau III.8.a. Nombre d'hydratation et capacité de stockage des hydrates mixtes TBAB-CH₄

CO2 T=7°C				CO2 T=9°C			
[TBAB] (%)	ngaz/nTBAB	neau/nTBAB	neau/ngaz	[TBAB] (%)	ngaz/nTBAB	neau/nTBAB	neau/ngaz
2,720	2,07	106	53,7	5,94	1,23	77,8	68,44
2,778	1,93	105,4	56,8	5,56	1,21	70,7	63,55
3,220	2,12	115,64	60,3	6,667	1,25	72,14	63,49
3,500	2,16	122,38	61,74	7,667	1,14	76,28	68,57
3,889	2,15	128	68,84				
4,110	2,08	119,6	62,85				
4,389	2,29	119,7	60,3				
5,000	2,65	150	65,45				

Tableau III.8.b Nombre d'hydratation et capacité de stockage des hydrates mixtes TBAB-CO₂

	nombre molécules d'eau	nombre molécules TBAB	nombre molécules gaz
CO2-Hydrates mixtes T = 7°C	1	120	60-70
CO2-Hydrates mixtes T = 9°C	1	75	60-70
CH4-Hydrates mixtes T = 7°C	1	200-250	35
CH4-Hydrates mixtes T = 9°C	1	100	10-15
Hydrates de gaz purs	1	--	6

Tableau III.9. Stœchiométrie des hydrates mixtes TBAB-Gaz et hydrates purs de gaz

1.4 Solubilité du CO₂ et du CH₄ dans la solution Eau-TBAB

La détermination des solubilités des gaz dans la solution Eau-TBAB est indispensable aussi bien dans l'évaluation de la capacité de stockage des hydrates mixtes que toute tentative ultérieure de modélisation de l'équilibre thermodynamique des hydrates mixtes. La solubilité est exprimée ici comme la quantité de gaz (en moles) contenu dans la quantité de liquide (en moles) à saturation. Les expériences que nous avons effectuées nous permettent de déterminer la solubilité du CO₂ ou du CH₄ dans une solution Eau-TBAB de concentration en TBAB de 5 et 10% massique pour différents couples de température et de pression.

CO ₂						
[TBAB] (%)	T (K)	P (bar)	Sol. (avec TBAB)	Sol. eau pure	Ecart	h (Pa ⁻¹) avec TBAB
10% massique	282,85	8,11	5,725E-03	7,462E-03	-23%	7,27E-09
	283,45	9,45	6,534E-03	8,441E-03	-23%	7,18E-09
	285,35	8,25	5,659E-03	6,999E-03	-19%	7,03E-09
	287,35	9,75	6,349E-03	7,693E-03	-17%	6,81E-09
	287,95	8,45	5,539E-03	6,608E-03	-16%	6,75E-09
	289,45	10,70	6,683E-03	7,876E-03	-15%	6,50E-09
	290,55	8,73	5,298E-03	6,310E-03	-16%	6,25E-09
5% massique	281,05	9,02	7,412E-03	8,747E-03	-15%	8,52E-09
	281,75	8,96	7,283E-03	8,493E-03	-14%	8,42E-09
	282,95	9,20	6,716E-03	8,368E-03	-20%	8,02E-09
	283,25	9,32	7,153E-03	8,387E-03	-15%	7,96E-09
	286,45	9,75	6,788E-03	7,907E-03	-14%	7,22E-09

Tableau III.10. Solubilité du CO₂ dans des solutions Eau-TBAB

Les résultats consignés dans le tableau III.10 montrent que la solubilité du CO₂ diminue très légèrement dans le cas d'une solution Eau-TBAB comparée à la solubilité dans de l'eau pure. La solubilité du CO₂ dans l'eau pure est déterminée à partir du programme de calcul de Diamond et Akinfiyev (2003). Les écarts entre la solubilité dans l'eau pure et dans la solution Eau-TBAB varient de 15 à 20%. Nous avons pu remarquer l'influence importante de la pression sur les valeurs calculées de solubilités. La précision du capteur de pression combinée aux éventuelles erreurs expérimentales ne permet pas de confirmer la tendance consistant à croire que la solubilité du CO₂ diminue dans le cas d'une solution Eau-TBAB.

Dans le cas du CH₄, nous observons un comportement différent (tableau III.11). Les valeurs de solubilités dans de l'eau pure sont calculées à partir de l'équation III.2 avec des données de constantes de Henry de Holder (1980). La présence de TBAB dans le liquide augmente de

1. Résultats thermodynamiques

façon considérable la solubilité du CH₄ dans le liquide. La solubilité est facilement multipliée par 2 en présence de TBAB. La concentration en TBAB dans le liquide a aussi une influence assez significative sur cette augmentation de la solubilité. Plus la concentration en TBAB dans le liquide est importante, plus le CH₄ est soluble dans la solution.

Les données expérimentales obtenues doivent permettre d'établir des corrélations permettant de prédire la solubilité du CO₂ et du CH₄ dans une solution Eau-TBAB pour n'importe quel couple de température et de pression. Pour cela, nous résolvons l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur par l'approche γ - γ (voir section 3.2.3 du chapitre I) en supposant un coefficient d'activité à dilution infinie égal à 1. On obtient alors la relation classique (Eq III.2):

CH ₄						
[TBAB] (%)	T (K)	P (bar)	Sol. (avec TBAB)	Sol. eau pure	Ecart	h (Pa ⁻¹) avec TBAB
10% massique	282,25	9,13	7,68E-04	3,03E-04	154%	8,72E-10
	282,65	8,83	7,36E-04	2,91E-04	153%	8,62E-10
	282,95	9,7	7,11E-04	3,17E-04	124%	8,57E-10
	283,55	8,88	7,14E-04	2,87E-04	149%	8,31E-10
	284,75	9,28	7,01E-04	2,93E-04	139%	7,84E-10
	285,25	9,8	6,97E-04	3,06E-04	127%	7,38E-10
	286,35	9,07	6,06E-04	2,78E-04	118%	6,91E-10
	287,65	9,95	6,31E-04	2,97E-04	112%	6,80E-10
289,35	10,1	5,47E-04	2,92E-04	87%	6,4E-10	
5% massique	280,85	11,40	8,14E-04	3,87E-04	110%	7,29E-10
	281,35	13,26	9,22E-04	4,45E-04	107%	7,14E-10
	281,45	13,31	9,17E-04	4,46E-04	106%	7,05E-10
	282,85	11,54	7,54E-04	3,77E-04	100%	6,67E-10
	284,75	13,57	8,18E-04	4,26E-04	92%	6,20E-10
	284,85	13,54	8,11E-04	4,25E-04	91%	6,18E-10

Tableau III.11. Solubilité du CH₄ dans des solutions Eau-TBAB

$$X = h \frac{f(T, P)}{\exp\left(\frac{PV^\infty}{RT}\right)}$$

où $f(T, P)$ est la fugacité du gaz (en Pascals) en fonction de la température T et de la pression P , h la constante de Henry en Pa⁻¹ et le terme en exponentiel représente le facteur correctif de

1. Résultats thermodynamiques

Poynting dans le lequel le volume molaire à dilution infinie est supposé constant à 32 cm³/mol.

Nous pouvons remarquer qu'à partir des mesures de solubilité pour des couples de température et de pression, il est possible, après calcul de la fugacité par une équation d'état, d'accéder à la constante de Henry (voir tableaux III.10 et III.11). La constante de Henry dépend très peu de la pression mais est inversement proportionnelle à la température d'après sa définition dans l'équation III.2. On comprendra alors très simplement que la solubilité augmente quand la constante de Henry augmente. Les graphes III.8 et III.9 montrent l'évolution des constantes de Henry du CO₂ et du CH₄ dans des solutions à 5% et 10% massique en TBAB en fonction de la température. Ils montrent également une comparaison par rapport à l'eau pure. Dans le cas de l'eau pure, les constantes de Henry utilisées sont celles obtenues par la corrélation de Holder (1980) donnant la relation suivante entre la constante de Henry (H) en bars et la température en K.

$$H = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right)$$

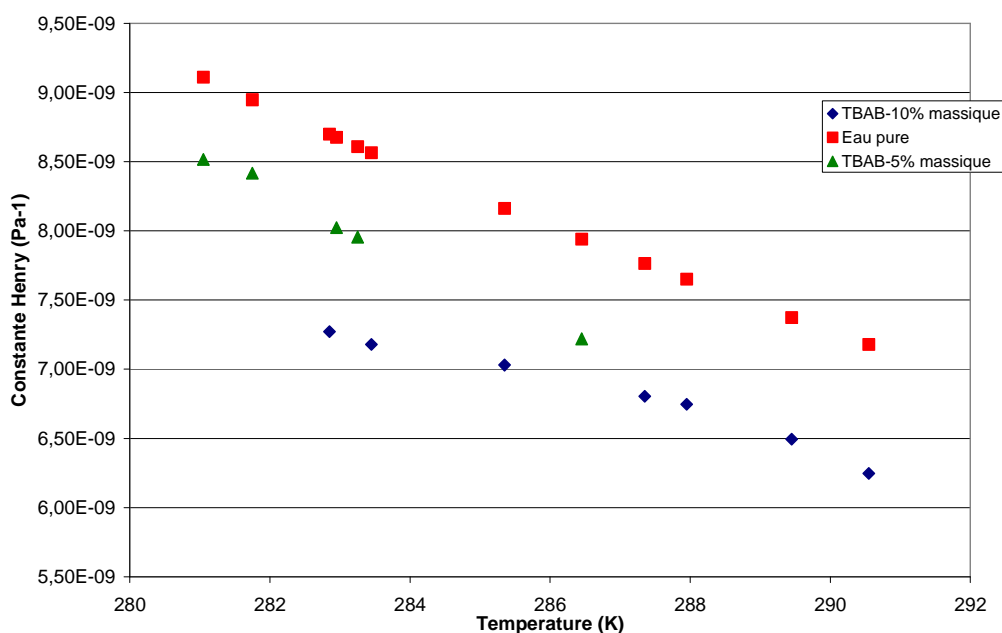


Figure III.8. Evolution constante de Henry du CO₂ dans solution avec et sans TBAB

Nous pouvons remarquer que dans le cas du méthane, la constante de Henry peut être multipliée jusqu'à 3 dans une solution Eau-TBAB par rapport à l'eau pure contrairement au CO₂ où nous notons une légère baisse légère et irrégulière en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide. Nous retiendrons donc que la solubilité du CO₂ est très peu affectée par la présence de TBAB dans le liquide.

La prédiction des solubilités du CO₂ et du CH₄ dans des solutions Eau-TBAB passe nécessairement par la détermination des constantes de Henry. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la corrélation de Holder (équation III.3) et en ajustant les paramètres A et B en fonction de nos résultats expérimentaux. Le choix de fixer la constante A à la valeur

1. Résultats thermodynamiques

déterminée par Holder dans le cas de l'eau pure a été fait. Nous ajustons donc le paramètre B aux données de solubilité en minimisant la fonction objectif :

$$F = \sum_i |h_{\text{exp}} - h_{\text{calc}}|$$

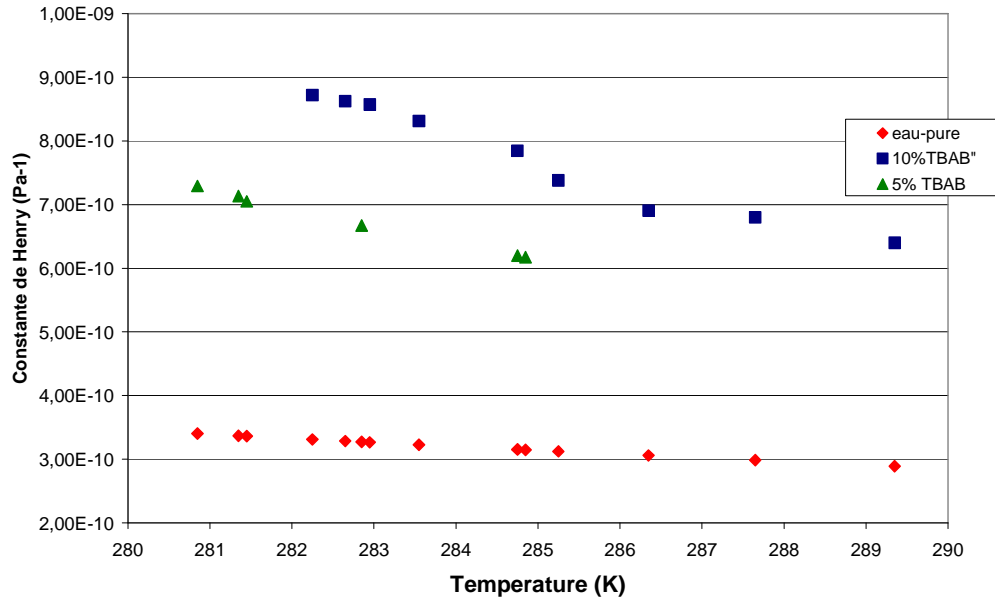


Figure III.9. Evolution constante de Henry du CH₄ dans solution avec et sans TBAB

La procédure d'optimisation permet d'obtenir les constantes A et B consignées dans le tableau III.12 pour le CO₂ et le CH₄.

Les valeurs des constantes de Henry calculées avec les constantes optimisées A et B ainsi que les valeurs expérimentales sont regroupés dans le tableau III.13.

CH ₄			
	[TBAB]=10%	[TBAB]=5%	Eau pure (d'après Holder)
A	15,826277	15,826277	15,826277
B	-1818,4	-1760,4	-1559,0631
CO ₂			
	[TBAB]=10%	[TBAB]=5%	Eau pure (d'après Holder)
A	14,2831	14,2831	14,2831
B	-2009,9	-2028,2	-2050,3265

Tableau III.12. Constantes de calcul de la constante de Henry du CO₂ et du CH₄ dans une solution avec ou sans TBAB

1. Résultats thermodynamiques

Le graphe III.10 représente l'évolution de la constante optimisée B en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide. Pour le CO_2 , la constante B évolue très peu en fonction de la concentration en TBAB, ce qui confirme encore la faible dépendance de la solubilité du CO_2 en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide. Dans le domaine de concentration de 0 à 10% massique en TBAB, nous pourrions prendre une valeur moyenne à $B = -2030$ pour déterminer la solubilité du CO_2 dans la solution Eau-TBAB.

Concernant le CH_4 , la constante B varie et dépend fortement de la concentration en TBAB avec une relation polynomiale. Ne disposant pas de points supplémentaires à d'autres concentrations dans l'intervalle 0-10% et compte tenu faible domaine de concentration, nous faisons l'hypothèse que la constante B suit une loi du second ordre en fonction de la concentration en TBAB. Cette approximation est assez grossière dans le sens où nous ne disposons que de trois points expérimentaux mais elle nous permet de déterminer la constante de Henry en fonction de la concentration massique en TBAB (%) dans le faible domaine 0-10%. On pourra donc faire l'approximation suivante :

$$B = 2,8667[\text{TBAB}]^2 - 54,601[\text{TBAB}] - 1559,1$$

Cette relation approximative est uniquement valable dans le domaine de concentration de 0-10%.

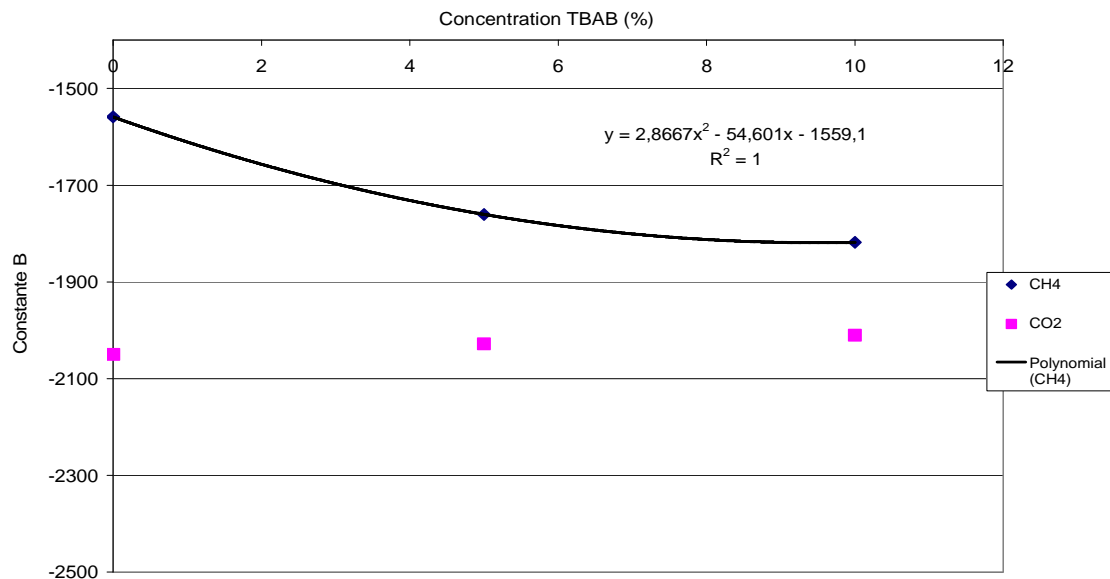


Figure III.10. Variation de la constante B du CH_4 de la constante de Henry en fonction de $[\text{TBAB}]$

1. Résultats thermodynamiques

CO₂				
	Temp (K)	$h_{\text{exp}} (\text{Pa}^{-1})$ ($\times 1.10^{-9}$)	$h_{\text{calc}} (\text{Pa}^{-1})$ ($\times 1.10^{-9}$)	$ (h_{\text{exp}}-h_{\text{calc}})/h_{\text{exp}}$
[TBAB]=10%	282,85	7,27	7,54	3,55%
	283,45	7,18	7,43	3,35%
	285,35	7,03	7,08	0,77%
	287,35	6,8	6,75	0,88%
	287,95	6,75	6,65	1,48%
	289,45	6,50	6,41	1,30%
	290,55	6,25	6,25	0,02%
[TBAB]=5%	281,05	8,52	8,42	1,12%
	281,75	8,42	8,27	1,75%
	282,95	8,02	8,02	0,00%
	283,25	7,96	7,96	0,08%
	286,45	7,22	7,35	1,79%

CH₄

	Temp (K)	$h_{\text{exp}} (\text{Pa}^{-1})$ ($\times 1.10^{-10}$)	$h_{\text{calc}} (\text{Pa}^{-1})$ ($\times 1.10^{-10}$)	$ h_{\text{exp}}-h_{\text{calc}}/h_{\text{exp}}$
[TBAB]=10%	282,25	8,72	8,30	5,05%
	282,65	8,62	8,22	4,86%
	282,95	8,57	8,17	4,93%
	283,55	8,31	8,06	3,17%
	284,75	7,84	7,84	0,01%
	285,25	7,38	7,76	4,86%
	286,35	6,91	7,57	8,76%
	287,65	6,80	7,35	7,54%
	289,35	6,40	7,09	9,68%
[TBAB]=5%	280,85	7,29	6,97	4,60%
	281,35	7,14	6,89	3,50%
	281,45	7,05	6,88	2,50%
	282,85	6,67	6,67	0,00%
	284,75	6,20	6,40	3,10%
	284,85	6,18	6,38	3,27%

Tableau III.13. Résultats optimisation paramètres A et B de la constante de Henry

1.5 Thermodynamique des hydrates mixtes (CO₂+CH₄) sans TBAB

Nous avons étudié expérimentalement les diagrammes de phases pour voir la distribution des composés (CH₄ et CO₂) dans les différentes phases présentes dans le système (Liquide, Hydrate et Gaz). Notons que nous avons pris le soin de ne pas atteindre le point de rosée de nos mélanges gazeux. La phase gaz ne se liquéfie pas par conséquent. Les diagrammes de phases permettent de juger la faisabilité du procédé de séparation par formation d'hydrates. Nous considérons ici le cas où nous n'avons pas besoin d'additif pour réduire la pression de

1. Résultats thermodynamiques

formation des hydrates mixtes, c'est-à-dire le cas où nous disposons de pression suffisante en amont.

Les expériences sont réalisées à température constante. Les résultats pour les isothermes à 1°C, 4°C et 7°C sont consignés dans le tableau III.14.

1.5.1 Détermination des compositions expérimentales

La composition de la phase gaz est obtenue en analysant le mélange gazeux par chromatographie phase gaz. La pression d'équilibre est directement lue sur l'afficheur. Concernant la composition expérimentale des gaz dans les phases "Hydrate+Liquide" et Hydrate, elle est déterminée par bilan matière en fonction des pressions et des compositions de la phase gaz initiales et à l'équilibre. La composition en CO₂ dans la phase "Hydrate+Liquide" se détermine de la façon suivante. Les exposants *init* et *eq* se réfèrent respectivement à l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique final et l'indice *hyd+liq* à la phase "Hydrate+Liquide".

$$y_{CO_2})_{hyd+liq} = \frac{n_{CO_2})_{hyd+liq}}{n_{CO_2})_{hyd+liq} + n_{CH_4})_{hyd+liq}} = 1 - \frac{n_{CH_4})_{hyd+liq}}{n_T})_{hyd+liq}}$$

$$n_{CH_4})_{hyd+liq} = \frac{P_T^{init} z_{CH_4}^{init} V_R}{Z(P_T^{init}, T^{init})R} - \frac{P_T^{eq} z_{CH_4}^{eq} V_R}{Z(P_T^{eq}, T^{eq})R}$$

$$n_T})_{hyd+liq} = \frac{P_T^{init} V_R}{Z(P_T^{init}, T^{init})R} - \frac{P_T^{eq} V_R}{Z(P_T^{eq}, T^{eq})R}$$

où n_i désigne le nombre de moles du composé i , n_T le nombre de moles total (l'eau n'est pas prise en compte), P_T la pression totale du réacteur, V_R le volume du réacteur, Z le facteur de compressibilité du mélange gazeux à l'état initial ou à l'équilibre, T la température du milieu réactionnel et R la constante universelle des gaz parfaits.

La composition en CH₄ est le complément car nous ne tenons pas en compte l'eau dans nos diagrammes de phases :

$$y_{CH_4})_{hyd+liq} = 1 - y_{CO_2})_{hyd+liq}$$

La composition des gaz dans la phase hydrate n'est déterminée qu'après estimation du volume de liquide à l'équilibre. Le volume de liquide à l'équilibre est déterminé en suivant la concentration d'un traceur (Li⁺) dans la phase liquide.

$$V_L^{eq} = \frac{[Li^+]^{init} V_L^{init}}{[Li^+]^{eq}}$$

où V_L désigne le volume de liquide.

1. Résultats thermodynamiques

La composition en CO₂ dans la phase hydrate se calcule comme suit :

$$y_{CO_2})_{hyd} = \frac{n_{CO_2})_{hyd+liq} - n_{CO_2})_{liq}}{n_T})_{hyd+liq} - n_T})_{liq}}$$

$$n_T})_{liq} = V_L^{s,q} C_w$$

$$n_{CO_2})_{liq} = n_T})_{liq} x_{CO_2}$$

où C_w est la concentration molaire de l'eau et x_{CO_2} la solubilité molaire du CO₂ dans l'eau calculée à partir de la constante de Henry et de l'équation d'état de Peng Robinson. Le tableau III.14 donne les résultats expérimentaux pour trois valeurs de température (1°C, 4°C et 7°C) ainsi que les résultats obtenus à partir du modèle thermodynamique de Van der Waals et Platteeuw. La composition du CO₂ dans la phase gazeuse est désignée par y_{CO_2} et sa composition dans la phase "Hydrate+liquide" par x_{CO_2} .

<i>Temp</i> (°C)	<i>y</i> CO ₂)gaz	<i>Pres_exp</i> (bars)	<i>Pres_mod</i> (bars)	<i>x</i> CO ₂)hyd+liq
1	1	14,3	14,3	1,00
	0,720	15,6	16,3	0,92
	0,600	17,3	17	0,79
	0,352	20,4	20,6	0,56
	0,160	24,7	24,3	0,35
	0,080	26,5	26,6	0,17
	0	29	29,2	0,00
4	1	20,1	20,0	1
	0,639	23,3	23,6	0,9085
	0,523	25,2	25,1	0,7976
	0,364	27,6	27,8	0,6794
	0,112	35,0	34,3	0,2181
	0	38,5	38,7	0
7	1	29,0	29,0	1
	0,796	32,9	30,9	0,9
	0,2088	41,8	42,7	0,503
	0,1347	45,6	45,4	0,2239
	0	52,1	53,2	0

Tableau III.14. Résultats thermodynamiques des hydrates de mélange CO₂-CH₄

1.5.2 Détermination des compositions du modèle

Nous avons aussi modélisé la thermodynamique des hydrates mixtes de gaz par le modèle classique de van der Waals et Platteeuw. Les paramètres de Kihara utilisés sont dans le tableau III.15. Ce sont les mêmes paramètres de Kihara utilisés pour représenter la thermodynamique des hydrates de gaz purs. En les utilisant ici nous faisons l’hypothèse qu’il n’y a pas d’interactions majeures entre les molécules de CO₂ et de CH₄ piégées. Cette hypothèse a été vérifiée par les travaux de Uchida et *al.* (2005). Les paramètres d’interaction binaire pour le modèle de Peng Robinson utilisés sont dans le tableau III.16.

Composé	ϵ/k K	σ Å	a Å
CH ₄	154,54	3,165	0,3834
CO ₂	168,77	2,9818	0,6805

Tableau III.15. Paramètres de Kihara du CO₂ et du CH₄

$$\begin{aligned}
 &k_{ij}=0 \text{ pour } i=j \\
 &k_{ij}=0,1107 \text{ pour } i \neq j \\
 &k_{ij}=k_{ji}
 \end{aligned}$$

Tableau III.16. Paramètres d’interaction binaire pour le modèle de phase gaz de Peng et Robinson

Avec ce modèle thermodynamique nous ne pouvons pas déterminer les compositions dans la phase ‘‘Hydrate+Liquide’’. Le modèle est utilisé en spécifiant comme donnée d’entrée une composition de phase gaz à l’équilibre et une température. Les données de sortie sont la pression d’équilibre à la composition spécifiée et les taux d’occupation des différentes cavités par les différents gaz piégés. La composition de la phase hydrate est déterminée à partir des taux d’occupation :

$$x_{CO_2})_{hyd} = \frac{\sum_{cav=1,2} u_{cav} \theta_{CO_2}^{cav}}{\sum_{cav=1,2} u_{cav} \sum_i \theta_i^{cav}}$$

où l’indice *cav* se réfère à la cavité (1 pour la petite cavité et 2 pour la grande cavité des structures 1 et 2), l’indice *i* au gaz (CO₂ ou CH₄), *u_{cav}* représente le nombre de cavités de type *cav* formé par mole d’eau et θ_i^{cav} le taux d’occupation de la cavité *cav* par le composé *i*. Les taux d’occupation des cavités obtenus par le modèle à partir des compositions d’équilibre obtenus expérimentalement sont consignés dans le tableau III.16. Pour mieux comprendre le mécanisme de distribution des composés dans la phase hydrate, nous avons tracé l’évolution des rapports du taux d’occupation dans les petites cavités sur celui dans les grandes cavités en fonction de la pression (figure III.11). Nous pouvons voir que le CO₂ occupe

1. Résultats thermodynamiques

préférentiellement les grandes cavités (rapport inférieur à 1) tandis que le CH_4 est plus piégé dans les petites cavités (rapport supérieur à 1).

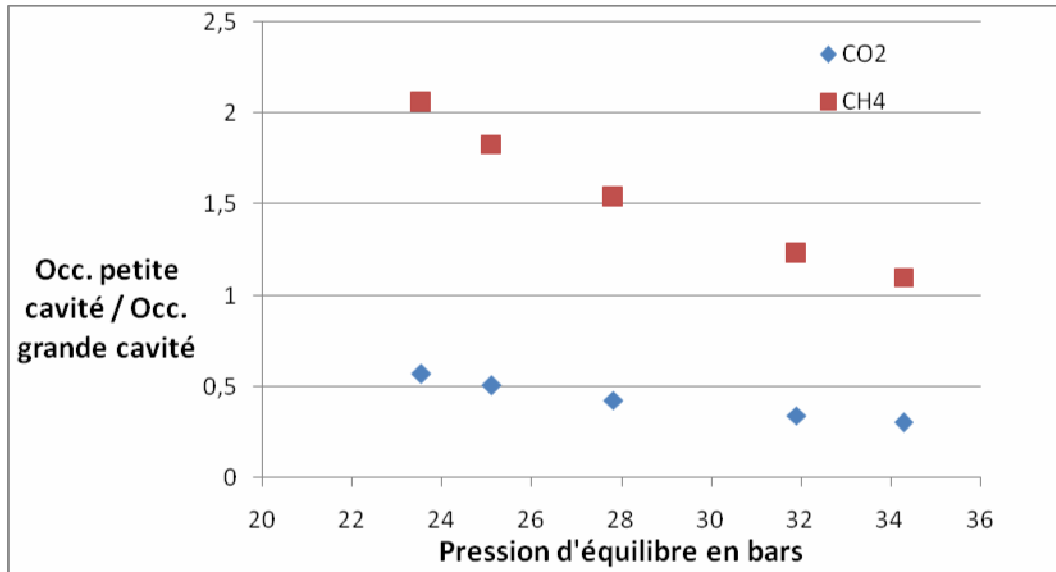


Figure III.11. Répartition du CO_2 et du CH_4 dans les cavités de la structure I à $T=4^\circ\text{C}$

Le CO_2 rentrant préférentiellement dans les grandes cavités qui sont 3 fois supérieures en nombre aux petites cavités, nous pouvons nous attendre à un appauvrissement de la phase gaz en CO_2 . La fraction molaire de CO_2 dans la phase gaz sera inférieure à celle dans la phase gaz en équilibre (figure III.12). Dans l'optique d'un captage de CO_2 , on s'intéressera alors plus particulièrement à la phase hydrate qui est enrichi en CO_2 .

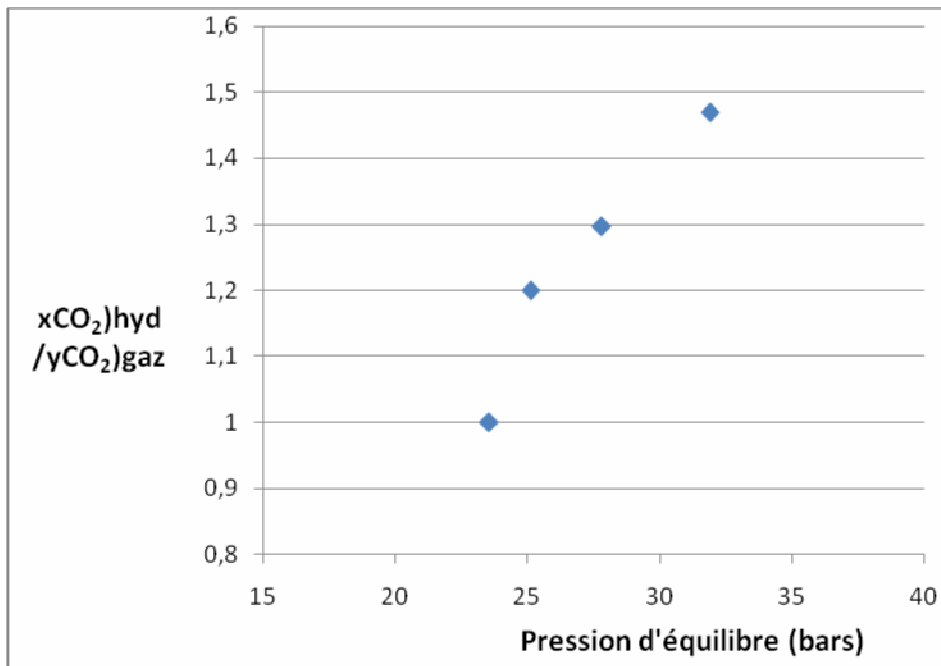


Figure III.12. Répartition du CO_2 dans les phases gaz et hydrate

1.5.3 Diagrammes de phases Gaz et "Hydrate+Liquide"

Les premières expériences réalisées ne contenaient pas de Li^+ , il nous était alors impossible de déterminer la composition de la phase hydrate. Cependant d'un point de vue procédés il est plus utile de déterminer la composition de la phase "Hydrate+liquide". En effet à la fin de la réaction, nous récupérons un slurry avec une certaine fraction volumique en hydrate. Ce slurry (mélange Eau-Hydrate) est par la suite chauffé afin de dissocier les hydrates. Pendant cette étape de récupération du CO_2 contenu dans les hydrates, nous récupérons aussi le CO_2 contenu dans le liquide qui se désolubilise à température plus importante. La composition en CO_2 dans la phase "Hydrate+liquide" est donc le paramètre clé permettant de juger la faisabilité de la technique de séparation. La figure III.13 donne les diagrammes de phase Gaz-"Hydrate+Liquide" pour les températures de 1°C , 4°C et 7°C obtenues à partir des résultats consignés dans le tableau III.14. Nous pouvons voir que les fuseaux de séparation sont relativement étroits et par conséquent un nombre d'étages *à priori* importants est nécessaire pour avoir une pureté satisfaisante de CO_2 . A température plus importante, la fraction molaire de CO_2 dans le slurry est plus importante pour la même composition initiale et à la pression d'équilibre correspondante. Cependant, la pression opératoire est plus significative et par conséquent des coûts de compression élevés. Il s'agira alors de trouver l'optimum entre le nombre d'étages nécessaires et les coûts énergétiques. Pour illustrer cela, nous prenons l'exemple d'un mélange initial à 50% molaire en CO_2 . A la température de 1°C , la pression d'équilibre correspondante est de 18 bars et la composition de CO_2 dans le slurry aux alentours de 67%. En augmentant la température à 4°C , la pression d'équilibre est de 25 bars quand la concentration dans le slurry est de 80%. S'agissant de la température à 7°C , on obtient un slurry à environ 80% d'après le graphe. Ceci ne paraît pas normal et serait donc dû à des erreurs expérimentales sur cette partie du diagramme de phases.

1. Résultats thermodynamiques

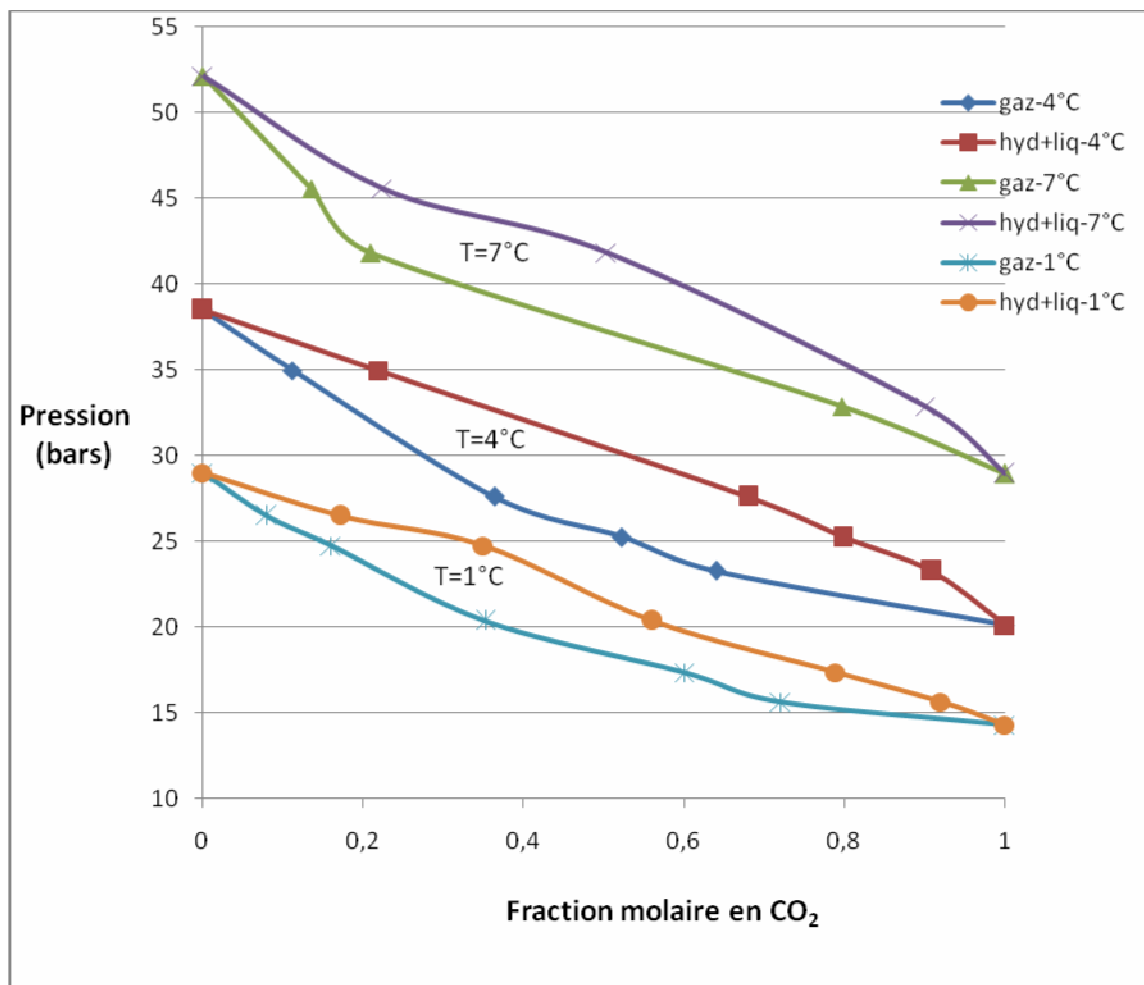


Figure III.13. Diagramme de phases Gaz - "Hydrate+liquide"

1.5.4 Diagrammes de phases Gaz et "Hydrate"

Nous avons par la suite ajouté le traceur Li⁺ pour les expériences à 4°C. Nous avons montré précédemment que le traceur ne rentre pas la structure des hydrates de gaz. Nous pouvons alors déterminer le volume de liquide et tracer le diagramme de phases Gaz-Hydrate à cette température (figure III.14). Le diagramme de phases est tracé à partir des résultats expérimentaux consignés dans le tableau III.17. Ce diagramme de phase permet aussi de tester le comportement du modèle sur les hydrates de mélange de gaz. La courbe en pointillés représente la composition dans le slurry ("Hydrate+Liquide"). Nous remarquons que la composition en CO₂ dans la phase hydrate est inférieure à celle dans le slurry. Ceci est parfaitement justifié par le fait que le CO₂ est plus soluble dans l'eau que le CH₄.

Concernant le modèle nous pouvons voir qu'il représente bien les pressions de formation des hydrates de mélange avec une précision très satisfaisante. Les paramètres de Kihara utilisés ainsi que les paramètres d'interactions binaires semblent donc corrects. Les compositions de la phase hydrate sont relativement bien représentées en tenant compte de la précision de la méthode d'échantillonnage de la phase liquide. Les écarts observés sont très probablement dus à un mauvais échantillonnage de la phase liquide. En effet si la fraction volumique en hydrate dans le slurry est importante, il y a des risques de prélever des cristaux même après un

1. Résultats thermodynamiques

temps de décantation assez long. Nous pouvons donc confirmer l'hypothèse que les interactions entre les molécules de CO₂ et de CH₄ piégées sont négligeables.

Temp (°C)	y_{CO_2} gaz	Pres_eq (bars)	Pres_mod (bars)	x_{CO_2} hyd_exp	x_{CO_2} hyd _mod
4	1	20,1	20,0	1	1
	0,639	23,3	23,6	0,767	0,8785
	0,523	25,2	25,1	0,677	0,6944
	0,364	27,6	27,8	0,535	0,6061
	0,112	35,0	34,3	0,214	0,15936
	0	38,5	38,7	0	0

Tableau III.17 Données diagrammes d'équilibre Gaz-Hydrate - T=4°C

Les seules données expérimentales de la composition des phases gaz et hydrate nous permettant de remettre en question nos résultats sont celles de Seo et Lee (2001). Les auteurs ont construit les diagrammes de phases isobares Gaz-Hydrate (voir chapitre I). Nous pouvons comparer quelques points expérimentaux à nos résultats. Nous disposons uniquement pour les expériences à 4°C de la composition de la phase mais nous pouvons avoir une idée en comparant la composition du slurry dans notre cas et la composition de la phase hydrate donnée par Seo et Lee.

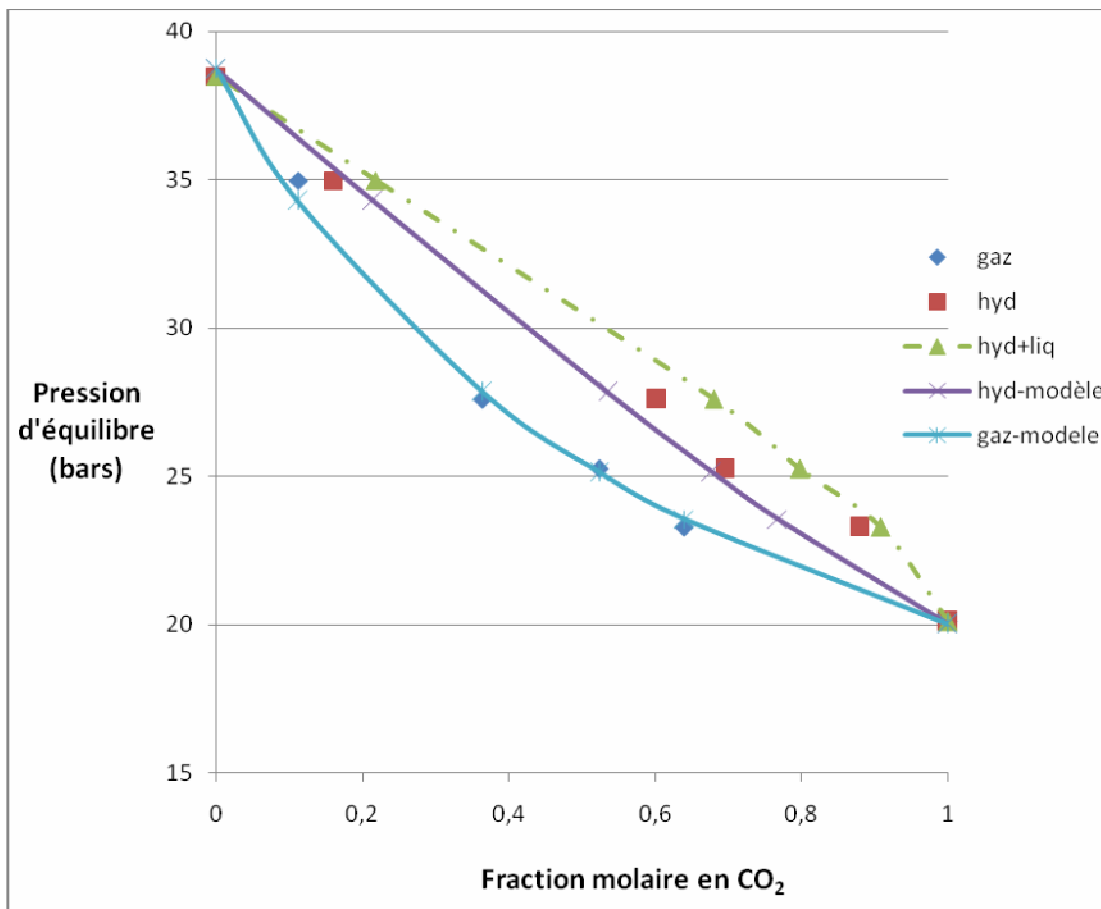


Figure III.14. Diagramme de phases Gaz-Hydrate à T=4°C

1. Résultats thermodynamiques

y_{CO_2} gaz	Temp. en K (Seo et Lee)	Temp. en K (Notre étude)	Pres. (bar) (Seo et Lee)	Pres. (bar) (Notre étude)	$x_{CO_2}^{hyd}$ (Seo et Lee)	$x_{CO_2}^{hyd+liq}$ (Notre étude)
0,4025	274,06	274,15	19	20	0,9363	0,63
0,6411	277,46	277,15	23	26	0,9808	0,9085
0,2523	277,56	277,15	32	35	0,7334	0,45
0,8344	280,46	280,15	33	35	0,993	0,95

Tableau III.18. Comparaison des données expérimentales de Seo et Lee et notre étude

Les données de notre étude consignées dans le tableau III.18 sont obtenues à partir des diagrammes de phases (figure III.13). La température expérimentale n'est pas exactement la même que dans le cas des expériences de Seo et Lee mais les différences (au maximum 0,5 K) ne peuvent pas engendrer des différences considérables aussi bien sur la pression d'équilibre que sur la composition de la phase hydrate. Nous remarquons que les pressions d'équilibre sont sensiblement égales dans notre étude et celle de Seo et Lee. Cependant des différences considérables sont à noter au niveau dans la composition de la phase hydrate. Les résultats de Seo et Lee donnent une composition d'hydrate très supérieure à notre étude. La composition de la phase hydrate dans notre étude est en réalité inférieure aux valeurs consignées dans le tableau III.16 du fait que le CO₂ est plus soluble que le CH₄ dans l'eau. Les différences entre nos résultats et ceux de Seo et Lee sont donc en réalité plus importantes que ce que nous pouvons observer sur le tableau III.16. La question du bon échantillonnage de la phase hydrate ou liquide peut être alors posée. Seo et Lee analysent directement la phase hydrate mais ne précisent pas la méthode de prélèvement. De plus le modèle thermodynamique colle mieux avec nos résultats expérimentaux. Seo et Lee ont optimisé les paramètres de Kihara en utilisant leurs résultats expérimentaux (pression d'équilibre en fonction de la température). Cependant même leurs paramètres de Kihara optimisés (tableau III.19) qui sont en réalité très proches des paramètres de Kihara que nous avons utilisés (voir tableau III.15) ne permettent pas de bien représenter leurs compositions de phase hydrate expérimentales et les erreurs sur les pressions d'équilibre sont relativement importantes (tableau III.20)

Composé	ε/k K	σ Å	a Å
CH ₄	153,2	3,2408	0,3
CO ₂	168,3	2,9925	0,72

Tableau III.19. Paramètres de Kihara optimisés de Seo et Lee (2001)

<i>P (bar)</i>	<i>T (K)</i>	<i>yCO₂)gaz (%)</i>	<i>yCO₂)hyd (%)</i>	<i>P_modele (bar)</i>	<i>yCO₂)hyd_modele</i>
20	273,06	28,44	91,51	18,07	47,43
	274,06	40,25	93,63	18,2	58,27
	275,36	60,76	98,15	18,5	73,09
	276,26	79,44	99,65	19,03	85,08
26	273,76	12,93	66,18	22,8	41,11
	274,86	23,44	84,68	22,7	58,40
	276,26	41,46	92,72	22,7	74,53
	277,46	64,11	98,08	22,93	87,19
	278,06	83,39	99,35	23,2	26,17
35	276,56	13,025	64,72	30	42,14
	277,56	25,23	73,34	29,39	57,57
	278,96	41,91	88,99	30,2	71,42
	279,86	61,13	95,23	30,4	86,36
	280,46	83,44	99,3	31,07	89,20

Tableau III.20. Comparaisons modèle-expérience (données expérimentales de Seo et Lee)

2. Résultats cinétiques

2.1 Détermination de la constante de vitesse de solubilisation des gaz dans l'eau pure

La constante de vitesse de solubilisation du gaz dans l'eau est un facteur important dans l'étude de la cristallisation des hydrates. Nous avons vu précédemment que la vitesse de consommation de gaz par solubilisation est donnée par la relation suivante :

$$r = k_l a (C_{ext} - C) \cdot V$$

r est la vitesse de consommation en mol/s, $k_l a$ le coefficient de transfert côté liquide en s^{-1} , C_{ext} la concentration du gaz à l'interface en mol/m³, C la concentration dans le liquide en mol/m³ et V le volume de liquide.

Expérimentalement nous pouvons accéder à la quantité totale de gaz consommée (A_t) pendant la solubilisation à un instant t à partir de la pression ($P(t)$) et de la température du réacteur ($T(t)$) obtenus grâce au dispositif d'acquisition des données. Cette quantité de gaz consommée s'exprime par :

$$A_t = \frac{V_G}{R} \left(\frac{P_i}{Z_i T_i} - \frac{P(t)}{Z(t) T(t)} \right)$$

L'indice i fait référence à l'instant initial c'est-à-dire avant le démarrage de l'agitation. A cet instant nous supposons que la quantité de gaz consommée est nulle. Les facteurs de compressibilité Z_i et $Z(t)$ sont déterminés à partir de l'équation d'état de Peng Robinson.

Les graphes III.15 et III.16 montrent respectivement l'évolution de la consommation de gaz en fonction du temps lors de la solubilisation du CH₄ et dans l'eau à une vitesse d'agitation de 300 rpm et une pression de charge de 30 bars et la solubilisation du CO₂ à la même vitesse d'agitation et une pression de charge de 20 bars (le bruit de fond est dû aux capteurs). On peut remarquer une consommation plus importante aux premiers instants. Ceci est dû au fait qu'au début, la solution est très peu chargée en méthane. La force motrice ($C_{ext} - C$) est importante. Au fur et à mesure de la solubilisation, cette force motrice tend à diminuer jusqu'à devenir nulle à la saturation.

On peut écrire, à tout instant t ,

$$A_f - A_t = (C_{ext} - C_t) V$$

où A_f représente la consommation cumulée à la saturation, A_t la consommation cumulée à l'instant t , C_t la concentration en gaz dans le liquide à l'instant t et C_{ext} la concentration en gaz à l'interface gaz-liquide. La vitesse de consommation s'écrit :

2. Résultats cinétiques

$$\frac{dA_t}{dt} = k_l a (C_{ext} - C_t) V = k_l a (A_f - A_t)$$

En intégrant cette équation entre l'instant t_0 de démarrage de l'agitation et l'instant t , on obtient la relation suivante. Nous supposons que la consommation de gaz à l'instant t_0 est nulle. L'instant $t_0 = 0$

$$\ln \frac{A_f}{A_f - A_t} = k_l a (t - t_0)$$

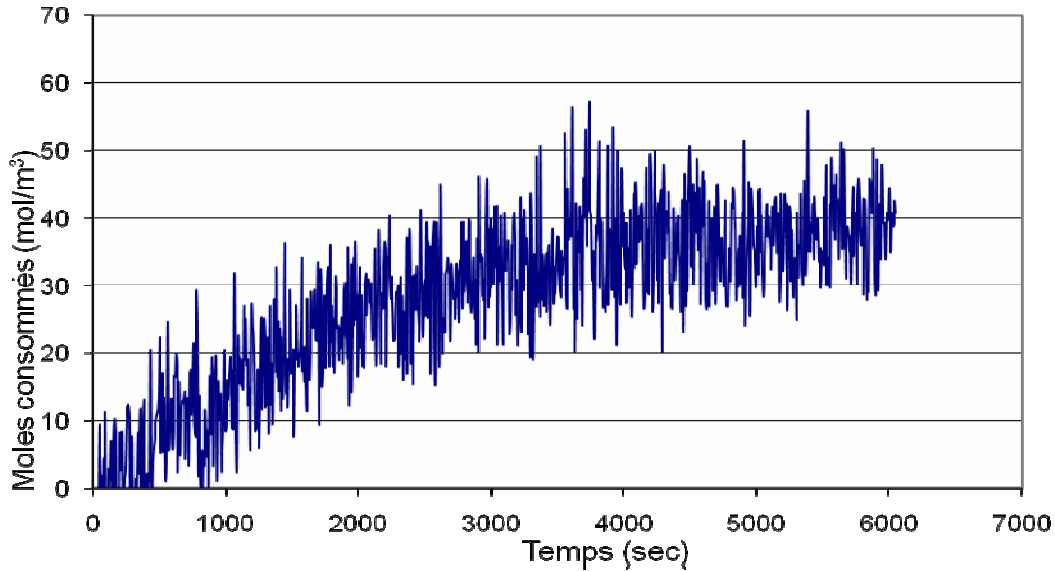


Figure III.15. Consommation de gaz pendant la solubilisation du CH_4 dans l'eau – Vitesse d'agitation de 300 rpm

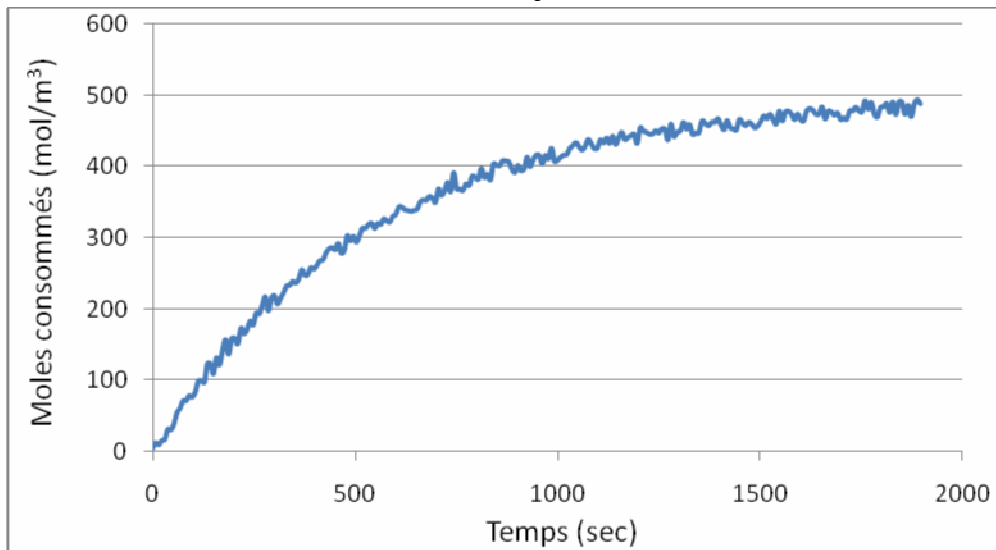


Figure III.16. Consommation de gaz pendant la solubilisation du CO_2 dans l'eau – Vitesse d'agitation de 300 rpm

2. Résultats cinétiques

Le graphe III.17 montre l'évolution de $\ln \frac{A_f}{A_f - A_t}$ en fonction du temps pour le CH₄ et le CO₂

à une vitesse d'agitation de 300 rpm. Nous constatons que cette courbe est linéaire sur les premiers instants, puis perd sa linéarité lorsqu'on s'approche de la saturation. En effet un problème d'incertitude se pose quand l'écart ($A_f - A_t$) devient petit. La détermination du k_{la} se fait donc par l'évaluation de la pente sur la partie linéaire de la courbe.

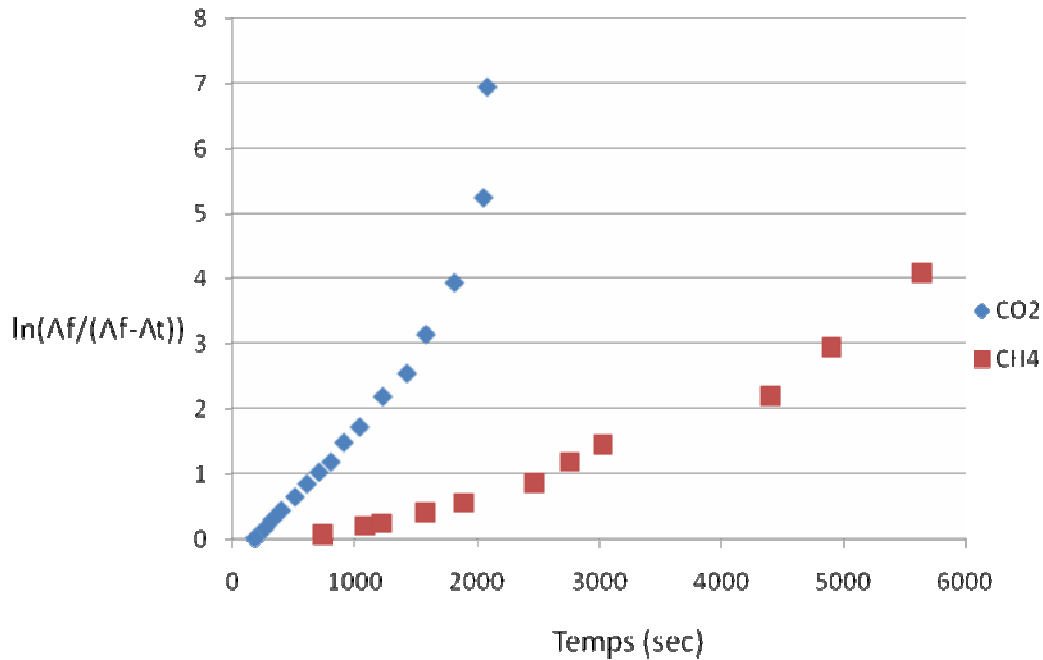


Figure III.17. Détermination de la constante de solubilisation du CH₄ et du CO₂ dans l'eau pure à une vitesse d'agitation de 300 rpm

Le tableau III.21 donne les valeurs du k_{la} pour le CO₂ et le CH₄ à différentes vitesses d'agitation. L'évolution est représentée sur la figure III.18. Nous remarquons que la constante de transfert varie très peu pour les vitesses d'agitation inférieures à 400 rpm. A partir d'une vitesse d'agitation proche de 400 rpm, la constante de vitesse varie linéairement en fonction de la vitesse d'agitation. Cette vitesse correspond à peu près à un changement de régime hydrodynamique dans le réacteur (passage d'un régime laminaire à un régime turbulent, entraînement de bulles par l'agitateur). Ces observations sont conformes aux résultats de Pic (1999) pour le CH₄. Notons aussi que la pression n'a pas d'influence importante sur la valeur de la constante de réaction d'après les résultats de Chang et Morsi (1991)

CH ₄		CO ₂	
w (rpm)	k_{la} (s ⁻¹)	w (rpm)	k_{la} (s ⁻¹)
197	0,0003	206	0,0009
307	0,0005	298	0,0022
414	0,0019	414	0,0033
510	0,0066	506	0,0147
608	0,0134	601	0,0255

Tableau III.21. Valeurs de k_{la} en fonction de la vitesse d'agitation

2. Résultats cinétiques

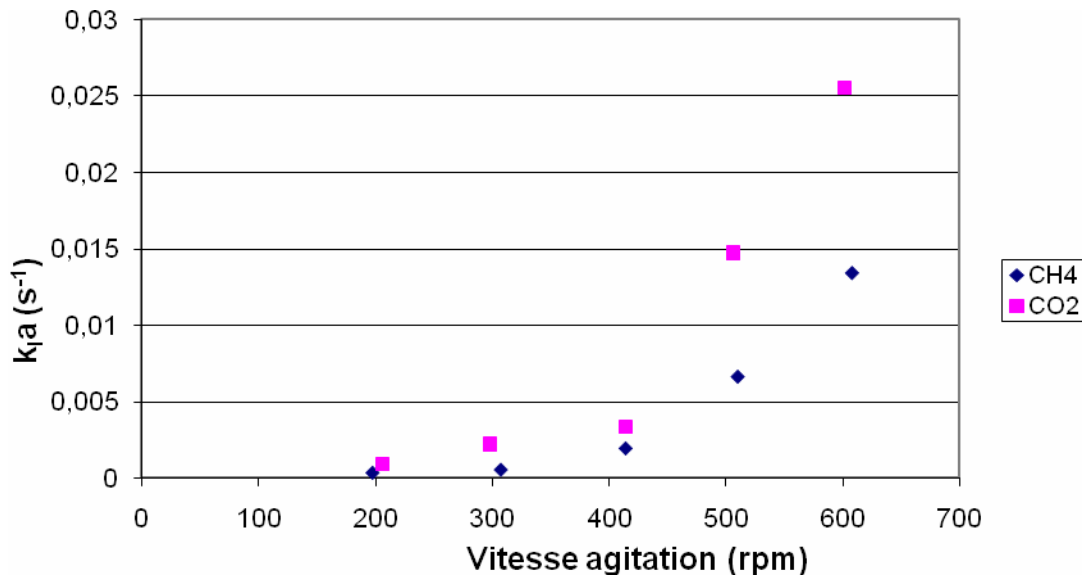


Figure III.18. Variation de la constante k_{La} du CH_4 et du CO_2 dans l'eau pure en fonction de la vitesse d'agitation

2.2 Détermination de la constante de vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB

La vitesse de solubilisation des gaz dans une solution Eau-TBAB est indispensable pour prétendre à la modélisation de la cinétique des hydrates mixtes TBAB-Gaz. Nous avons déterminé les constantes de vitesse de solubilisation du CO_2 et du CH_4 dans une solution Eau-TBAB à 5% et 10% massique de TBAB. Le protocole opératoire et la détermination du k_{La} sont les mêmes que dans le cas de l'eau pure. Le tableau III.22 donne les valeurs du k_{La} pour différentes vitesses d'agitation et les figures III.19 et III.20 montrent une comparaison des k_{La} dans de l'eau pure et dans une solution avec du TBAB. Nous pouvons remarquer que les constantes de solubilisation sont sensiblement égales dans l'eau avec ou sans TBAB jusqu'à une concentration de 10%. Le changement de régime hydrodynamique se situe également vers une vitesse d'agitation de 400 rpm.

w (rpm)	k_{La} (s ⁻¹)			
	CH ₄ -5%	CH ₄ -10%	CO ₂ -5%	CO ₂ -10%
200	8,84E-05	3,74E-05	3,04E-03	6,16E-04
300	4,95E-04	5,72E-04	4,13E-03	1,78E-03
400	7,94E-04	7,97E-04	5,22E-03	4,22E-03
500	4,09E-03	2,44E-03	1,46E-02	1,96E-02

Tableau III.22. Variations du k_{La} du CO_2 et du CH_4 dans une solution Eau-TBAB en fonction de la vitesse d'agitation

2. Résultats cinétiques

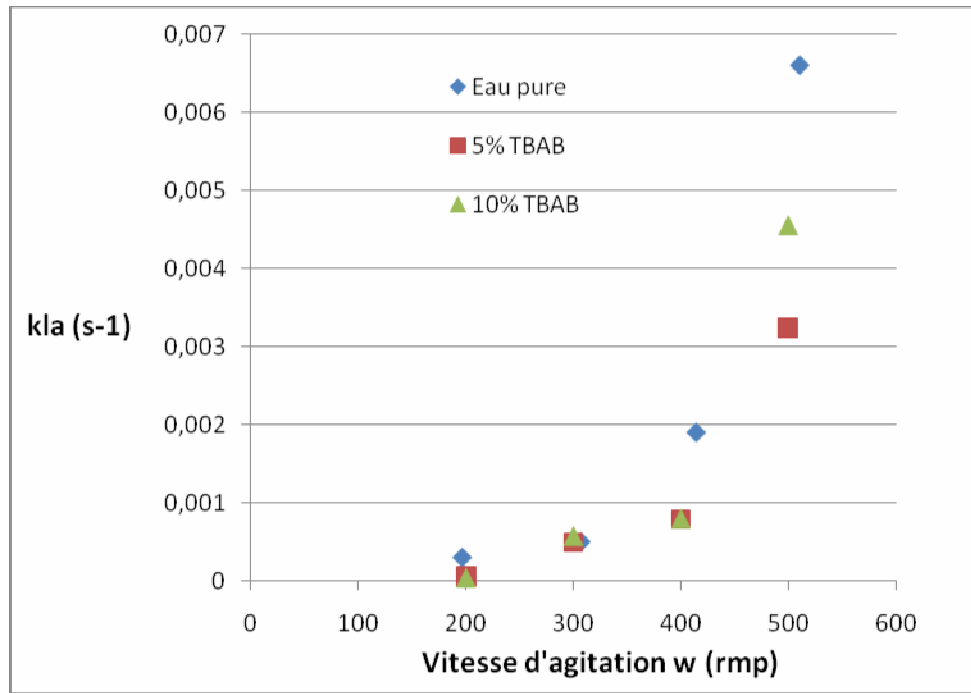


Figure III.19. Comparaison des constantes de solubilisation du CH_4 dans de l'eau pure et dans une solution à 5 et 10% massique de TBAB

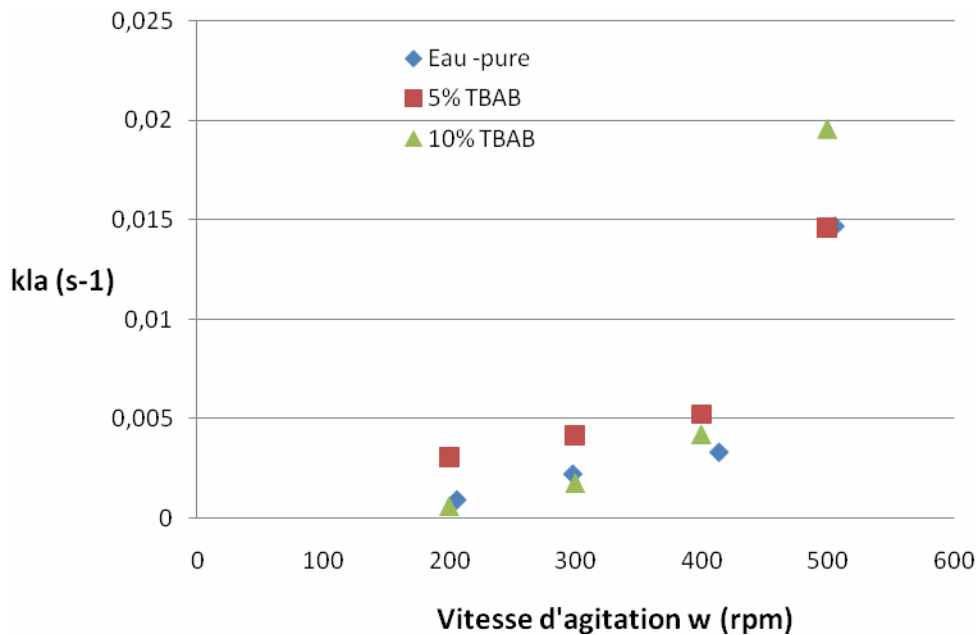


Figure III.20. Comparaison des constantes de solubilisation du CO_2 dans de l'eau pure et dans une solution à 5 et 10% massique de TBAB

Nous pouvons interpréter ce résultat par la faible différence de masse volumique entre l'eau pure (1000 kg.m^{-3}) et une solution à 5% de TBAB (1017 kg.m^{-3}) et une solution à 10% massique de TBAB (1025 kg.m^{-3}). Les viscosités des solutions Eau-TBAB à 5% et 10% de TBAB peuvent aussi être supposées proche de celle de l'eau pure. Nous pouvons donc considérer que pour des concentrations inférieures à 10% massique de TBAB, la constante de

2. Résultats cinétiques

solubilisation est constante et égale à celle dans de l'eau pure. Les différences observées dans le cas du CH_4 pour une vitesse d'agitation de 500 rpm ne trouvent alors pas leur explication. Nous les mettrons dans le compte des erreurs expérimentales.

2.3 Détermination des vitesses de capture

Les vitesses relatives de captage du CO_2 et du CH_4 sont déterminées grâce à une analyse de la composition de la phase gaz. Plusieurs expériences ont été réalisées avec des compositions initiales en CO_2 allant de 13% à 80% et respectivement avec des pressions totales de charge de 65 bars à 40 bars. Notons que pour la plupart de nos expériences, le temps d'induction est nul. Les étapes de solubilisation initiale des gaz dans le liquide et la consommation par cristallisation sont donc indissociables. Les figures III.21.a, III.21.b et III.18.c montrent l'évolution de la consommation des gaz (CO_2 et CH_4) depuis la mise en route de l'agitateur pour des compositions initiales en CO_2 respectives de 75%, 50% et 25%.

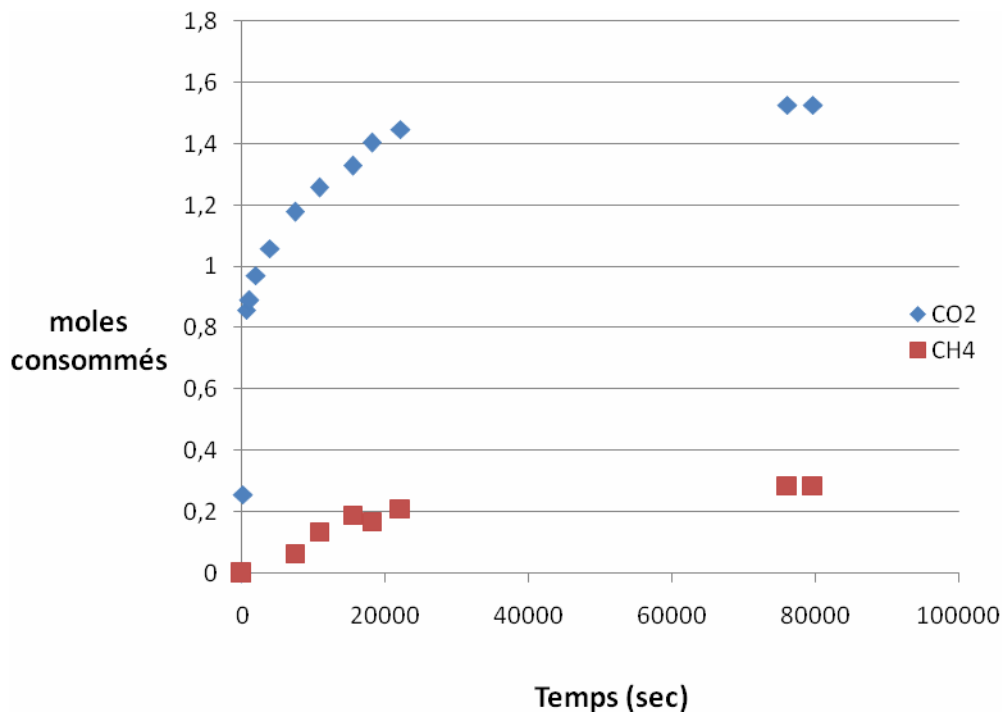


Figure III.21.a. Consommation de CO_2 et CH_4 – 30 bars CO_2 + 10 bars CH_4 – X_{CO_2} initial = 75%

2. Résultats cinétiques

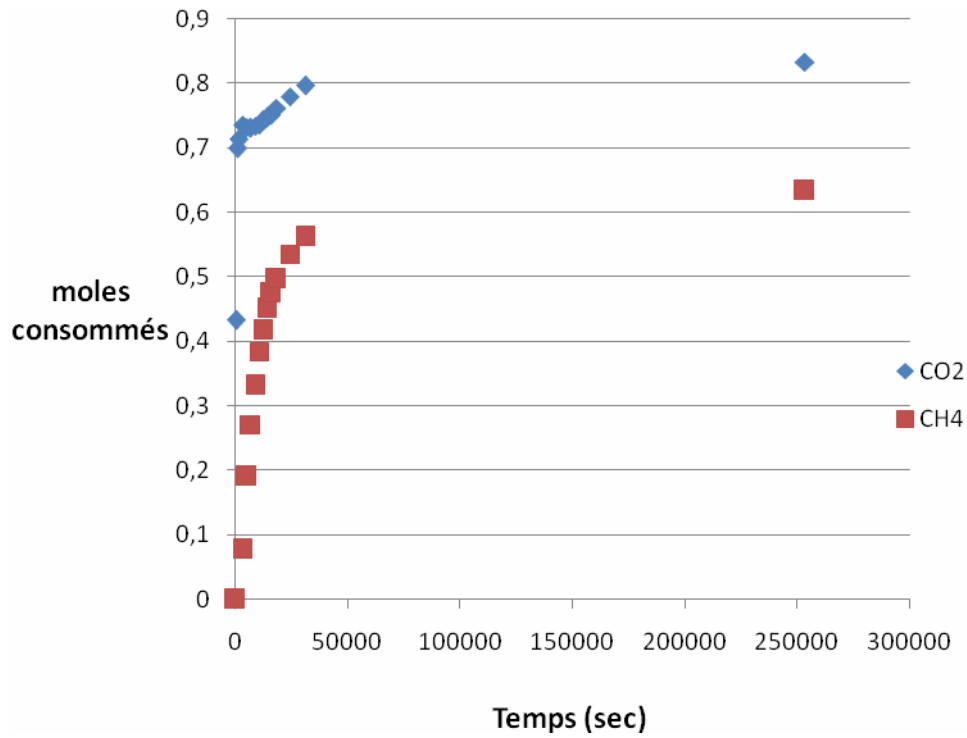


Figure III.21.b. Consommation de CO₂ et CH₄ – 20 bars CO₂ + 20 bars CH₄ - X_{CO₂} initial = 50%

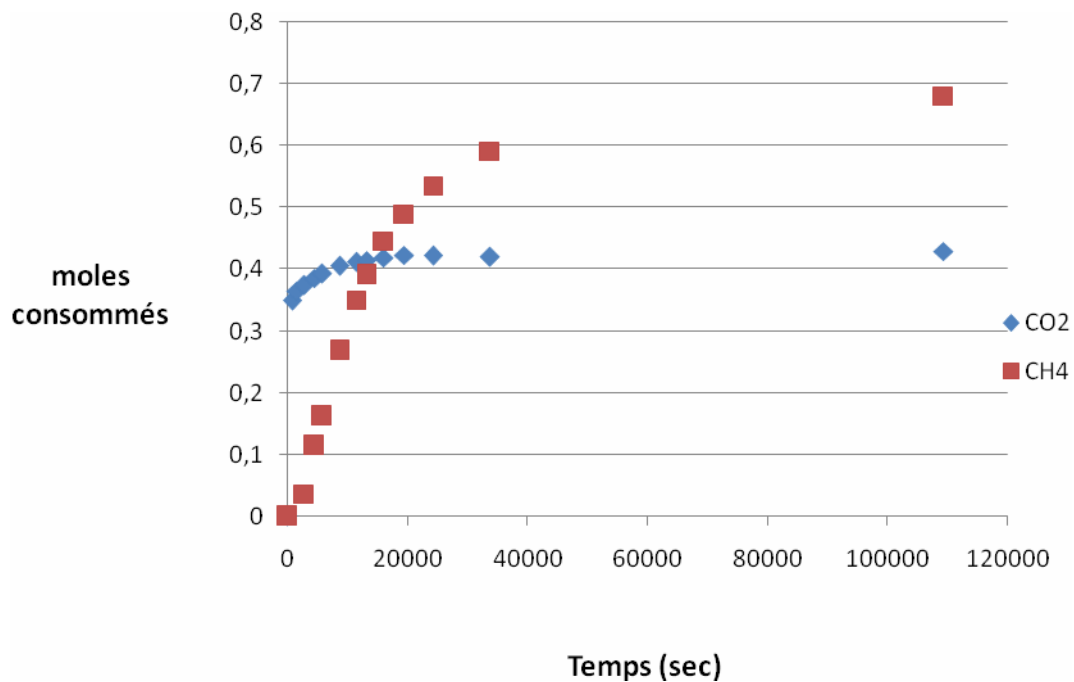


Figure III.21.c. Consommation de CO₂ et CH₄ – 10 bars CO₂ + 30 bars CH₄ - X_{CO₂} initial = 25%

Nous pouvons remarquer que la consommation de CO₂ est très importante dans les premiers instants du processus et que plus de la moitié du CO₂ consommée l'est au bout de quelques minutes. Cette vitesse de consommation très rapide de CO₂ par rapport au CH₄ ne peut

2. Résultats cinétiques

s'expliquer que par la solubilisation des deux gaz. En effet le CO_2 est environ dix fois plus soluble que le CH_4 avec une constante de transfert deux fois plus importante. La solubilité augmentant avec la pression, ceci explique le fait que la quantité de CO_2 consommée aux premiers instants augmente quand la pression de charge du CO_2 est plus importante. Après cette étape de solubilisation (début de la formation des hydrates), on remarque que la vitesse de consommation du CO_2 devient moins rapide. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que pour le CO_2 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 CO_2 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. En regardant de plus près l'évolution de la consommation de CO_2 , nous pouvons nous rendre compte que la concentration en début de cristallisation est d'autant plus proche de la concentration à l'équilibre que la pression de charge en CO_2 est plus faible. En effet pour des pressions de charge de 10 et 20 bars de CO_2 , la consommation de CO_2 après les premiers instants est pratiquement nulle.

Ces résultats posent la question de l'importance de la fraction molaire initiale en CO_2 ou de la pression initiale en CO_2 . Pour mieux comprendre l'influence de ces deux paramètres sur le comportement de la vitesse consommation des gaz, nous avons comparé l'évolution de la consommation pour deux expériences à 10 bars de charge en CO_2 mais avec des pressions de charge en CH_4 de 30 bars et 55 bars, c'est à dire des fractions molaires en CO_2 respectives de 25% et environ 15%. Le graphe III.22 donne l'évolution de la consommation des deux gaz pour ces deux expériences. Nous pouvons remarquer que la vitesse de consommation du CO_2 est indépendante de la fraction molaire en CO_2 et par conséquent dépend exclusivement de sa pression initiale. Pour le CH_4 la vitesse de consommation est plus rapide pour une pression initiale plus importante. Ce comportement des deux gaz conduit à une limitation de la consommation par le transfert gaz-liquide. En effet pour le CH_4 , la force motrice du transfert gaz-liquide est plus importante à pression de charge élevée. Nous pouvons aussi remarquer que la pression de CH_4 n'a pas d'influence sur la consommation du CO_2 . Le transfert gaz-liquide n'est donc pas perturbé ce qui amène à dire que la résistance au transfert côté gaz est négligeable. On retiendra donc que la fraction molaire initiale en CO_2 impose la fraction molaire à l'équilibre triphasique et n'a pas d'influence sur la vitesse de consommation du CO_2 .

Nous avons aussi étudié l'évolution de la fraction molaire du CO_2 dans la phase gaz au cours du temps (figure III.23). Nous remarquons que la fraction molaire en CO_2 dans le gaz baisse considérablement dans les premiers instants du processus pour ensuite augmenter très légèrement ou rester pratiquement constante pendant la cristallisation. Cette observation est en accord avec les résultats d'Uchida et *al.* (2005) pour les compositions initiales en CO_2 inférieures à 75%. Cependant pour des compositions supérieures à 75%, nos résultats donnent un comportement différent de ceux d'Uchida et *al.* En effet Uchida et *al.* expliquent que pour une concentration supérieure à 75%, la fraction molaire en CO_2 dans le gaz augmente dans les premiers instants, ce qui veut dire que le CO_2 est pratiquement consommé dans les derniers instants. Ce phénomène qu'ils attribuent à un effet cinétique à court terme n'est pas observé

2. Résultats cinétiques

dans notre cas. Pour des fractions molaires initiales supérieures à 75% nous avons la même tendance à savoir une consommation très rapide du CO_2 dans les premiers instants.

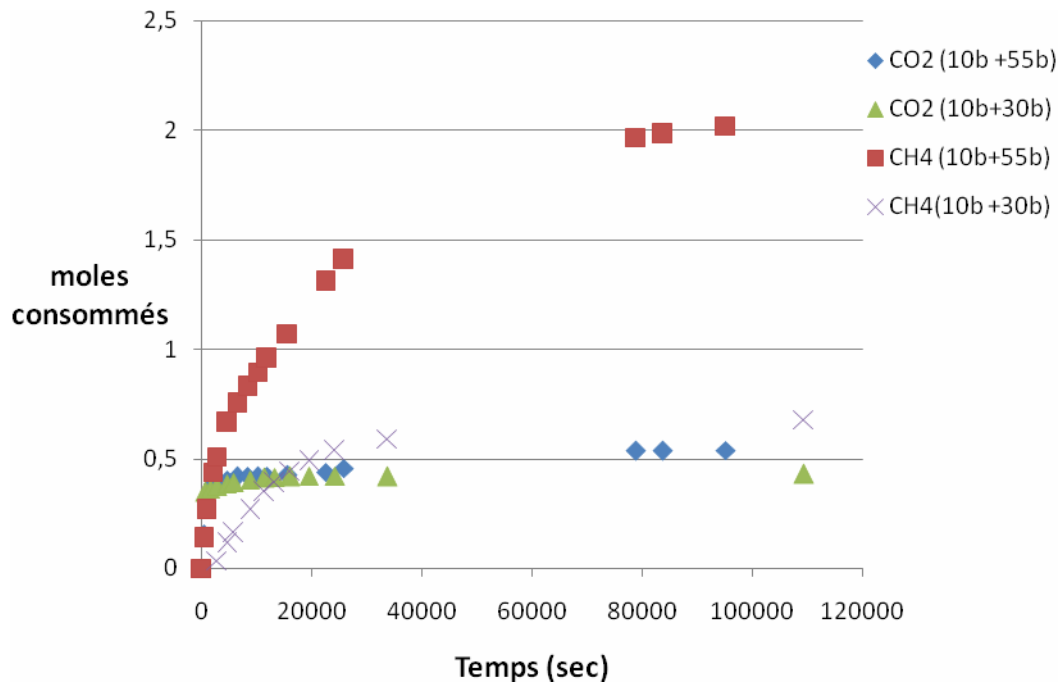


Figure III.22. Consommation de CO_2 et CH_4 – X_{CO_2} initial = 25% et 15%

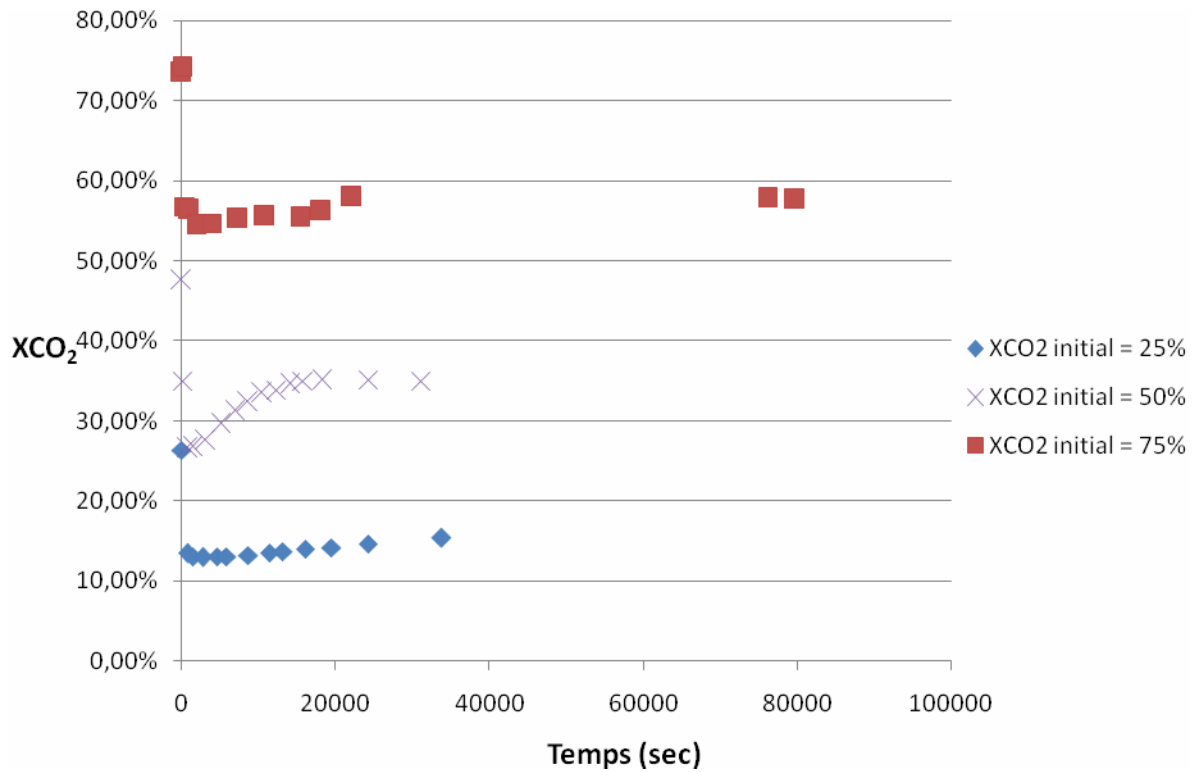


Figure III.23. Evolution de la fraction molaire de CO_2 dans le gaz

2. Résultats cinétiques

Pour mieux comprendre la consommation des gaz pendant la cristallisation, nous avons enlevé l'étape de solubilisation et avons déterminé le rapport de la vitesse de consommation du CH_4 par cristallisation sur celle du CO_2 . La figure III.24 donne l'évolution de ce rapport en fonction du temps pour les expériences à compositions initiales en CO_2 de 25, 50 et 75%.

Nous pouvons voir que le rapport des vitesses de consommation par cristallisation dépend fortement des pressions initiales en gaz. Pour des pressions de CO_2 relativement importantes (30 bars), le CO_2 est plus rapidement consommé même pendant la cristallisation que le CH_4 . Ceci s'explique par le fait que pour des pressions initiales plus faibles de CO_2 , l'étape de solubilisation consomme la majeure partie du CO_2 (voir graphe III.21). La concentration au début de la cristallisation est assez proche de la concentration d'équilibre et par conséquent la vitesse est faible.

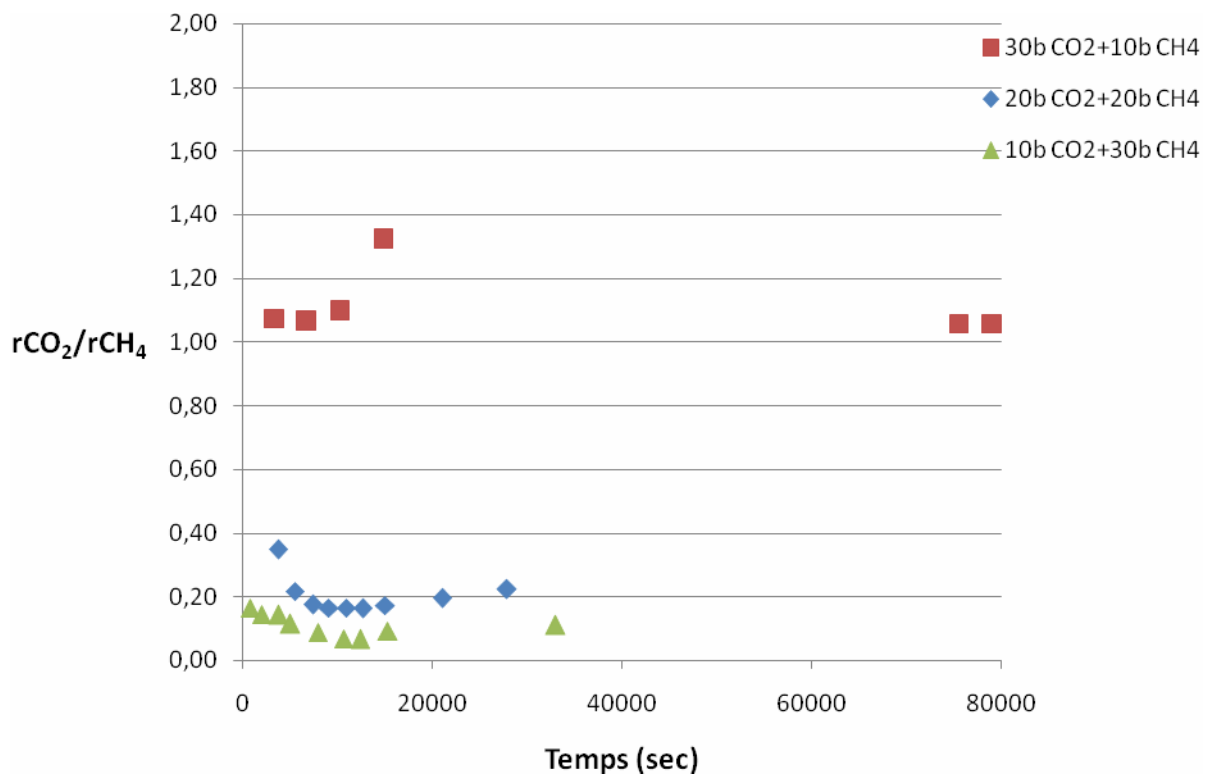


Figure III.24 Rapport vitesse de consommation $r_{\text{CO}_2}/r_{\text{CH}_4}$ pendant la cristallisation

IV. MODELISATION

Dans ce chapitre nous présentons le modèle cinétique permettant de suivre l'évolution de la consommation de gaz et le suivi de la granulométrie pendant la cristallisation. Il part d'une approche combinée des modèles d'Englezos-Bishnoi et de Herri-Pic. Le modèle repose sur :

- des bilans matière dans la phase gazeuse, à l'interface gaz-liquide et dans la solution liquide
- un bilan de population des cristaux en tenant en compte les processus généralement rencontrés en cristallisation (germination primaire et secondaire, croissance). Les phénomènes d'agglomération ne sont pas tenus en compte.

Nous donnerons en premier lieu les équations qui gouvernent la consommation de gaz pendant la cristallisation d'hydrates de gaz pur. Une étude paramétrique des différentes constantes sera ensuite proposée pour voir l'influence de tous les phénomènes sur la consommation de gaz et sur la granulométrie.

Dans un second temps, nous proposons l'extension du modèle à la cristallisation de mélanges de gaz.

SOMMAIRE CHAPITRE IV : MODELISATION CINETIQUE

1. Modèle de cristallisation de gaz purs.....	144
1.1 Le système d'étude.....	144
1.2 L'interface gaz-liquide	145
1.2.1 L'épaisseur de l'interface (δ).....	148
1.2.2 Valeurs de la constante de nucléation k_1 - Profil de concentration à l'interface.....	149
1.3 Le cœur du liquide (<i>bulk</i>) et le cristal.....	152
1.3.1 Expression de la vitesse linéaire de croissance.....	153
1.3.2 Bilan de population des cristaux	154
1.3.3 Expression finale de variation de la concentration du soluté (gaz) dans le bulk.....	155
1.4 La phase gaz- Vitesse de consommation– Evolution pression.....	155
1.5 Récapitulatif des équations et détermination des paramètres du modèle.....	156
1.5.1 Le coefficient de diffusion (D)	157
1.5.2 La constante de diffusion (k_d)	158
1.6 Initialisation du modèle.....	159
2. Extension du modèle aux mélanges de gaz	160
2.1 Détermination de la variation de la concentration à l'équilibre w_i	162
2.2 Initialisation du modèle.....	163
3. Etude du comportement du modèle.....	163
3.1 Valeurs initiales des constantes ajustables	163
3.2 Comportement du modèle - Cas du CH_4	165
3.3 Comportement du modèle - Cas du CO_2	168
3.4 Influence du nombre initial de particules- Lieu de la nucléation primaire initiale	171
3.5 Taille moyenne des particules – Influence du nombre initial et de la constante de nucléation secondaire	173
3.6 Etude du comportement du modèle – Cas du mélange CO_2 - CH_4	174
3.6.1 Estimation des fugacités initiales des gaz.....	175
3.6.2 Estimation des concentrations initiales d'équilibre (w_i^0).....	176
3.6.3 Comportement du modèle.....	178

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

1.1 Le système d'étude

Le système d'étude est composé de trois phases : gaz, liquide, hydrate (solide). Il peut être décomposé en quatre sous-systèmes. Nous distinguerons la phase gazeuse, l'interface gaz-liquide, le cœur du liquide (bulk) et la particule d'hydrate avec son interface liquide/solide. La figure IV.1 schématise le découpage du système d'étude et l'évolution de la concentration du gaz dans le système.

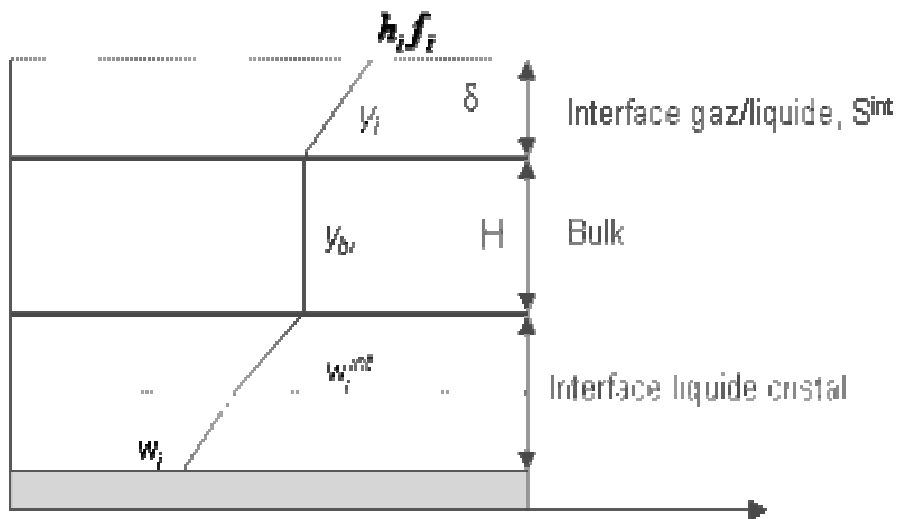


Figure IV.1 Système d'étude

Le gaz provenant du ciel gazeux se dissout dans le liquide en traversant une couche de résistance d'épaisseur δ . Dans cette couche, nous supposons que toute la résistance se trouve du côté liquide. Le gaz solubilisé diffuse dans le liquide et nous supposons l'agitation suffisamment efficace pour que la concentration en gaz dans le liquide soit supposée uniforme. Le gaz traverse ensuite une couche à l'interface liquide-cristal par diffusion moléculaire pour ensuite être incorporé dans le solide par réaction ; c'est la **croissance** cristalline. Une partie du gaz dans l'interface gaz-liquide et dans le bulk participe à la création de nouvelles particules, c'est la **germination** qui peut être primaire ou secondaire. Les phénomènes d'agglomération et de brisure ne sont pas tenus en compte dans le modèle car d'une part nous n'avons pas les outils expérimentaux pour suivre la taille des particules et d'autre part les résultats de Pic (1999) montrent une influence assez négligeable de ces deux phénomènes.

L'objectif du modèle est principalement de suivre l'évolution de la consommation de gaz et par conséquent l'évolution de la pression dans un réacteur fermé et aussi d'avoir une granulométrie correcte c'est à dire une taille des cristaux de quelques microns.

1.2 L'interface gaz-liquide

En raison de sa forte sursaturation, l'interface gaz-liquide est le lieu où se déroule principalement la germination primaire des cristaux du fait de la forte sursaturation. La diffusion du gaz dans cette couche impose un gradient de concentration sur toute l'épaisseur de l'interface. Le flux de germination primaire n'est donc pas constant sur toute l'interface. Pour modéliser l'interface, nous utilisons la théorie du film qui reste le modèle le plus utilisé du fait de sa simplicité et de sa bonne représentation des phénomènes. En effet, ce modèle repose sur l'existence d'un film mince d'épaisseur δ_L , stagnant, adjacent à l'interface et qui dépend des conditions d'écoulement du fluide. Toute la résistance au transfert est localisée dans ce film où le transport se fait uniquement par diffusion moléculaire. Au sein du liquide, la turbulence est telle que les compositions sont considérées comme uniformes. La concentration en gaz dissous décroît de y_{ext} à l'interface jusqu'à la valeur y_b dans le liquide (figure IV.2). L'évolution de la concentration suivant z dépend des phénomènes physiques se passant dans l'interface. Elle est linéaire s'il n'y a pas de réaction chimique.

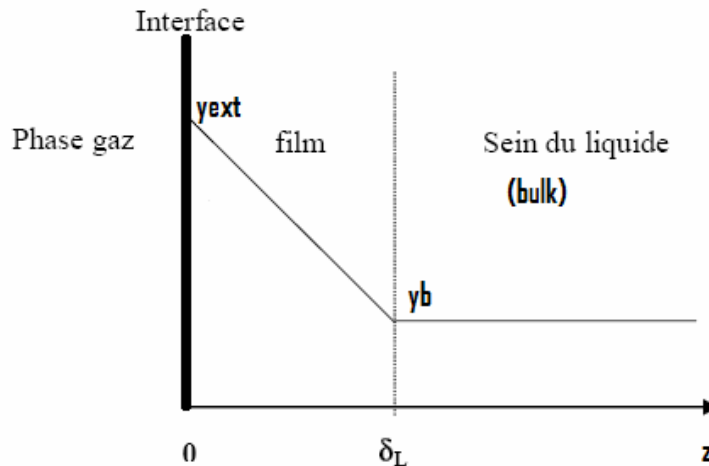


Figure IV.2 Modèle du film

Dans le cas de la cristallisation, une partie du gaz est consommée par nucléation primaire dans l'interface. Ces nouveaux cristaux peuvent même commencer à croître dans cette interface. Par conséquent, l'évolution de la concentration dans le film ne peut pas être considérée comme linéaire. Pour déterminer l'évolution de la concentration dans le film, nous faisons un bilan massique sur une tranche dz de l'épaisseur en supposant qu'il n'y a pas d'accumulation sur cette tranche (hypothèse de stationnarité) :

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} - \text{Consommation} + \text{Création} (=0) = \text{Accumulation} (=0)$$

A partir de la première loi de Fick : $J = -D \frac{dC}{dz}$, le terme (*Entrée- Sortie*) s'exprime :

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

$$(Entrée - Sortie) = -DS_{int}C_T \frac{d^2y}{dz^2}$$

où D représente le coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'eau (m^2/s), S_{int} la surface d'échange (m^2), C_T la concentration totale prise généralement égale à la concentration de l'eau dans le cas de gaz faiblement solubles dans l'eau, y la concentration du gaz dans le film. La surface d'échange dépend de la vitesse d'agitation : en l'absence de contre pales dans le réacteur, il se crée un vortex dont la surface varie avec l'agitation. D'autre part, lorsque le fond du vortex atteint les pales de l'agitateur, il se forme alors des bulles de gaz qui sont dispersées dans le liquide et qui augmentent encore la valeur de la surface d'échange gaz-liquide. Ne disposant pas de moyens nous permettant de la déterminer avec exactitude la valeur de la surface d'échange, nous la supposons constante et égale à :

$$S_{int} = 2\pi \frac{D_c^2}{4}$$

avec D_c représentant le diamètre de la cuve contenant le liquide.

La consommation de gaz dans l'interface gaz-liquide est principalement due à la nucléation primaire et secondaire et accessoirement à la croissance des cristaux (hypothèse de travail). La vitesse de germination primaire (nombre/ m^3) peut être approchée par la relation :

$$J_{primaire} = k_1 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S}\right)$$

où k_1 et B sont des constantes, S représente la sursaturation (rapport entre la concentration dans le film et la concentration d'équilibre désignée par w)

La vitesse de germination secondaire est la somme des vitesses de germination secondaire de type catalytique ($J_{second-cata}$) et de contact ou attrition ($J_{second-contact}$) qui elle est très peu sensible à la sursaturation. Les expressions de ces vitesses de germination secondaire sont celles utilisées par Pic (1999) :

$$J_{second-cata} = k_2 M_2 (y - w)^m$$

où k_2 est la constante de germination secondaire catalytique, M_2 est le moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules, w est la concentration du gaz à l'équilibre, m est une constante comprise généralement entre 0,5 et 2,5.

$$J_{second-contact} = k_3 M_2$$

où k_3 est la constante de germination secondaire de contact

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

Il faut souligner que dans l'interface gaz liquide, il ne faut pas considérer la surface totale des cristaux pour déterminer le flux de germination secondaire ou éventuellement la vitesse de croissance. La surface des cristaux à considérer est celle des cristaux présents dans l'interface (M_2^{int}). Deux approches sont possibles pour déterminer cette surface des cristaux présents dans l'interface :

- On suppose une distribution uniforme des cristaux sur tout le réacteur (bulk + interface). Dans ce cas la surface des cristaux présents dans l'interface est directement liée à l'épaisseur de l'interface :

$$M_2^{int} = M_2 \frac{H}{\delta}$$

- On suppose que la croissance des cristaux a lieu dans le bulk, c'est à dire que les cristaux naissent dans l'interface et passent très rapidement dans le bulk où ils croissent. Dans ce cas, la surface des particules dans l'interface est celle des cristaux qui viennent de germer.

$$M_2^{int} = 4\pi * r_0^2 J_{primaire}$$

où r_0 est le rayon initial des particules (30-50 nm).

La faible valeur de l'épaisseur de l'interface (quelques microns) et du rayon initial des particules permettent de négliger la surface des cristaux dans l'interface et par conséquent la germination secondaire dans l'interface gaz-liquide.

L'équation de bilan matière sur une tranche d'épaisseur dz devient maintenant :

$$-DS_{int} C_T \frac{d^2 y}{dz^2} = \left[k_1 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 \frac{y}{w}}\right) \right] \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{v_m^H} \quad \text{Eq. IV.1}$$

où v_m^H représente le volume molaire par mole de gaz piégé. Il dépend du taux d'occupation des cavités mais pour un gaz pur nous pouvons supposer une occupation totale des cavités, ce qui donne $v_m^H = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$.

L'équation IV.1 n'admet pas de solution analytique. Une résolution numérique par une méthode de type Runge Kunta peut être mise en œuvre avec les conditions aux limites suivantes :

$$y = y_0 = hf \quad \text{à} \quad z = 0$$

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

$$y = y_b \quad \text{à} \quad z = \delta$$

h étant la constante de Henry et f la fugacité du gaz à la pression du réacteur.

Le profil de concentration dans l'interface dépend donc très fortement des constantes de nucléation primaire B et k_I . Nous ne disposons pas de données expérimentales permettant de déterminer ces constantes, nous fixerons seulement une fréquence de nucléation, c'est-à-dire un nombre de particules par seconde permettant d'aboutir à une bonne description granulométrique du système. Les constantes B et k_I sont donc liées. Nous choisissons alors de fixer la constante B et de maintenir k_I comme variable d'ajustement. Pour éviter des valeurs trop importantes de la constante de nucléation k_I et par souci de simplicité, nous choisissons de fixer $B = 1$ pour tous les composés.

1.2.1 L'épaisseur de l'interface (δ)

Pour déterminer l'épaisseur de l'interface, on fait un bilan matière sur une tranche dz de l'interface en l'absence de cristallisation. Le profil de concentration dans le film est alors linéaire et le flux de matière constant :

$$J = \frac{D}{\delta} C_T (y_b - y_0)$$

Le flux de transfert peut aussi être défini par :

$$J = k_I C_T (y_b - y_0)$$

Par identification, on peut déterminer l'épaisseur de l'interface :

$$\delta = \frac{Da}{k_I a} = \frac{DS_{int}}{(k_I a)V_L}$$

où a représente l'aire interfaciale (m^2/m^3), V_L le volume de liquide lors des expériences de solubilisation. Nous rappelons une fois de plus que nous ne pouvons pas tenir en compte l'influence de la vitesse d'agitation sur la surface de l'interface (S_{int}). La surface de l'interface est supposée constante quelle que soit la vitesse d'agitation.

Nous pouvons remarquer que l'épaisseur de l'interface est très fortement liée à la valeur du $k_I a$. La figure IV.3 donne l'évolution de l'épaisseur de l'interface pour le CO_2 et le CH_4 avec des valeurs de $k_I a$ déterminées expérimentalement (voir chapitre résultats expérimentaux) et des coefficients de diffusion pour des températures faibles (nous supposons le coefficient de diffusion constant pour des températures comprises entre 0 et 5°C).

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

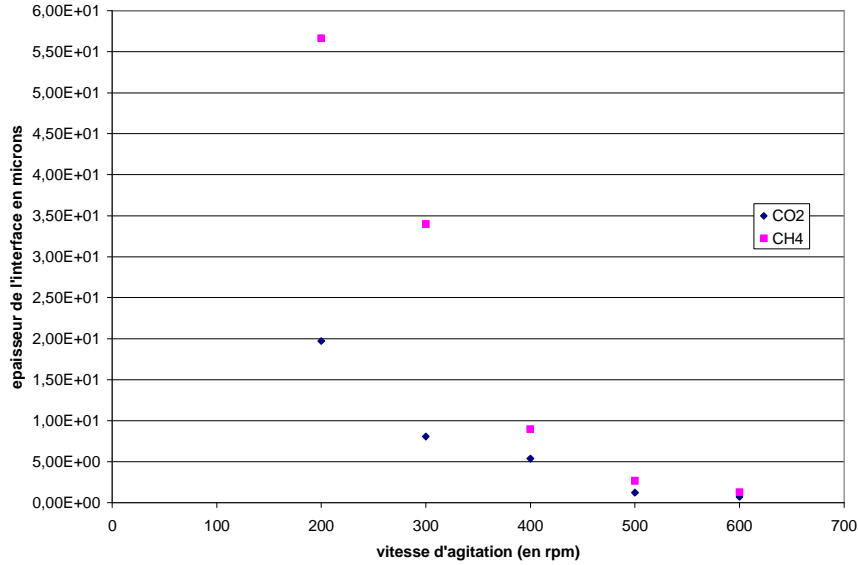


Figure IV.3 Evolution de l'épaisseur de l'interface en fonction de la vitesse d'agitation pour le CO₂ et le CH₄

1.2.2 Valeurs de la constante de nucléation k_1 - Profil de concentration à l'interface

Le profil de concentration dans le film dépend des conditions limites et est strictement monotone. Pour le CO₂ et le CH₄, nous avons étudié l'influence de la constante de nucléation primaire sur le profil de concentration dans le film en résolvant numériquement l'équation IV.1 pour la vitesse d'agitation limite du vortex (400 rpm). Les données d'équilibre de cristallisation de hydrates purs de CO₂ et de CH₄ à une température proche de 273 K ont été considérées. La valeur de la concentration à l'équilibre est calculée par :

$$w = \frac{f_{gaz}(P_{eq})}{h \exp\left(\frac{PV^\infty}{RT}\right)}$$

h représente la constante de Henry et le terme en exponentielle est le facteur correctif de Poynting.

- CO₂ T = 274 K w = 0,0143
- CH₄ T = 275 K w = 0,0116

Nous avons fixé pour le CO₂ une force motrice de diffusion maximale, soit $y_0 = 0,03$ qui correspond à la solubilité du CO₂ à la pression de rosée et à la température de 274 K et $y_b = w$.

La valeur initiale $k_1 = 8 \cdot 10^{30}$ a été choisie. Le profil de concentration dans le film dépend très peu de la concentration externe y_0 dans le cas de faibles valeurs de y_b comme le montre la

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

figure IV.4 en fixant la concentration dans le bulk toujours égale à w . On peut dire que la constante de nucléation $k_I=8.10^{30}$ est satisfaisante pour une concentration dans le bulk faible. Cependant ne connaissant pas l'évolution de y_b pendant la cristallisation, nous ne pouvons nous contenter de cette conclusion. La valeur de y_b peut être importante et proche de y_0 si la cristallisation est limitée par les processus de diffusion dans la couche limite entourant le cristal ou par la réaction d'incorporation.

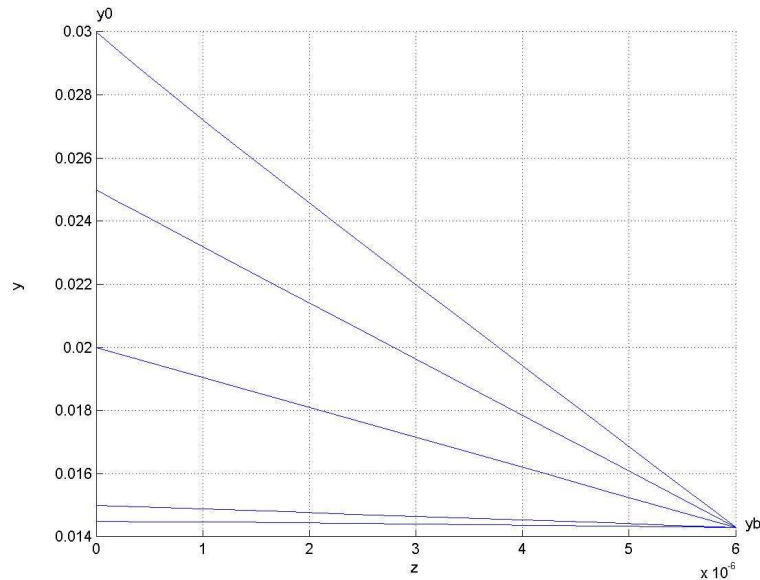


Figure IV.4 Profil de concentration dans l'interface gaz-liquide en fonction de la concentration externe y_0 pour le CO_2 - $k_I=8.10^{30}$

Nous avons donc fait varier la concentration dans le bulk de sa valeur minimale w à une valeur très proche de la concentration y_0 , soit 0,0295. La figure IV.5 montre l'évolution du profil de concentration. On peut très facilement remarquer que le profil de concentration n'est plus monotone pour des valeurs de y_b supérieures à 0,025. La concentration dans le film diminue jusqu'à être inférieure à y_b pour ensuite augmenter, ce qui physiquement est impossible. Ce comportement peut être expliqué par les fortes sursaturations dans le film et la valeur trop importante de la constante de nucléation. Ceci implique une consommation de gaz trop importante par la nucléation par rapport au flux de gaz arrivant par diffusion moléculaire. Physiquement cet état conduirait à une épaisseur de l'interface plus petite. Dans notre cas nous fixons une épaisseur de l'interface constante à quelques microns et déterminée en l'absence de formation d'hydrates. Il faut donc s'arranger à ce que la consommation totale du gaz par nucléation se fasse sur toute l'épaisseur de l'interface. En d'autres termes, elle ne doit pas être très rapide. La constante de nucléation doit alors être réduite.

L'épaisseur de l'interface utilisée ici est déterminée à partir d'expériences de solubilisation en l'absence d'hydrates. La formation d'hydrates peut réduire l'épaisseur de l'interface du fait de la consommation de gaz par la cristallisation à l'interface. La cristallisation a donc un effet accélérateur sur la solubilisation. Nous pouvons ajuster l'épaisseur de l'interface en

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

multipliant la valeur de l'épaisseur obtenue par les expériences de solubilisation par un coefficient d'accélération supérieur à 1.

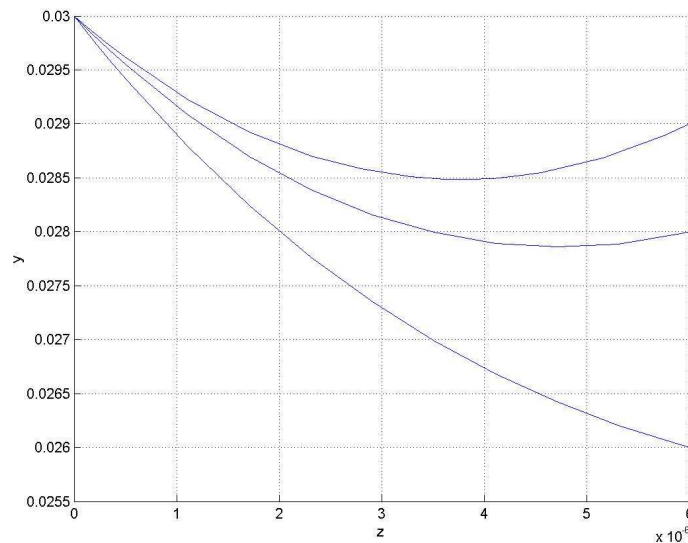


Figure IV.5. Profil de concentration dans l'interface gaz-liquide en fonction de la concentration dans le bulk pour le CO_2 - $k_1=8.10^{30}$

Le comportement anormal du profil de concentration est d'autant plus marqué que la différence (y_0-y_b) est faible et la concentration dans le bulk y_b importante. Nous avons donc choisi $y_0=0,03$ et $y_b=0,0295$ comme conditions d'ajustement de la constante de nucléation. En réduisant progressivement la valeur de la constante de nucléation (figure IV.6), on arrive à obtenir une constante k_{max} permettant d'avoir un profil de concentration monotone pendant presque tout le processus de cristallisation avec l'hypothèse fondamentale d'une épaisseur d'interface constante. L'hypothèse d'une épaisseur d'interface constante implique donc une constante de nucléation primaire maximale.

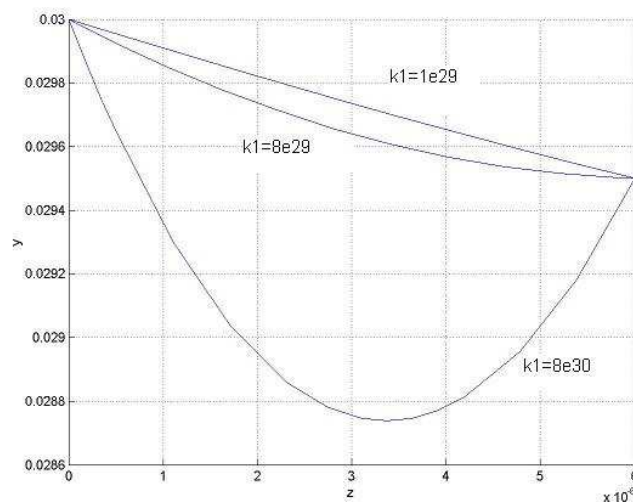


Figure IV.6. Détermination de la constante maximale de germination k_{1-max} pour le CO_2

L'analyse faite sur le CO_2 est aussi valable pour le CH_4 . On arrive aux valeurs :

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 : k_{max} &= 8.10^{29} \\ \text{CH}_4 : k_{max} &= 5.10^{30} \end{aligned}$$

Ces constantes k_{max} diminuent quand l'épaisseur de l'interface augmente, c'est-à-dire à des vitesses d'agitation inférieures à 400 rpm. Il faudra donc porter une attention particulière dans le choix de la constante de nucléation pour éviter des profils de concentration dans l'interface incorrects et par conséquent des vitesses de germination primaires aberrantes.

1.3 Le cœur du liquide (bulk) et le cristal

Les cristaux nés dans l'interface gaz-liquide commencent ou continuent à croître dans le cœur du liquide. Il y a également naissance de nouveaux cristaux par germination secondaire catalytique et de contact. Ecrivons le bilan matière en soluté (gaz) dans le liquide :

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} (=0) - \text{Consommation} + \text{Création} (=0) = \text{Accumulation}$$

- ❖ Le réacteur étant fermé, le terme (Sortie) est nul. Il n'y a pas également de création.
- ❖ L'accumulation du gaz dans le liquide s'écrit :

$$Acc = \frac{d}{dt}(C_T V_L y_b)$$

En supposant la concentration totale constante et tenant compte de la dilatation volumique due à la différence de volumes molaires entre l'eau et l'hydrate (par rapport à une mole d'eau) qui implique un volume total du bulk variable, nous pouvons écrire :

$$Acc = C_T \left(V_L \frac{dy_b}{dt} + y_b \frac{dV_L}{dt} \right)$$

En définissant le facteur de dilatation volumique par :

$$\varepsilon = \left(v_m^{H-eau} - v_m^{L-eau} \right) / v_m^{L-eau}$$

Le volume de liquide (V_L) à un instant t quelconque s'écrit :

$$V_L = V_L^0 - V_H / (1 + \varepsilon)$$

- ❖ La quantité de gaz entrant dans le liquide s'écrit :

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

$$Ent = JS_{\text{int}} = -DS_{\text{int}} C_T \left(\frac{dy}{dz} \right)_{z=\delta}$$

- ❖ La quantité de gaz consommée par nucléation primaire (dans le cas d'une forte sursaturation dans le bulk), par nucléation secondaire et par croissance des cristaux s'écrit :

$$Cons = \frac{dM_0}{dt} \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{v_m^H} V_L + GM_2 \frac{1}{v_m^H}$$

où dM_0/dt représente le flux de nucléation total (nombre/m³.s) et G représente la vitesse linéaire de croissance (m/s), V_L est le volume de liquide à l'instant t .

$$\frac{dM_0}{dt} = \left(k_1 \exp \left(\frac{-B}{\ln^2 \frac{y_b}{w}} \right) + k_2 M_2 (y-w)^m + k_3 M_2 \right)$$

1.3.1 Expression de la vitesse linéaire de croissance

La croissance des cristaux s'effectue en deux étapes : la diffusion du gaz dans une couche limite entourant le cristal et la réaction d'incorporation dans le cristal. Ces deux phénomènes sont possibles grâce à des gradients de concentration établis de part et d'autre d'une interface comme le montre la figure IV.7. Le modèle du film est ici aussi employé.

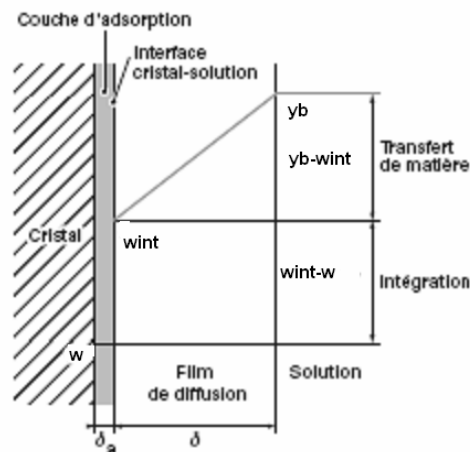


Figure IV.7. Phénomènes intervenant dans la croissance des cristaux

La vitesse de croissance peut être limitée par les deux mécanismes cités plus haut.

- ❖ La vitesse de diffusion du soluté à travers la couche entourant le cristal s'exprime par :

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

$$G_{diff} = k_d (y_b - w_{int})$$

où k_d représente le coefficient de diffusion. Il peut être déterminé à partir de corrélations empiriques.

❖ La vitesse d'intégration est exprimée à partir d'une loi phénoménologique du type :

$$G_{reac} = k_r (w_{int} - w)^n$$

où k_r est la constante de réaction et n l'ordre de la réaction. Il est généralement compris entre 1 et 2.

Pour utiliser les expressions des vitesses de diffusion ou de réaction, il faut accéder à w_{int} . En supposant un état stationnaire dans la couche d'adsorption, on peut écrire :

$$k_d (y_b - w_{int}) = k_r (w_{int} - w)^n$$

Nous pouvons très bien remarquer que pour accéder à la valeur de w_{int} , il faut préalablement déterminer la constante k_r et l'ordre de la réaction n . En l'absence de données et par soucis de simplicité, nous choisissons de fixer l'ordre de la réaction à $n = 1$ dans le cas des gaz purs. Avec cette hypothèse, il nous est possible de déterminer une constante combinée que nous appellerons la constante de croissance K , telle que formulée par Bishnoi et *al.* (1987).

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad , \quad G = K(y_b - w)$$

1.3.2 Bilan de population des cristaux

Le bilan de population permet d'accéder aux données granulométriques du système. Il s'agit d'un système d'équations aux dérivées partielles que l'on peut résoudre en appliquant la méthode des moments. On aboutit alors :

$$\frac{dM_0}{dt} = J_{primaire-int\ erface} + J_{primaire-bulk} + J_{second-cata} + J_{second-contact}$$

$$\frac{dM_j}{dt} = jGM_{j-1} \quad \text{pour } 0 < j < 6$$

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

Le moment d'ordre 0 est représentatif du nombre de particules, le moment d'ordre 1 celui du rayon des particules. La surface et le volume des particules s'expriment par :

$$A_p = 4\pi M_2$$

$$V_H = \frac{4}{3}\pi M_3$$

1.3.3 Expression finale de variation de la concentration du soluté (gaz) dans le bulk

En remplaçant le volume et la surface des particules par leur expression, on aboutit à l'expression finale de la variation de la concentration dans le bulk :

$$\frac{dy_b}{dt} = \frac{3(1+\varepsilon)}{3V_L^0(1+\varepsilon) - 4\pi M_3} \left[-DS_{\text{int}} \left(\frac{dy}{dz} \right)_{z=\delta} + \frac{4\pi G M_2}{C_T v_m^H} \left(\frac{y_b}{1+\varepsilon} - 1 \right) - \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{C_T v_m^H} \left(\frac{dM_0}{dt} \right)_{\text{bulk}} \right]$$

1.4 La phase gaz- Vitesse de consommation– Evolution pression

L'évolution de la pression dans le réacteur est obtenue en faisant un bilan matière en soluté (gaz) dans la phase gazeuse :

$$\text{Entrée (=0)} - \text{Sortie} - \text{Consommation (=0)} + \text{Création (=0)} = \text{Accumulation (=0)}$$

$$DS_{\text{int}} C_T \left(\frac{dy}{dz} \right)_{z=0} = \frac{d}{dt} \left(\frac{PV_G}{ZRT} \right)$$

En considérant que $V_G = V_T - V_L$, on obtient $\frac{dV_G}{dt} = \frac{-\varepsilon}{1+\varepsilon} \frac{dV_H}{dt}$.

Le facteur de compressibilité Z est aussi variable et dépend principalement de la pression. Pour les gaz purs, une relation de type linéaire peut être établie comme le montre la figure IV.8 pour le CO_2 et le CH_4 dans la gamme de pression où nous nous situons.

$$Z = -9.10^{-8} P(\text{Pa}) + 1.026 \quad \text{pour le } \text{CO}_2$$

$$Z = -3.10^{-8} P(\text{Pa}) + 0.9924 \quad \text{pour le } \text{CH}_4$$

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

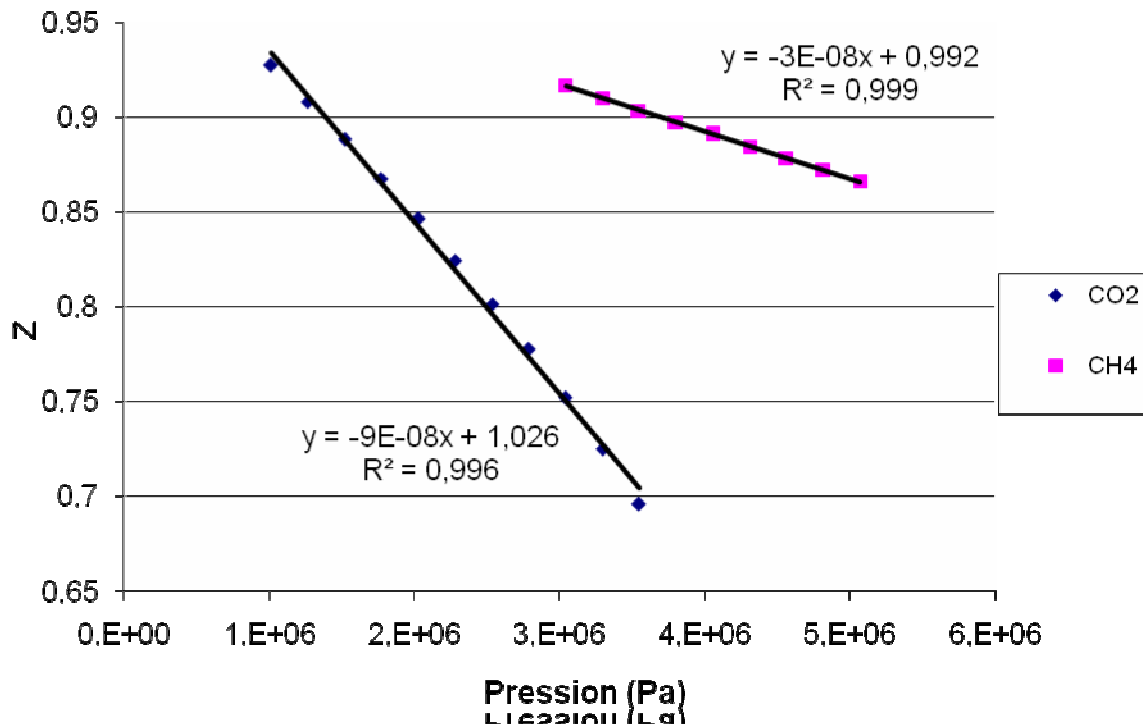


Figure IV.8. Evolution de Z en fonction de la pression pour les gaz purs CO₂ et CH₄

On peut donc écrire

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dZ}{dt} \frac{n_G RT}{V_G} + DS_{\text{int}} C_T \left(\frac{dy}{dz} \right)_{z=0} \frac{ZRT}{V_G} + \frac{P}{V_G} \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \frac{dV_H}{dt} \text{ avec } \frac{dZ}{dt} = a \frac{dP}{dt}$$

1.5 Récapitulatif des équations et détermination des paramètres du modèle

Le modèle que nous avons établi est un système de cinq équations différentielles dont la résolution permet de suivre l'évolution des grandeurs macroscopiques comme la consommation de gaz, la pression du réacteur ou le volume de liquide, d'hydrate et de gaz mais aussi des données granulométriques telles que le nombre et la taille des particules. Le système des cinq équations différentielles est le suivant :

$$\frac{dy_b}{dt} = \frac{3(1+\varepsilon)}{3V_L^0(1+\varepsilon) - 4\pi M_3} \left[-DS_{\text{int}} \left(\frac{dy}{dz} \right)_{z=\delta} + \frac{4\pi GM_2}{C_T v_m^H} \left(\frac{y_b}{1+\varepsilon} - 1 \right) - \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{C_T v_m^H} \left(\frac{dM_0}{dt} \right)_{\text{bulk}} \right]$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dZ}{dt} \frac{n_G RT}{V_G} + DS_{\text{int}} C_T \left(\frac{dy}{dz} \right)_{z=0} \frac{ZRT}{V_G} + \frac{P}{V_G} \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \frac{dV_H}{dt}$$

$$\frac{dM_0}{dt} = J_{\text{prima-int erface}} + J_{\text{prim-bulk}} + J_{\text{second-cata}} + J_{\text{second-cont}}, \quad \frac{dM_j}{dt} = jGM_{j-1} \text{ pour } j=1, 2$$

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

Le tableau suivant récapitule les caractéristiques du système réactionnel et les propriétés de l'eau et de l'hydrate. Ces propriétés sont indépendantes du gaz étudié:

v_m^H (m ³ /mol) = 1,31.10 ⁻⁴	V_T (m ³) = 1,9.10 ⁻³	D_c (m) = 0,1087
v_m^{H-eau} (m ³ /mol) = 2,28.10 ⁻⁵	V_g^0 (m ³) = 1,1.10 ⁻³	S_{int} (m ²) = 2*pi*D _c ² /4
v_m^{L-eau} (m ³ /mol) = 1,81.10 ⁻⁵	V_g^0 (m ³) = 0,8.10 ⁻³	V_{int} (m ³) = S _{int} *δ
$\varepsilon = 0,26$	C_T (mol/ m ³) = 55555	H (m) = 0,175

Pour résoudre ce système d'équations différentielles, il faut au préalable déterminer les paramètres tels que le coefficient de diffusion (D) du gaz dans l'eau, la constante de diffusion (k_d)

1.5.1 Le coefficient de diffusion (D)

Le coefficient de diffusion des solutés (gaz) dans l'eau peut être déterminé à partir des corrélations de Wikle et Chang (1955), Othmer et Thakar (1953) et Scheibel (1954) avec les améliorations apportées par Hayduk et Laudie (1974). Nous retiendrons ici la corrélation de Wikle et Chang :

$$D = \frac{7,4(10^{-8})(2,26M_{eau})^{0,5}T}{\mu_{eau}V_{gaz}^{0,6}}$$

où D est le coefficient de diffusion en cm²/s, M_{eau} est la masse molaire de l'eau en g/mol (18 g/mol), μ_{eau} est la viscosité de l'eau en cP, V_{gaz} est le volume molaire du gaz à sa température normale de bulle en cm³/mol et T la température en Kelvins.

La viscosité de l'eau dans un domaine de température compris entre 273 K et 283 K peut être supposée constante et égale à 15 cP (centiPoises).

$$\begin{aligned} \text{CH}_4: \quad T_{eb} (P = 1 \text{ bar}) &= 111,66 \text{ K} \quad \rightarrow V_{gaz} = 37,9 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ \text{CO}_2: \quad T_{eb} (P = 1 \text{ bar}) &= 194,7 \text{ K} \quad \rightarrow V_{gaz} = 35 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

On peut finalement écrire:

$$D_{CH_4} (m^2 / s) = 3,55.10^{-12} T \quad \text{et} \quad D_{CO_2} (m^2 / s) = 3,73.10^{-12} T$$

Les coefficients de diffusion du CO₂ et du CH₄ dans l'eau sont sensiblement égaux et varient très peu en fonction de la température dans le domaine [273-283]. Nous les prendrons constants à $D_{CO_2} = 1,02.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{CH_4} = 9,77.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

1.5.2 La constante de diffusion (k_d)

La constante de diffusion n'est pas directement utilisée dans le modèle car nous avons choisi de définir une constante combinée dans le cas des gaz purs. La détermination de la constante de diffusion nous permet de borner la constante combinée K et de la comparer à la constante de diffusion pour connaître le régime limitant de la croissance des cristaux.

Elle est calculée à partir de corrélations faisant intervenir le nombre de Sherwood (Sh), le nombre de Reynolds (Re_p) et le nombre de Schmidt (Sc). La corrélation suivante est souvent utilisée pour des cuves parfaitement agitées :

$$Sh = k_d \frac{2r}{D} = 2 + 0,6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}$$

$$\text{avec } Re_p = \left(\frac{\varepsilon^{1/3} (2r)^{4/3}}{\nu} \right), \quad Sc = \frac{\nu}{D}, \quad \varepsilon = \frac{N_p d_a^5 N_a^3}{V_L} \quad (\text{Baldi et al. (1978)})$$

r représente le rayon de la particule (m),

D le coefficient de diffusion (m^2/s),

ν la viscosité cinématique de l'eau (m^2/s) $\nu = 15 \cdot 10^{-6} m^2/s$

ε la vitesse spécifique de dissipation d'énergie turbulente (W/kg),

d_a le diamètre de l'agitateur (m), $d_a = 0.0714 m$

N_a la vitesse de rotation de l'agitateur (tr/s),

N_p le nombre de puissance de l'agitateur (supposé égal à 1)

V_L le volume de liquide

Nous avons fait varier la vitesse d'agitation et le rayon des particules pour voir leur influence sur la constante de diffusion. La figure IV.9 montre que la vitesse d'agitation a une influence assez importante sur la constante de diffusion. Le rayon des particules a été varié entre 2 et 10 microns. Nous remarquons que la constante de diffusion est très importante pour des rayons de particules faibles. D'après les résultats expérimentaux de Herri (1994) sur le même réacteur, le rayon moyen des particules est pratiquement constant tout au long de la cristallisation et se situerait entre 5 et 10 microns. Dans notre modèle, nous prendrons donc une valeur moyenne pour des rayons compris entre 5 microns et 10 microns. Notons aussi que les constantes de diffusion du CO_2 et du CH_4 sont sensiblement égales.

1. Modèle de cristallisation de gaz purs

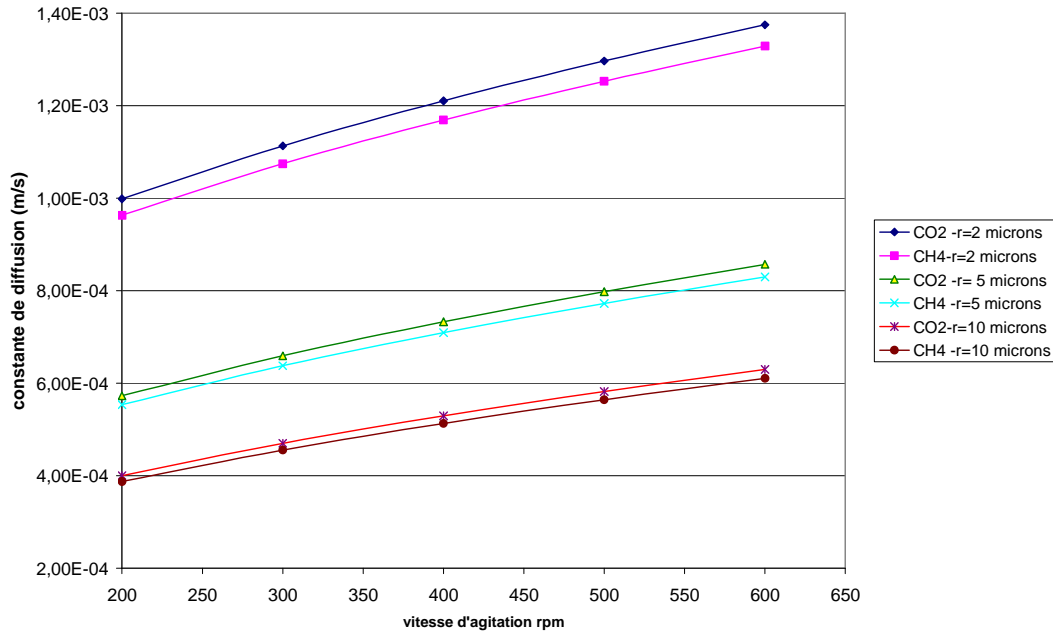


Figure IV.9 Variation de la constante de diffusion (k_d) en fonction de la vitesse d'agitation pour différents rayons de particules

Maintenant que tous les paramètres du modèle ont été déterminés, il faut donner les valeurs initiales permettant de résoudre le système d'équations différentielles

1.6 Initialisation du modèle

L'instant initial $t = 0$ du modèle correspond à l'instant juste après le premier flux de nucléation. Le liquide est très concentré en gaz et peut même atteindre la saturation (limite de solubilité) dans certains cas où on observe une période d'induction assez importante. Dans ce cas, la nucléation a lieu dans l'ensemble du bulk car la sursaturation est suffisante. Le nombre de particules et le volume initial d'hydrate sont relativement importants et le liquide est très rapidement désursaturé. La concentration en soluté dans le bulk juste après cette nucléation primaire est :

$$w \leq y_b^0 < y_0$$

La concentration dans le bulk juste après la nucléation est une variable d'ajustement qui fixe ainsi le nombre initial de particules pourvu que le diamètre initial soit également fixé par ailleurs. Englezos-Bishnoi ont fait l'hypothèse $y_b^0 = w$ juste après la nucléation. Il faut cependant souligner que ceci est très peu probable du fait de la désactivation de la nucléation primaire quand la sursaturation baisse (proche de 1). Dans notre modèle, cette valeur de y_b^0 juste après la nucléation sera un paramètre d'ajustement de la taille finale des particules. Le nombre initial de particules dans ce cas précis s'écrit :

2. Extension du modèle aux mélanges de gaz

$$M_0^0 = \frac{3(y_0 - y_b^0)C_T V_L v_m^H}{3\pi r_0^3}$$

Dans le cas où la période d'induction est pratiquement nulle, le bulk n'a pas le temps de se saturer. La nucléation primaire se passe alors à l'interface qui reste constamment sursaturée. Ceci entraîne un nombre initial de particules plus petit car le volume de l'interface est très faible. Dans ce cas de figure aussi, il va falloir faire une hypothèse sur la valeur de la concentration dans le bulk juste après la nucléation.

Les moments d'ordre 1 et 2 seront initialisés à :

$$M_1^0 = r_0 M_0^0 \quad M_2^0 = r_0^2 M_0^0$$

2. Extension du modèle aux mélanges de gaz

Pour appliquer le modèle aux mélanges de gaz, nous allons tout d'abord définir des paramètres supplémentaires :

i	: indice relatif au gaz i
n_i^H	: nombre de moles du composé i dans la phase hydrate,
n_i^G	: nombre de moles du composé i dans la phase gaz,
n_i^L	: nombre de moles du composé i dans la phase liquide,
θ_i^j	: taux d'occupation de la cavité j par la molécule i
θ_i	: taux d'occupation global par la molécule i dans toutes les cavités
θ	: taux d'occupation global de toutes les molécules dans toutes les cavités
X_i	: fraction molaire du composé i dans la phase hydrate ($X_{CO_2} + X_{CH_4} = 1$)
n_{hyd}^{id}	: nombre d'hydratation idéal correspondant à une occupation totale des cavités
n_{hyd}	: nombre d'hydratation réel tenant compte du taux d'occupation des cavités
v_m^{H-id}	: volume molaire idéal (par mole de gaz) correspondant à une occupation totale des cavités

Les cinq équations différentielles du modèle dans le cas d'un gaz pur sont applicables dans le cas d'un mélange de gaz avec cependant quelques modifications. Par exemple pour le bilan en soluté dans le bulk, l'expression de la constante combinée de croissance n'est pas utilisée. L'évolution de la concentration du gaz dans le bulk s'écrit :

$$\frac{dy_{ib}}{dt} = \left[-D_i S_{int} \left(\frac{dy_i}{dz} \right)_{z=\delta} \frac{1}{C_w V_L} - \frac{4\pi M_2 k_{ri} (w_{i-int} - w_i) X_i^H}{V_L C_w v_m^{H-id}} - \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3 X_i^H}{V_L C_w v_m^{H-id}} \left(\frac{dM_0}{dt} \right)_{bulk} - \frac{y_{ib}}{V_L} \frac{dV_L}{dt} \right]$$

2. Extension du modèle aux mélanges de gaz

avec pour rappel

$$\frac{dV_L}{dt} = -\frac{1}{1+\varepsilon} \frac{dV_H}{dt} \text{ avec } \frac{dV_H}{dt} = 4\pi GM_2$$

w_{i-int} désigne la fraction molaire à l'interface solide gaz, entre la couche de croissance réactive, et la couche de diffusion. L'état de quasi stationnarité permet de déterminer la valeur de w_{i-int} :

$$k_r^i C_w (w_{i-int} - w_i)^n = k_d^i C_w (y_i - w_{i-int})$$

On résout l'équation par une méthode itérative de type Newton si n est différent de 1 ou 2. Si $n=1$ ou 2, on résout l'équation analytiquement.

L'évolution de la pression partielle du gaz i dans le réacteur s'écrit :

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{dZ}{dt} \frac{n_i^G RT}{V_G} + D_i S_{int} C_T \left(\frac{dy_i}{dz} \right)_{z=0} \frac{ZRT}{V_G} + \frac{P_i}{V_G} \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \frac{dV_H}{dt}$$

$$\frac{dn_i^G}{dt} = D_i S_{int} C_T \left(\frac{dy_i}{dz} \right)_{z=0}$$

Le facteur de compressibilité du mélange n'est pas une fonction linéaire de la pression dans le cas d'un mélange de gaz. Il est fortement dépendant de la composition du gaz qui évolue dans le temps. Il faut donc calculer en permanence Z , par exemple à partir d'une équation d'état cubique.

Concernant le bilan de population, nous faisons l'hypothèse que les particules créées ont la même composition que les particules en cours de croissance. Les flux de nucléation dépendent donc de cette composition des hydrates dans le réacteur. Le nombre total de particules créées sera alors :

$$\frac{dM_0}{dt} = \left(\frac{dM_0}{dt} \right)_i \frac{1}{X_i}$$

La différence fondamentale dans le cas de mélange de gaz est la valeur de la concentration d'équilibre w_i . Dans le cas de gaz pur, w est constant et calculé à partir de la pression d'équilibre des hydrates à la température expérimentale. Dans un mélange de gaz, les compositions des phases liquide, gaz et hydrate changent pendant la cristallisation. Les taux d'occupation des cavités varient au cours du temps et par conséquent les conditions d'équilibre (w_i).

2.1 Détermination de la variation de la concentration à l'équilibre w_i

La variation du taux d'occupation des cavités s'écrit à partir des flux de matière arrivant dans le cristal. On écrit que la variation de quantité de composé i contenu dans le volume des cristaux est égale au flux de diffusion multiplié par la surface totale des cristaux. Cette approche considère également que tous les cristaux sont de composition uniforme et égale. On peut écrire :

$$\frac{dn_i^H}{dt} = k_d^i C_w (y_{bi} - w_{i-int}) A_p$$

On écrit ensuite :

$$n_i^H = \frac{V_H}{v_m^{H-gaz}} X_i, \text{ avec } X_i = \frac{\theta_i}{\theta} \text{ et } v_m^{H-gaz} = \frac{v_m^{H-eau}}{\theta n_{hyd}^{H-id}}$$

Ce qui donne

$$\frac{dn_i^h}{dt} = A_p k_d^i C_w (y_{bi} - w_{i-int}) = \frac{n_{hyd}^{H-cav} \theta_i}{v_m^{H-eau}} \frac{dV_S}{dt} + \frac{V_S n_{hyd}^{H-cav}}{v_m^{H-eau}} \frac{d\theta_i}{dt}$$

On obtient ainsi la variation du taux d'occupation des cavités :

$$\boxed{\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{v_m^{H-eau}}{V_H n_{hyd}^{H-cav}} k_r^i C_w (w_{i-int} - w_i)^n A_p - \frac{\theta_i}{V_H} \frac{dV_H}{dt}}$$

En considérant uniquement les structures I et II, deux types de cavités sont rencontrées : des petites cavités (en nombre ν_1) et de grandes cavités (en nombre ν_2) qui seront respectivement indexées par $cav=1$ ou 2 . Pour un gaz i , et un type de cavité cav , on peut définir un taux d'occupation, lui-même associé à une constante de Langmuir, puis un taux d'occupation moyen du gaz i . On écrit :

$$\theta_i^{cav} = \frac{C_i^{cav} f_i}{1 + \sum_{k=1}^C C_k^{cav} f_k} \quad \text{et} \quad \theta_i = \frac{1}{\nu_1 + \nu_2} (\nu_1 \theta_i^1 + \nu_2 \theta_i^2)$$

En dérivant par rapport au temps, on obtient une expression matricielle :

3. Etude du comportement du modèle

$$\sum_{i=cav}^{Ncav} u_{cav} \frac{d\theta_i}{dt} = \frac{df_i}{dt} \left[\sum_{i=cav}^{Ncav} \frac{u_{cav} C_i^{cav}}{A_{cav}} \right] - \sum_{i=cav}^{Ncav} \frac{u_{cav} C_i^{cav} f_i}{A_{cav}^2} \sum_{k=1}^{NC} C_k^{cav} \frac{df_k}{dt}$$

$$A_{cav} = (1 + \sum_{k=1}^{NC} C_k^{cav} f_k)$$

$Ncav$ désigne le nombre de type cavités formé, NC le nombre de composés gaz, C_i^{cav} désigne la constante de Langmuir du composé i dans la cavité cav

Par inversion matricielle, et connaissant le vecteur des variations des taux d'occupation, on peut calculer le vecteur des fugacités d'équilibre.

Ensuite, on peut écrire:

$$\boxed{\frac{dw_i}{dt} = h_i \frac{df_i}{dt}}$$

où h_i désigne la constante de Henry du gaz i .

Cette procédure permet à partir d'une variation de la composition d'un gaz dans le bulk de déterminer la variation des concentrations à l'équilibre. Rappelons que w_{i-int} est déterminé à partir de l'hypothèse de quasi stationnarité dans l'interface liquide-cristal et donc de l'égalité des flux de diffusion et de réaction. Le modèle comporte donc des équations différentielles supplémentaires permettant de tenir en compte l'évolution de la concentration à l'équilibre.

2.2 Initialisation du modèle

Dans le cas d'un mélange de gaz, outre la composition du bulk en soluté (y_{bi}), la pression et les moments de la distribution en taille, nous devons aussi initialiser les concentrations des gaz à l'équilibre (w_i) les taux d'occupation globaux des molécules de gaz i dans les deux cavités de la structure formée (θ_i). L'initialisation de ces grandeurs est expliquée dans la section 3.6 relative à l'étude du modèle sur les mélanges de gaz.

3. Etude du comportement du modèle

3.1 Valeurs initiales des constantes ajustables

Le modèle ainsi établi comporte un certain nombre de paramètres ajustables relatifs aux phénomènes de cristallisation. Les paramètres ou constantes de nucléation primaires (k_1 et B) ont été fixés dans l'étape de résolution du profil de concentration dans le film ainsi que l'exposant de la réaction d'intégration (n) à 1 pour pouvoir définir une constante combinée de

3. Etude du comportement du modèle

croissance. Les autres paramètres correspondent à la constante de croissance des cristaux K , aux constantes de nucléation secondaire de type catalytique (k_2 et m), par attrition (k_3), et enfin le nombre initial de particules qui est fixé à partir de la concentration de gaz dans le bulk juste après la nucléation (y_b^0).

La constante de croissance K est définie par la relation suivante.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$$

D'après sa définition sa valeur maximale correspond au minimum entre les valeurs k_d et k_r . En supposant que la réaction d'intégration est très rapide comparée à la diffusion des particules dans la couche entourant les particules, on peut écrire :

$$K_{\max} = k_d$$

Concernant la constante de nucléation secondaire (k_2), nous ne disposons pas d'éléments permettant d'encadrer sa valeur. Nous fixons une valeur initiale obtenue à partir des résultats de Herri (1994). L'exposant de nucléation secondaire (m) est quant à lui généralement compris entre 0,5 et 2,5. La force motrice de la nucléation secondaire de type catalytique étant inférieure à 1, plus la valeur de m est faible plus le flux de nucléation secondaire est important. Nous pouvons être alors tentés de fixer la valeur de m à 0,5 mais les précisions informatiques font que la force motrice est quelque fois négative mais très petite ; le flux de nucléation est alors une valeur complexe et les calculs peuvent diverger. Pour éviter cela, nous prenons $m=1$. S'agissant la nucléation secondaire par attrition, les résultats de Herri (1994) montrent qu'elle est négligeable à faible vitesse d'agitation. Sa valeur initiale est donc nulle.

Le nombre initial de particules est fixé à sa valeur maximale, c'est-à-dire correspondant à une désursaturation totale du bulk après le premier flux de nucléation primaire ($y_b^0=w$)

En résumé, les constantes ajustables ont été fixées à des valeurs initiales favorisant les processus de cristallisation (nucléation et croissance). Nous retiendrons les valeurs initiales suivantes :

	CO_2	CH_4
K	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
m	1	1
k_2	10^{12}	10^{12}
k_3	0	0

Tableau IV.1. Valeurs initiales des paramètres ajustables du modèle

3. Etude du comportement du modèle

Les résultats expérimentaux permettant d'ajuster ces paramètres sont la vitesse de consommation de gaz en fonction du temps et les résultats granulométriques de Herri (1994) qui conduisent à un rayon moyen compris entre 10 et 15 microns.

3.2 Comportement du modèle - Cas du CH₄

Nous avons choisi de tester le comportement du modèle par rapport au CH₄ en exploitant des données expérimentales (évolution de la pression et de la température) pour une vitesse d'agitation de 400 rpm. La figure IV.10 donne l'évolution des grandeurs expérimentales en fonction du temps pour une expérience de cristallisation d'hydrates de CH₄.

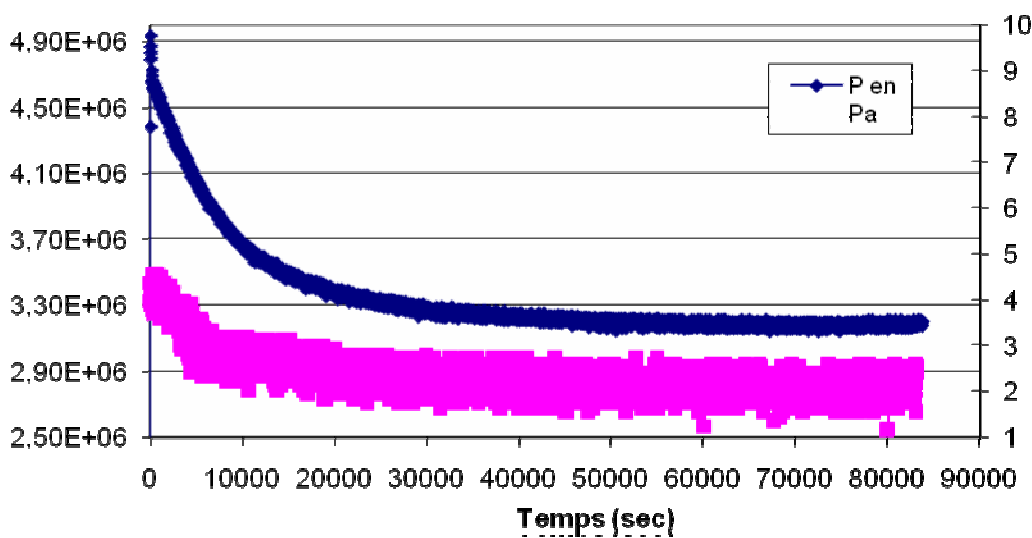


Figure IV.10. Evolution grandeurs physiques-Cristallisation CH₄ pour w=400 rpm

La figure IV.11 montre le comportement du modèle pour les constantes initiales spécifiées plus haut. L'évolution de la pression en fonction du temps et celle du rayon moyen des particules y sont représentées. Sur l'évolution de la pression, la courbe en bleu représente le modèle et celle en rouge l'expérience. Le modèle représente parfaitement l'évolution de la pression expérimentale. Les constantes intervenant dans le processus de cristallisation (constante de nucléation, croissance) ont été fixées arbitrairement. La bonne concordance entre le modèle et l'expérience signifierait que l'évolution de la pression est indépendante des processus de cristallisation et serait donc limitée par le transfert gaz-liquide à travers le film interfacial. Nous pouvons aussi imaginer que les constantes de croissance et de nucléation ont été fixées à des valeurs trop importantes ; ce qui conduit à avoir des vitesses de cristallisations rapides et par conséquent une limitation par transfert gaz-liquide. Pour vérifier cela, nous avons réduit progressivement la constante de croissance sachant que la nucléation primaire comme secondaire ne consomme pas beaucoup de gaz. La figure IV.12 montre le comportement du modèle pour différentes valeurs de la constante de croissance. Rappelons la valeur de la constante de croissance initiale (K) est de $5 \cdot 10^{-4}$. Le graphe IV.12 montre que

3. Etude du comportement du modèle

pour des valeurs de la constante de croissance comprises entre 5.10^{-4} et 5.10^{-6} , le modèle représente parfaitement l'évolution de la pression au cours du temps (la valeur de la constante de croissance n'a pas d'influence sur la consommation de gaz). Pour des valeurs inférieures à 5.10^{-6} , le modèle s'éloigne de la courbe expérimentale. Nous pouvons donc conclure que la consommation de gaz n'est pas limitée par les processus cristallisation et que la valeur minimale de la constante de croissance est de 5.10^{-6} .

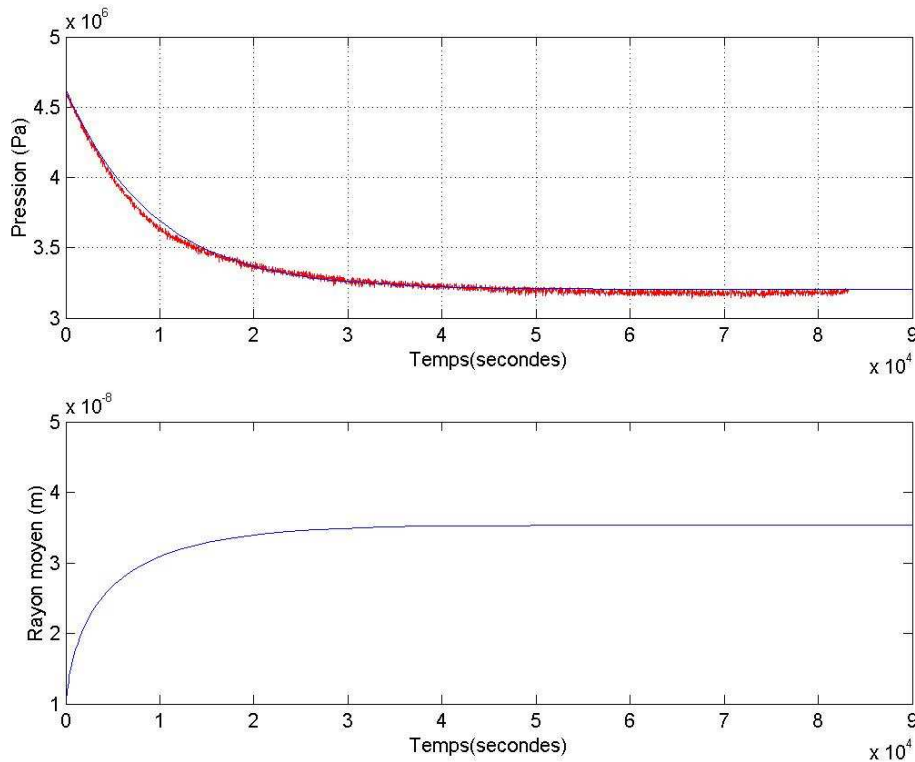


Figure IV.11. Comportement initial du modèle-Cristallisation du CH_4

Cette valeur nous permet alors de déterminer la valeur minimale de constante de la réaction d'intégration. Celle-ci est indispensable pour l'application du modèle aux mélanges de gaz

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{K} - \frac{1}{k_d}$$

Pour le CH_4 , nous retiendrons $k_r = 5,05.10^{-6}$

Une autre façon de vérifier la limitation de la consommation de gaz par transfert gaz-liquide est de faire varier le coefficient de diffusion D du gaz dans le liquide. La figure IV.13 montre le comportement du modèle pour trois valeurs de D sachant que la valeur correcte est de $9,76.10^{-10}$. Nous pouvons remarquer que le modèle s'écarte de la courbe expérimentale lorsque la valeur du coefficient de diffusion est augmentée ou réduite contrairement dans le

3. Etude du comportement du modèle

cas de la constante de croissance où il existe une valeur limite au dessus de laquelle le modèle correspond parfaitement aux données expérimentales.

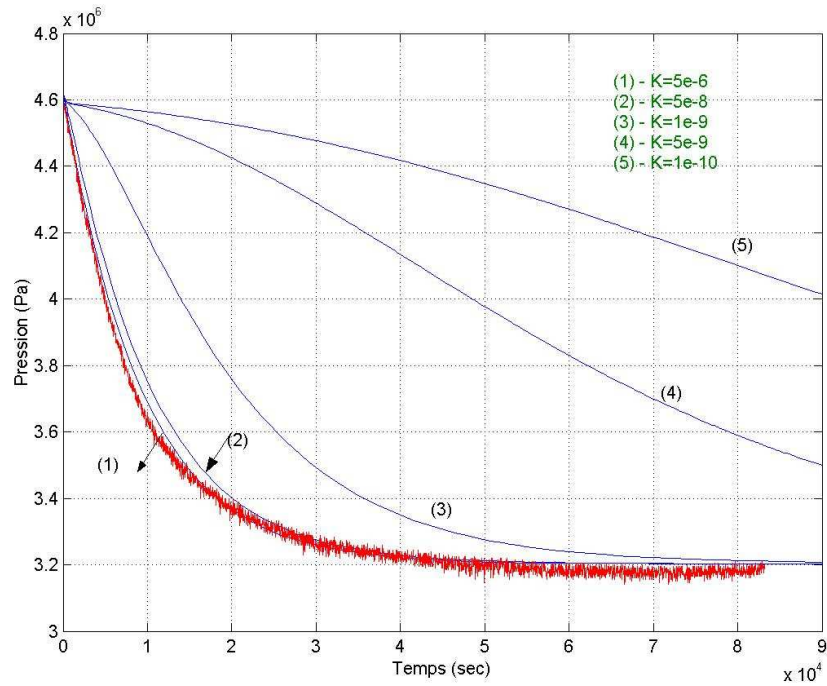


Figure IV.12. Comportement du modèle pour le CH₄ pour différentes valeurs de la constante de croissance K

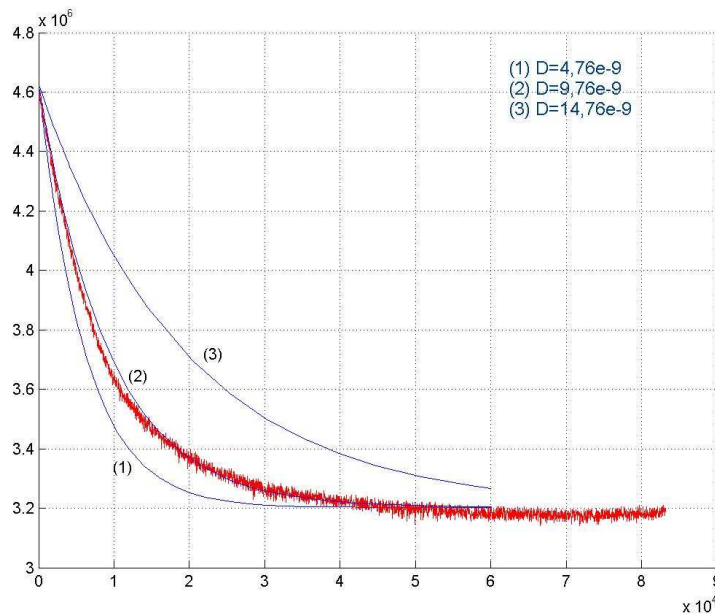


Figure IV.13. Comportement du modèle pour le CH₄-Variation du coefficient de diffusion

En conclusion, le modèle représente bien l'évolution de la pression au cours du temps avec une limitation par transfert gaz-liquide. La valeur de la constante de croissance est la valeur

3. Etude du comportement du modèle

minimale permettant de bien représenter l'évolution de la pression. Nous prendrons alors $K=5.10^{-6}$. Une autre conclusion du modèle est que le rayon moyen des particules est très éloigné des valeurs escomptées (10-15 microns selon les résultats de Herri (1994)). Le modèle donne un rayon moyen de l'ordre de 350 Å en supposant que les particules nucléées ont une taille de 100 Å. Ceci veut dire que les particules nucléées ne grossissent pratiquement pas et ne seraient même pas visibles à l'œil nu alors que nous les observons expérimentalement. Cette mauvaise représentation de la taille des particules est due soit à un nombre initial de particules trop important; soit à des constantes de nucléation primaire ou secondaire surestimées. La constante de croissance ne peut pas être incriminée car elle est à sa valeur maximale correspondant à la valeur de la constante de diffusion. L'influence du nombre initial de particules et des constantes de nucléation est étudiée dans les sections suivantes.

3.3 Comportement du modèle - Cas du CO₂

Pour étudier le comportement initial du modèle sur le CO₂, nous avons choisi de prendre les données expérimentales de l'évolution de la pression pour une vitesse d'agitation de 400 rpm et une température du cryostat de 1°C. La figure IV.14 donne l'évolution de la température et de la pression pour cette expérience.

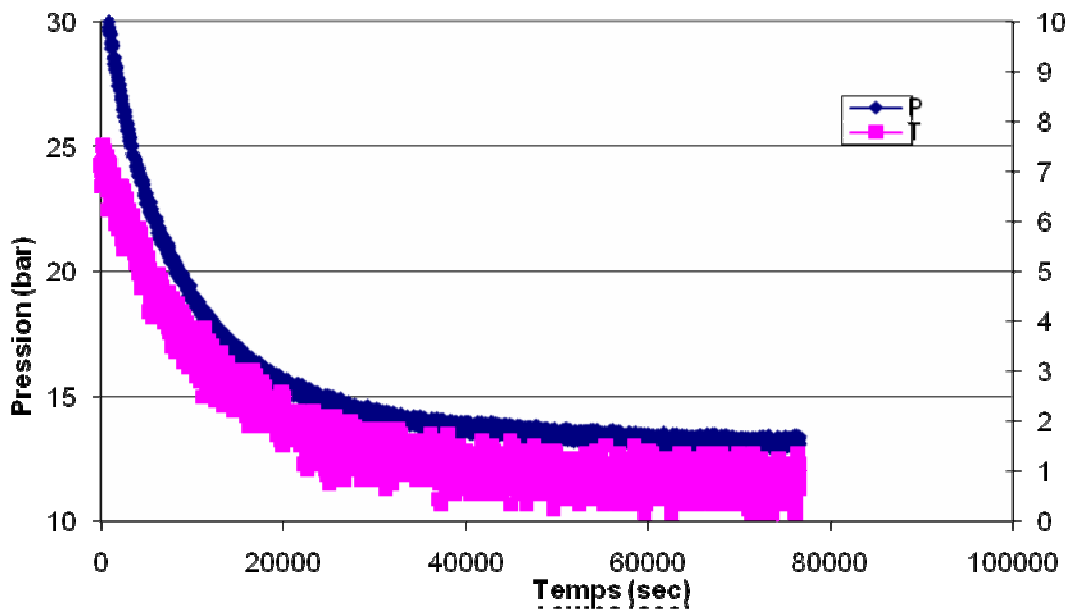


Figure IV.14 Evolution des grandeurs expérimentales-Cristallisation du CO₂-Vitesse d'agitation de 400 rpm

Dans la résolution du modèle, la concentration de gaz dans le liquide à l'équilibre (w) thermodynamique est supposée constante car elle dépend de la température du milieu réactionnel qui est maintenue constante grâce à un cryostat. Nous pouvons voir en comparant les graphes IV.10 et IV.14 une différence fondamentale entre le CH₄ et le CO₂. Pour le CO₂ la température expérimentale n'est pas constante pendant la cristallisation malgré la régulation à

3. Etude du comportement du modèle

l'aide du cryostat. En effet l'étape initiale consistant à la solubilisation du gaz dans le liquide est un processus exothermique. Le CO_2 étant beaucoup plus soluble que le CH_4 , la chaleur dégagée lors de sa solubilisation est importante et par conséquent la température du milieu réactionnel est plus importante juste avant la cristallisation. Nous pouvons noter une température de $7,5^\circ\text{C}$ pour le CO_2 et 4°C pour le CH_4 . Le système de régulation de la température prendra plus de temps à ramener la température du milieu à la température de consigne dans le cas du CO_2 . Ceci implique que dans le cas du CO_2 , l'hypothèse d'une température constante et par conséquent une concentration d'équilibre w constante serait grossière. Il faudra donc tenir en compte l'évolution de w en fonction du temps. Une loi de corrélation polynomiale de second ordre peut suffire pour incorporer dans le modèle l'évolution de la température expérimentale.

Pour mieux comprendre l'influence de l'évolution de la concentration d'équilibre w sur le comportement du modèle, nous avons tracé sur la figure IV.15 deux possibilités. Le premier cas correspond à l'hypothèse $w=\text{constante}$ calculée à partir de la température de consigne et le second cas tient en compte l'évolution de la concentration à l'équilibre. Les constantes utilisées sont celles consignées dans le tableau IV.1. Nous pouvons voir qu'en supposant une concentration à l'équilibre constante, la vitesse de consommation est surévaluée. Dans le cas où w varie dans le temps, le modèle représente bien la consommation du CO_2 .

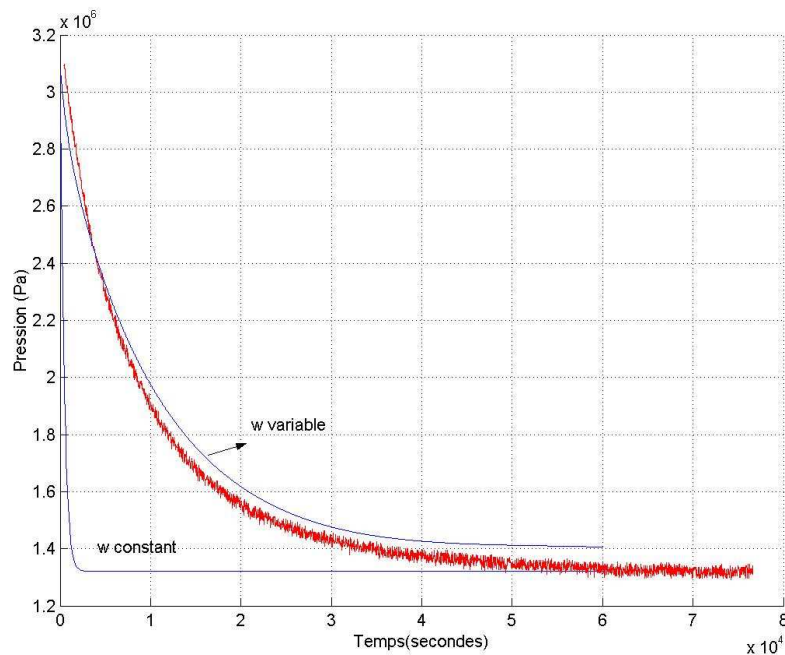


Figure IV.15. Influence de la valeur de w sur la consommation de gaz-Cristallisation du CO_2

Pour connaître le processus limitant dans le cas du CO_2 , nous avons aussi fait varier le coefficient de diffusion. La figure IV.16 donne le comportement du modèle pour trois valeurs de D sachant que la valeur correcte est prise constante à $1,02 \cdot 10^{-10}$. Nous pouvons affirmer que la vitesse de consommation est directement liée au coefficient de diffusion et par conséquent au transfert gaz-liquide

3. Etude du comportement du modèle

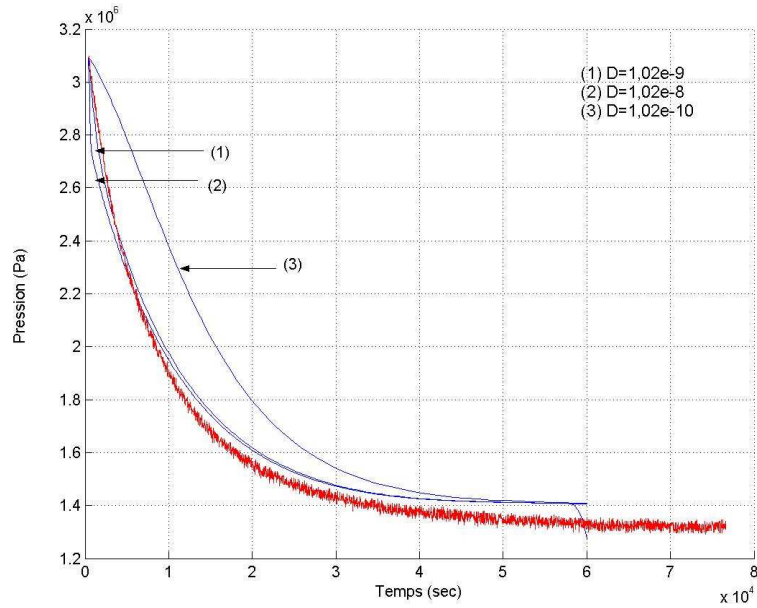


Figure IV.16. Comportement du modèle pour le CO₂-Variation du coefficient de diffusion

Comme dans le cas du CH₄, nous allons déterminer la valeur minimale de la constante de croissance. Pour cela nous avons réduit progressivement sa valeur et regardé l'influence sur le comportement du modèle. La courbe (1) du graphe IV.17 représente l'évolution de la pression pour des valeurs de K de $5,5 \cdot 10^{-5}$; $5,5 \cdot 10^{-6}$ et $5,5 \cdot 10^{-9}$. Les courbes pour ces trois valeurs sont superposées. Nous pouvons donc affirmer que la valeur minimale de la constante de croissance pour le CO₂ se situe vers $5,5 \cdot 10^{-10}$. La constante de réaction minimale est alors $k_r = 5,5 \cdot 10^{-10}$.

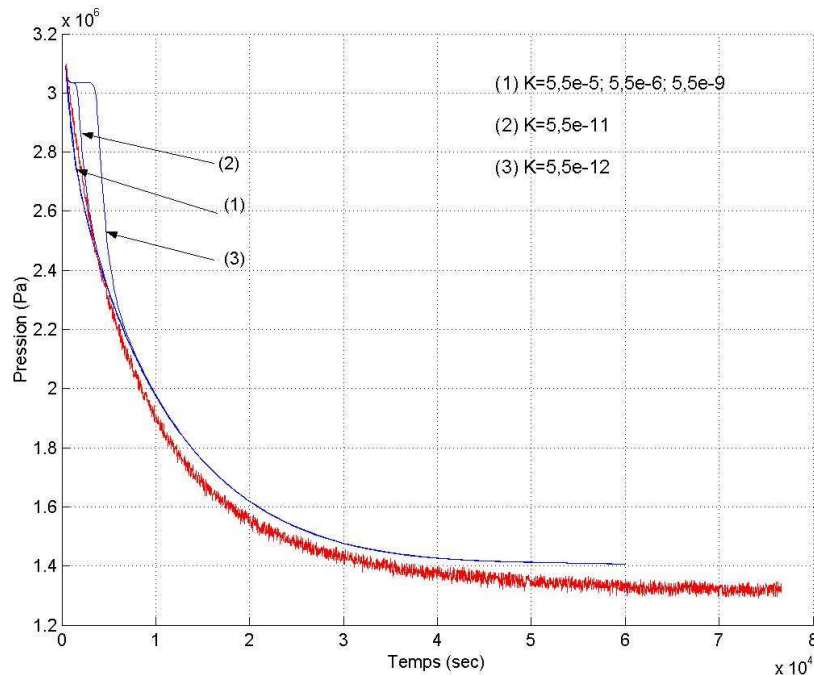


Figure IV.17. Comportement du modèle pour différentes valeurs de la constante de croissance-Cristallisation du CO₂

3. Etude du comportement du modèle

Nous remarquons que la constante de croissance minimale dans le cas du CO_2 est très inférieure à la constante de diffusion. Ceci s'explique par le fait que dans le cas du CO_2 la force motrice de la croissance est plus importante que dans le cas du CH_4 (figure IV.18). Rappelons que la force motrice est une différence de concentration (fraction molaire) et par conséquent elle est sans unité. Les phénomènes de cristallisation sont alors très rapides par rapport au transfert gaz-liquide. Ceci permet de réduire considérablement la constante de croissance sans risque de retarder la croissance par rapport au transfert gaz-liquide.

En conclusion, nous retiendrons que dans le cas des deux gaz, la vitesse de consommation du gaz est limitée par le transfert gaz-liquide. Nous avons défini des limites supérieures et inférieures de la constante de croissance et par conséquent de la constante de réaction. Cependant nous ne disposons pas de données supplémentaires nous permettant de déterminer les valeurs exactes de ces constantes. La constante de croissance sera ajustée dans l'intervalle défini pour obtenir les bonnes données granulométriques.

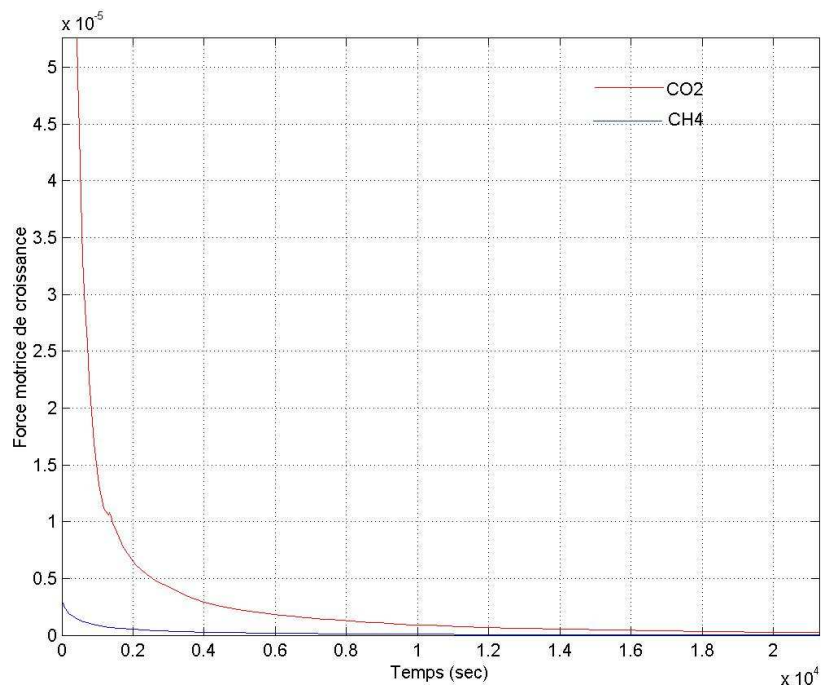


Figure IV.18 .Evolution des forces motrices de croissance lors de la cristallisation d'hydrates purs de CO_2 et de CH_4

3.4 Influence du nombre initial de particules- Lieu de la nucléation primaire initiale

Dans le modèle nous fixons le nombre initial de particules à partir de la concentration du gaz dans le bulk juste après le premier flux de nucléation et aussi du lieu de germination primaire c'est-à-dire si le premier flux de nucléation se passe à l'interface gaz-liquide ou dans la solution (bulk). Initialement nous avons fait l'hypothèse que le lieu de germination primaire (interface ou bulk) est totalement désursaturé en gaz, c'est-à-dire que la concentration juste

3. Etude du comportement du modèle

après le premier flux de nucléation (y_b^0) est égale à la concentration d'équilibre (w). Avec cette hypothèse et les valeurs des constantes consignées dans le tableau IV.1, nous arrivons à un rayon moyen très faible (353 Å), alors même que la vitesse de croissance est à sa vitesse maximale autorisée par le modèle (limitation diffusionnelle). Le nombre de particules créés est donc trop important. Nous avons successivement annulé les constantes de nucléation primaire et secondaire et regardé l'influence sur le nombre total de particules et leur rayon moyen. Nous pouvons remarquer sur la figure IV.19 relative au CH₄ que la nucléation secondaire est la principale source de cristaux. En maintenant un nombre total de particules constant (constantes de nucléation primaire et secondaire nulles), le rayon moyen est toujours très faible. Nous arrivons donc à la conclusion que le nombre initial de particules est trop élevé. La nucléation primaire initiale ne peut alors se passer dans le bulk et le désursaturer totalement. Nous pouvons alors penser qu'elle a lieu dans le film interfacial. Le même raisonnement donne un rayon moyen de 353 Å pour des constantes de nucléation primaire et secondaire nulles.

En conclusion la nucléation primaire initiale ne peut pas désursaturer totalement le bulk ou l'interface. La concentration y_b^0 ne peut donc pas être à la concentration d'équilibre w . Cette même conclusion a été aussi montrée sur le CO₂.

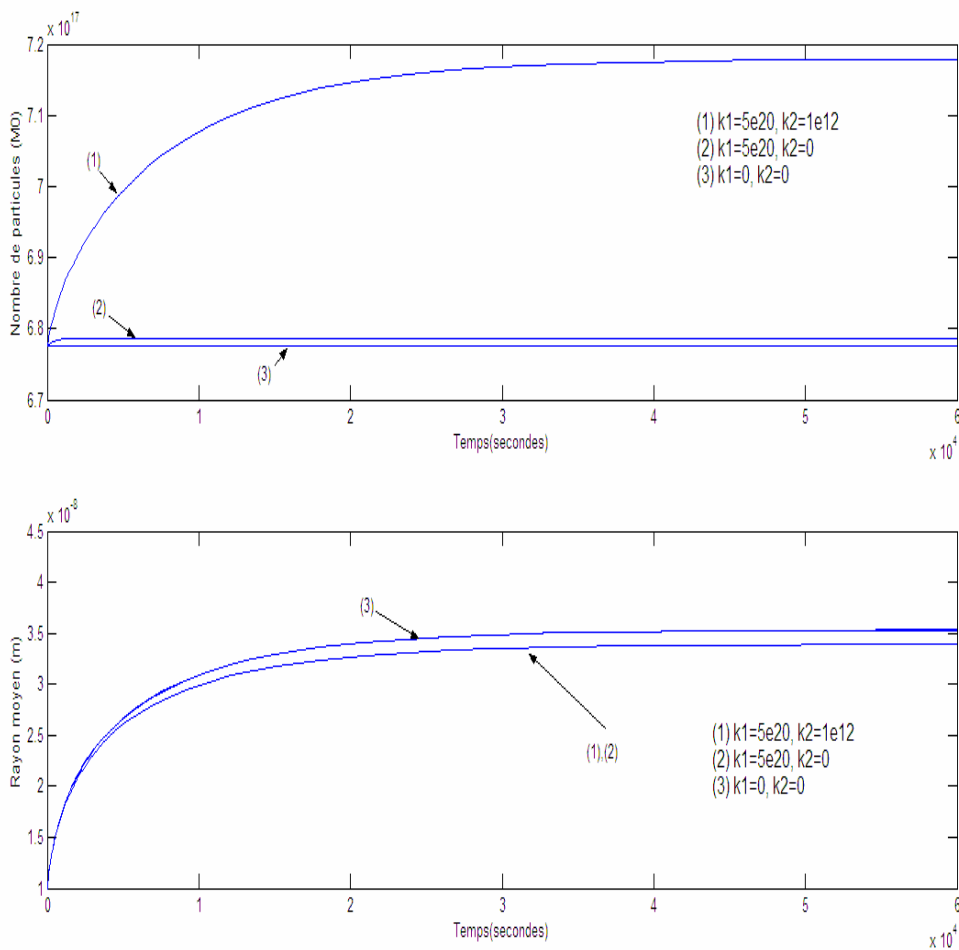


Figure IV.19 Influence des constantes k_1 et k_2 sur le nombre de particules et le rayon moyen

Concernant le lieu de la germination primaire initiale, nous pouvons remarquer sur les figures IV.10 et IV.14 que nous n'observons pas de temps de latence. Il est alors très probable que la concentration à l'interface soit supérieure à celle dans le bulk. La germination primaire initiale a lieu donc à l'interface gaz-liquide. Le lieu de la germination initiale dépend de la sursaturation. Une sursaturation plus faible entraîne un temps de latence plus important et par conséquent une germination initiale à l'interface et dans le bulk. Dans le reste de l'étude du modèle, nous considérons une germination à l'interface.

3.5 Taille moyenne des particules – Influence du nombre initial et de la constante de nucléation secondaire

Nous avons montré plus haut que le rayon moyen des particules dépend principalement du nombre initial de particules et de la constante de germination secondaire (la nucléation primaire ne génère pas beaucoup de cristaux). Un nombre initial de particules faible et une constante de germination secondaire faible conduisent à un rayon moyen important. Nous ne disposons malheureusement pas de données expérimentales permettant de fixer ces variables. Pour avoir une idée sur l'influence du nombre initial de particules, nous avons fixé la constante de nucléation secondaire à 0 et avons fait varier la constante eps qui permet de fixer la concentration dans l'interface après la nucléation primaire initiale :

$$y_b^0 = y_s - (y_s - w)/eps$$

Le graphe IV.20 donne l'évolution du nombre de particules et du rayon moyen pour différentes valeurs de eps pour le CH₄. On peut remarquer que pour avoir un rayon de particules raisonnable (quelques microns), il faut une valeur de eps très grande, ce qui veut dire que la concentration à l'interface après la nucléation est pratiquement égale à la concentration initiale. Il existe plusieurs combinaisons possibles du couple (eps, k_2) pour avoir une granulométrie correcte. En mettant une constante de germination non nulle, il faut augmenter considérablement la valeur de la constante eps .

3. Etude du comportement du modèle

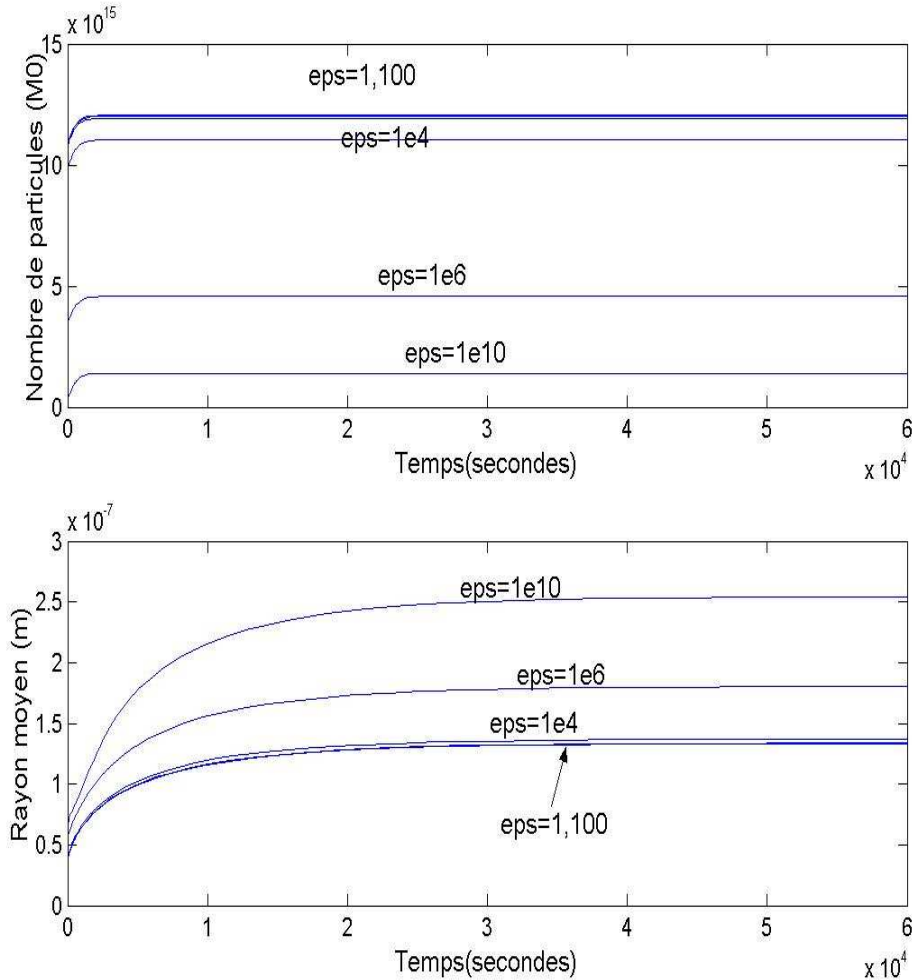


Figure IV.20 Influence de ϵ_{ps} sur le rayon moyen et le nombre de particules-Cristallisation du CH_4

3.6 Etude du comportement du modèle – Cas du mélange CO_2 - CH_4

Dans le cas du mélange de gaz CO_2 - CH_4 nous cherchons à modéliser la consommation des deux gaz pendant la cristallisation, c'est-à-dire l'évolution des pressions partielles au cours du temps. Ce qui revient à suivre l'évolution de la pression totale et de la fraction molaire en CO_2 dans la phase gazeuse. L'extension du modèle établi aux mélanges de gaz nous permet de suivre les grandeurs macroscopiques du système tels que l'évolution de la fraction molaire des gaz dans les différentes phases (Gaz, Liquide et Hydrate), l'évolution de la pression totale, des taux d'occupation des cavités.

Les paramètres pouvant influencer sur l'évolution de ces grandeurs sont les constantes du transfert gaz-liquide, les constantes des processus de cristallisation (constante de diffusion autour de la couche entourant les particules d'hydrate k_d , la constante de la réaction d'intégration k_r) mais aussi les valeurs initiales de ces grandeurs. Nos grandeurs expérimentales nous permettent de fixer la pression totale initiale et la fraction molaire en CO_2 ou en CH_4 dans le gaz. Cependant nous n'avons pas accès directement aux grandeurs

3. Etude du comportement du modèle

initiales concernant la phase hydrate, c'est à dire les fugacités des deux gaz (f_i) dans cette phase et les concentrations d'équilibre initiales (w_i^0). Ces deux grandeurs initiales sont importantes car elles permettent de fixer les taux d'occupation initiaux et la composition initiale de la phase hydrate. En plus le modèle ainsi établi pour un mélange de gaz ne comporte pas d'informations sur l'état final du système. Dans le cas de gaz pur, l'état final du système est renseigné par la température. Le système est monovariant. Dans le cas d'un mélange de gaz, la température ne suffit pas pour renseigner l'état final du système. Il nous faut une donnée supplémentaire. Cette donnée supplémentaire est la concentration d'équilibre des deux gaz (w_i) quand le temps tend vers l'infini. L'évolution de la concentration d'équilibre dépend principalement des concentrations initiales d'équilibre (w_i^0) et des fugacités initiales des deux gaz dans la phase hydrate (f_i^0).

3.6.1 Estimation des fugacités initiales des gaz

Pour fixer les fugacités initiales des deux, nous faisons une hypothèse fondamentale sur la composition initiale de la phase hydrate. Le bulk étant plus concentré en CO₂, nous supposons que le flux de nucléation primaire consomme majoritairement du CO₂ et par conséquent l'hydrate est principalement composé de CO₂. Nous supposons que la fraction molaire initiale en CO₂ est au moins égale à 90%. Cette hypothèse bien que forte dans le principe n'a pas de grande conséquence sur l'évolution de la composition de la phase hydrate vu la faible quantité d'hydrate formée à la nucléation initiale. A partir de cette hypothèse, il nous est possible d'estimer des taux d'occupation des cavités à la température initiale. Le calcul des fugacités des gaz dans la phase hydrate se fait avec la méthode de Michelsen (1991). La fugacité du gaz i s'exprime par :

$$f_i = \frac{N_i}{N_0} \frac{1}{C_i^2} \frac{1}{\vartheta + \alpha_i(1 - \vartheta)}$$

où N_i représente la quantité de gaz i par mole d'eau, N_0 le nombre de cavités libres, ϑ le ratio entre le nombre de grandes cavités libres sur le nombre de cavités libre total, C_i^2 la constante de Langmuir du composé i dans la grande cavité de la structure I ou II, α_i est le rapport entre la constante de Langmuir du composé i dans la petite cavité sur celle dans la grande cavité.

$$\alpha_i = \frac{C_i^1}{C_i^2}$$

$$N_i = u_1 \vartheta_i^1 + u_2 \vartheta_i^2$$

$$N_0 = u_1 + u_2 - \sum_{i=1}^{i=NC} N_i$$

3. Etude du comportement du modèle

avec θ_i^1 représentant le taux d'occupation des petites cavités par la molécule i , NC le nombre de composés, u_1 le nombre de petites cavités par moles d'eau.

Le rapport entre le nombre de grandes cavités libres sur le nombre de cavités libre total (ϑ) est solution de l'équation suivante :

$$F(\vartheta) = \sum_{i=1}^{NS} N_i \frac{\vartheta}{\vartheta + \alpha_i(1-\vartheta)} + \vartheta N_0 - \left(u_2 - \sum_{i=NS+1}^{NC} N_i \right)$$

où NS représente le nombre de composés pouvant rentrer dans les petites et grandes cavités de la structure

Cette équation peut être résolue par la méthode de Newton en prenant comme valeur initiale $\vartheta = 0$.

En supposant une composition initiale de l'hydrate au moins égale à 90% en CO_2 , nous obtenons les taux d'occupation et les fugacités initiales pour une température donnée. Le tableau IV.2 donne ces valeurs pour une température de 275 K qui représente la température dans la plupart de nos expériences.

	CO_2	CH_4
X_{hyd}	0,9	0,1
θ^1	0,6026	0,1645
θ^2	0,9135	0,0682
f (Pa)	$1,18 \cdot 10^6$	$2,69 \cdot 10^5$

Tableau IV.2. Valeurs initiales des taux d'occupation et fugacités des gaz

3.6.2 Estimation des concentrations initiales d'équilibre (w_i^0)

Comme nous l'avons évoqué plus haut, les concentrations initiales d'équilibre des gaz ont une influence capitale sur le comportement du modèle. Nous devons donc les fixer à des valeurs permettant de respecter l'équilibre final du système. Nous avons donc étudié l'évolution des concentrations d'équilibre en fonction du temps avec les valeurs initiales des fugacités consignées dans le tableau IV.2. Nous considérons ici une expérience menée avec des pressions de charge de 30 bars de CH_4 et 10 bars de CO_2 . Les concentrations d'équilibre expérimentales pour cette expérience sont de $6,62 \cdot 10^{-4}$ pour le CH_4 et de $4,37 \cdot 10^{-3}$ pour le CO_2 . Les graphes IV.21 et IV.22 montrent l'évolution de la concentration d'équilibre pour différentes valeurs initiales. Le graphe IV.21 représente l'évolution de la concentration d'équilibre du CH_4 pour des valeurs initiales de $5 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$ et $7 \cdot 10^{-4}$ tandis que le graphe IV.22 représente l'évolution de la concentration d'équilibre du CO_2 pour des valeurs initiales de $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3}$.

3. Etude du comportement du modèle

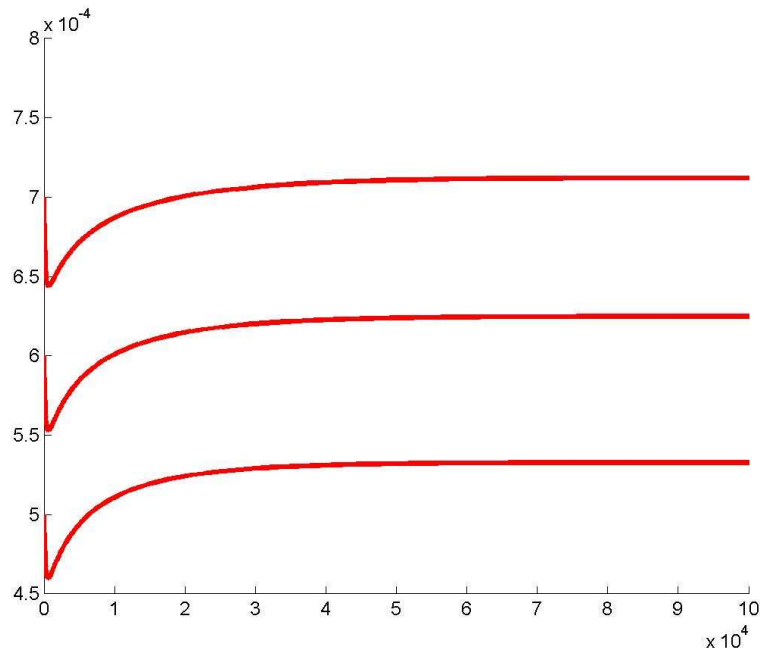


Figure IV.21. Evolution de la concentration d'équilibre du CH₄ (w) en fonction du temps pour des valeurs initiales de 5.10^{-4} , 6.10^{-4} et 7.10^{-4}

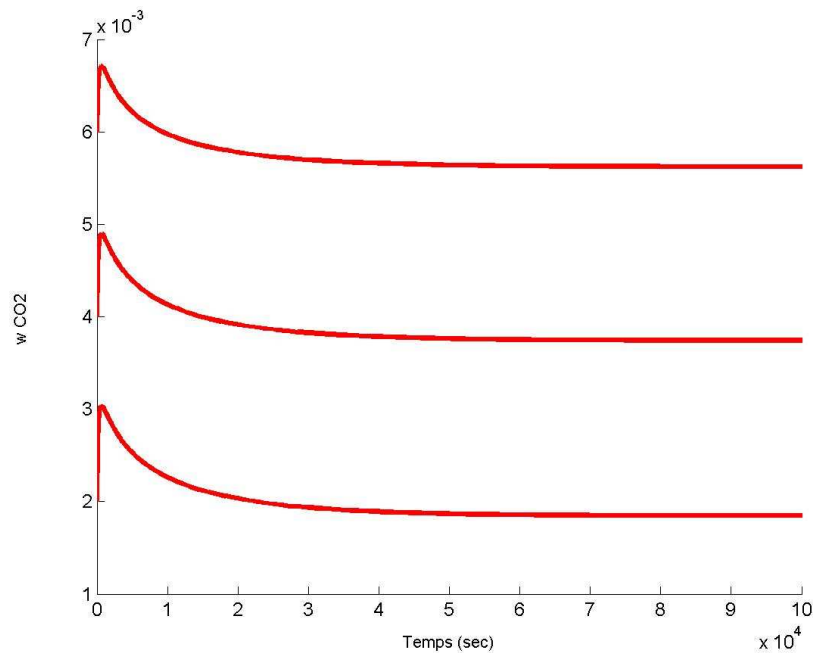


Figure IV.22. Evolution de la concentration d'équilibre du CO₂ (w) en fonction du temps pour des valeurs initiales de 2.10^{-3} , 4.10^{-3} et 6.10^{-3}

Nous pouvons remarquer sur ces graphes que la concentration d'équilibre du CH₄ diminue fortement dans les premiers instants de la réaction et augmente par la suite progressivement pour atteindre une valeur finale proche de la valeur initiale. Pour le CO₂ nous observons une augmentation importante de la concentration d'équilibre dans les premiers instants. La concentration d'équilibre diminue ensuite pour revenir pratiquement à la valeur initiale. Ces comportements pour les deux gaz nous amènent à conclure que les valeurs initiales des

3. Etude du comportement du modèle

concentrations d'équilibre doivent être proches des valeurs finales obtenues à partir de l'expérience.

3.6.3 Comportement du modèle

Nous avons étudié le comportement du modèle avec les valeurs initiales des fugacités et des concentrations initiales d'équilibre déterminées par la méthode décrite précédemment. La concentration initiale du gaz dans le bulk (y_b^0) est supposée égale à la concentration initiale d'équilibre, c'est-à-dire que la nucléation primaire désature totalement le liquide. Le modèle a été testé sur des données expérimentales de cristallisation d'hydrates de mélange CO₂-CH₄ avec différentes pressions de charge en gaz. Nous avons sélectionné trois expériences avec des compositions initiales en CO₂ de 18, 25, et 50%. Le tableau IV.3 récapitule les pressions de charge des deux gaz pour ces trois expériences. La température de consigne est fixée pour ces expériences à 1°C.

	<i>Exp.1</i>	<i>Exp.2</i>	<i>Exp.3</i>
X CO ₂) ₀	18%	25%	50%
Pc (CO ₂) en bars	10	10	20
Pc (CH ₄) en bars	55	30	20

Tableau IV.3. Pressions de charge et composition initiale expérimentales

Les paramètres du transfert gaz-liquide et de la réaction de cristallisation utilisés sont ceux déterminés dans le cas des gaz purs

Les graphes IV.23, IV.24 et IV.25 montrent la comparaison modèle-expérience pour les expériences citées plus haut. Chaque graphe est divisé en deux parties. La partie supérieure montre l'évolution de la pression totale expérimentale du système (en rouge) comparée à celle obtenue par le modèle (en bleu). La partie inférieure donne l'évolution de la fraction molaire expérimentale en CO₂ dans le gaz confrontée à celle obtenue par le modèle (en bleu). L'évolution de la pression totale et de la composition de la phase gaz en CO₂ permettent de suivre donc la consommation de chacun des gaz tout au long de la cristallisation.

3. Etude du comportement du modèle

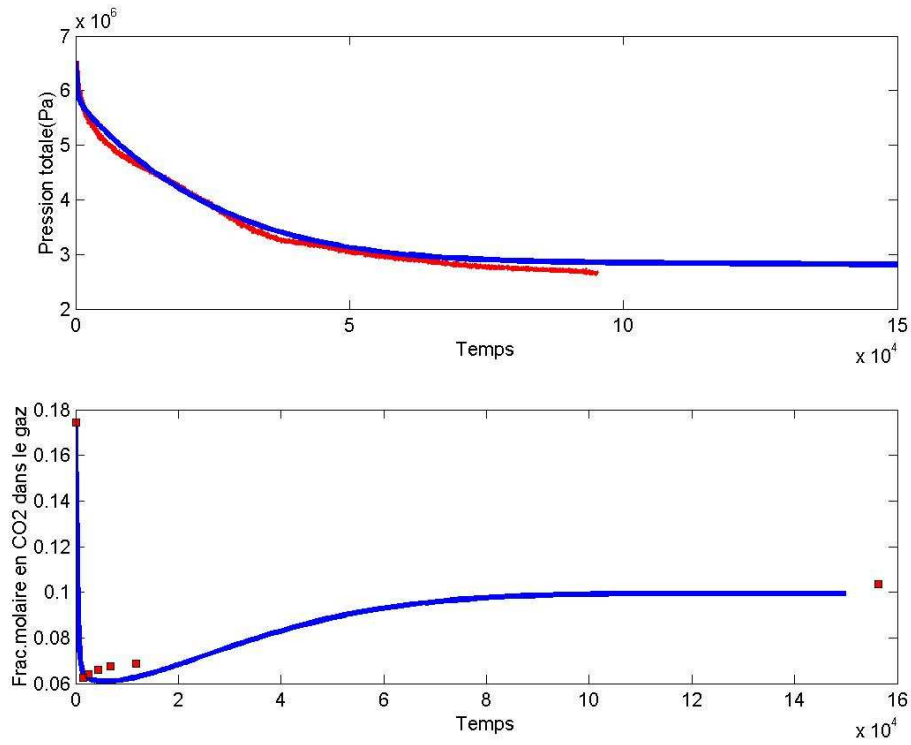


Figure IV.23. Comparaison modèle (bleu)-expérience (rouge) – Composition initiale en $CO_2=18\%$ (Exp.1)

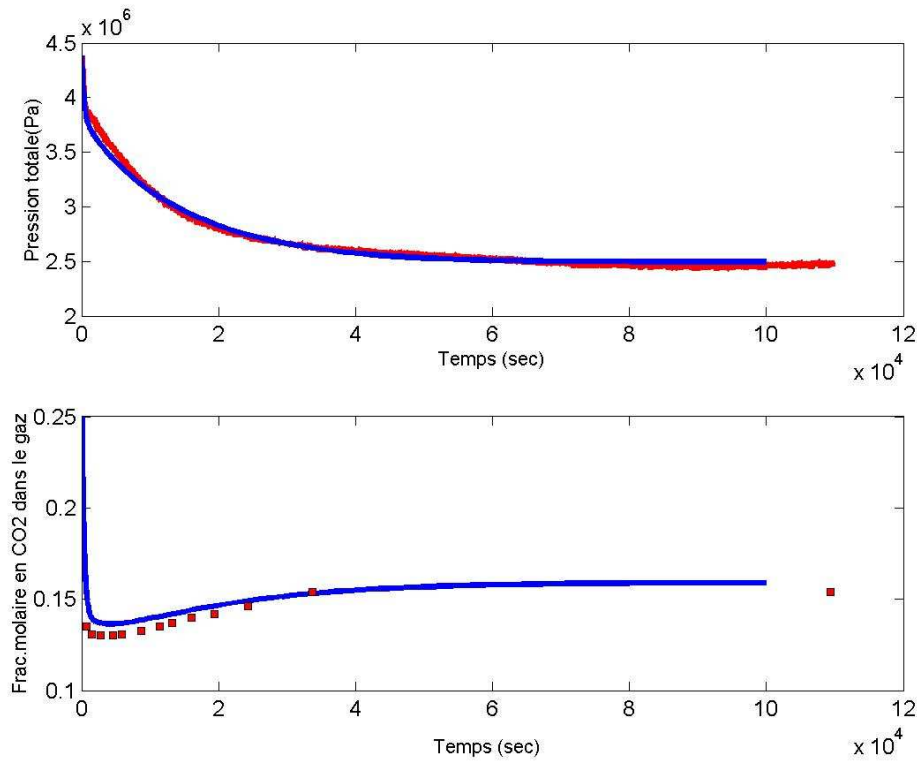


Figure IV.24. Comparaison modèle-expérience – Composition initiale en $CO_2=25\%$ (Exp.2)

3. Etude du comportement du modèle

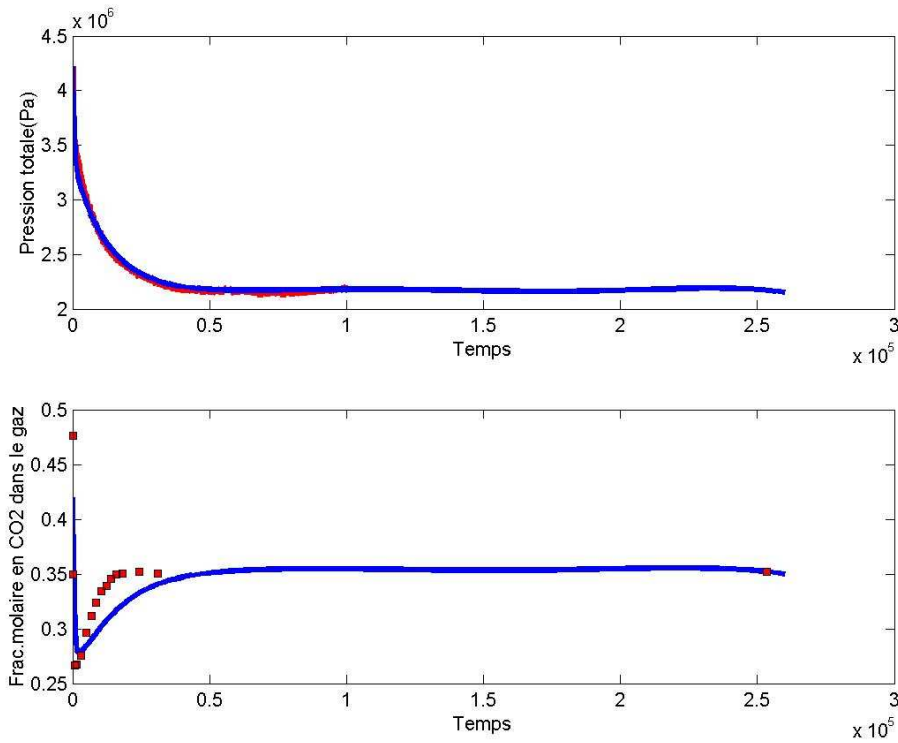


Figure IV.25. Comparaison modèle-expérience – Composition initiale en $CO_2=50\%$ (Exp.3)

Nous pouvons remarquer sur ces graphes une bonne concordance entre le modèle et l'expérience aussi bien au niveau de l'évolution de la pression totale du système qu'au niveau de l'évolution de la fraction molaire du CO_2 dans la phase gazeuse. Nous observons cependant quelques écarts sur entre le modèle et l'expérience au niveau de la composition du CO_2 dans le gaz. Ces écarts ne sont pas significatifs vue la précision de la composition expérimentale qui peut être estimée à 1 ou 2%. En effet la résolution des pics n'est pas tout le temps parfaite et leur intégration peut en être affectée.

Le comportement global de la composition du CO_2 dans la phase gazeuse montre une consommation plus importante de CO_2 dans les premiers instants (diminution importante de la composition du CO_2 dans le gaz). Nous remarquons ensuite une augmentation progressive de cette composition résultant d'une consommation plus importante du CH_4 .

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Les travaux de cette thèse ont porté sur les conditions thermodynamiques et cinétiques du captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz. Nous nous sommes particulièrement intéressés au mélange CO₂ –CH₄.

Nous avons déterminé les conditions thermodynamiques de la séparation de ce mélange, c'est-à-dire les conditions de température, pression et composition des différentes phases susceptibles de se former (liquide, gaz, hydrate). Les conditions de stabilité des hydrates purs ou de mélange ont montré des pressions de formation/dissociation relativement importantes pour un optimum économique du procédé. Pour réduire ces pressions de formation, nous avons utilisé un additif (TBAB) capable de former des hydrates à pression atmosphérique en présence d'eau. En présence de gaz, nous avons montré que les hydrates formés sont des hydrates mixtes, c'est-à-dire une structure cristallographique contenant des molécules de TBAB et des molécules de gaz. Il ne s'agit pas par conséquent d'un mélange d'hydrates de gaz et de TBAB. Les résultats de l'étude de ces hydrates mixtes ont permis de voir qu'ils se forment à des conditions de pression plus faibles que les hydrates de gaz purs. Nous avons donc un gain en pression et ce gain dépend naturellement de la concentration de TBAB dans le liquide. Nous pouvons donc réduire la pression de formation des hydrates d'un facteur pouvant aller jusqu'à 16. Ce gain de pression a cependant un inconvénient. La capacité de stockage des gaz dans ces hydrates mixtes est réduite par rapport aux hydrates de gaz purs. En effet la structure cristallographique supposée montre qu'il existe moins de cavités libres pouvant être occupées par les molécules de gaz. Nous avons montré que cette perte de capacité de stockage peut aller jusqu'à un facteur 10 en fonction de la concentration de TBAB dans le liquide.

Concernant toujours la partie thermodynamique, nous avons déterminé la solubilité du CO₂ et du CH₄ dans une solution Eau-TBAB. La solubilité des gaz dans cette solution est très importante car toute modélisation thermodynamique et cinétique des hydrates mixtes passe nécessairement par une détermination de la solubilité des gaz. Nous avons vu que la solubilité du CH₄ est plus faible dans une solution Eau-TBAB comparée à la solubilité dans l'eau. Nous avons déterminé la constante Henry du CH₄ en fonction de la concentration en TBAB dans le liquide.

Les diagrammes de phases représentant la distribution des composés dans les différentes ont été déterminés expérimentalement. La composition de la phase est déterminée expérimentalement et celle de la phase hydrate est obtenue par bilan matière et par suivi de la concentration d'un traceur (Li⁺) dans la phase liquide. Pour cela, il a fallu confirmer l'hypothèse que les ions Li⁺ ne participent dans la structure cristallographique des hydrates. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement en déterminant les nombres d'hydratation des hydrates de gaz purs et TBAB purs par analyse de la concentration de Li⁺ dans la phase liquide. Nous obtenons des résultats très conformes aux données de la littérature ; confirmant donc que les ions Li⁺ ne rentrent pas dans les hydrates. Nous avons donc pu déterminer les diagrammes de phase Gaz-Hydrate et les confronter au modèle thermodynamique de Van der Waals et Platteeuw. La comparaison montre que le modèle de VdW-P représente bien la thermodynamique de ces hydrates mixtes avec les paramètres de Kihara déterminés pour les corps purs. Les interactions entre les molécules de gaz piégées sont alors négligeables.

Concernant la partie cinétique nous avons déterminé en premier les vitesses de solubilisations des gaz dans une solution Eau-TBAB. Nous avons vu que les vitesses de solubilisation des gaz sont sensiblement égales en présence ou non de TBAB. La vitesse relative de capture des

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

gaz dans les hydrates a été déterminée expérimentalement pour différentes fractions molaires initiales en CO_2 . Nous avons vu que le CO_2 est majoritairement consommé dans les premiers instants de la cristallisation. Nous avons élaboré un modèle cinétique permettant de suivre la consommation de gaz et les données granulométriques (nombre et taille des cristaux) pendant la cristallisation. Le modèle est un système d'équations différentielles résultant des bilans matière et du bilan de population. Le modèle ne pose pas d'hypothèses de limitation par transfert gaz-liquide ou par réaction de cristallisation. Les résultats du modèle confrontés aux données expérimentales montrent que la consommation de gaz pour les deux gaz est limitée par le transfert gaz-liquide à travers l'interface. Cependant nos outils expérimentaux ne nous permettent pas caler convenablement les constantes liées à la nucléation et à la croissance des cristaux. Le nombre et la taille des cristaux dépendent de ces constantes. Le modèle que nous avons établi a été aussi testé sur la cristallisation d'hydrates de mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. Il a pu rendre compte correctement la consommation majoritaire du CO_2 dans les premiers instants de la cristallisation. Nous pouvons donc grâce à ce modèle suivre l'évolution des pressions partielles des deux gaz

Pour les perspectives, les travaux complémentaires ci-dessous peuvent être envisagés pour une meilleure compréhension et maîtrise de ce procédé de séparation :

- ✓ Déterminer les conditions de stabilité des hydrates de mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ en présence de TBAB et pour différentes concentrations. En effet nous nous sommes limités aux conditions de formation des hydrates TBAB- CO_2 et TBAB- CH_4 .
- ✓ Proposer un modèle thermodynamique capable de représenter ces hydrates. Pour cela, le modèle de VdW-P peut constituer une base théorique mais il faudra au préalable déterminer la structure cristallographique de ces hydrates mixtes par rayons X par exemple. Les données de solubilité (constante de Henry) déterminées dans cette thèse pourront être utilisées ainsi que les conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates TBAB- CO_2 et TBAB- CH_4 pour une estimation des paramètres de Kihara de ces molécules dans la nouvelle structure formée
- ✓ Concernant la cinétique, des études expérimentales de vitesses de consommation des gaz pendant la cristallisation des hydrates avec du TBAB peuvent être envisagées et par conséquent adapter le modèle cinétique aux hydrates avec du TBAB. Il serait aussi intéressant de compléter le modèle par un dispositif d'analyse de la concentration de la concentration des gaz dans la phase liquide pendant la cristallisation et aussi d'un dispositif granulométrique permettant d'ajuster les constantes de nucléation et de croissance. Ceci peut être très utile au point de vue procédé pour estimer la fraction volumique et d'adapter ainsi le système de transport des hydrates.
- ✓ Enfin cette étude pourra être étendue à d'autres mélanges. Le procédé de séparation par formation d'hydrates pourra par ailleurs s'étendre à d'autres domaines et applications.

REFERENCES

REFERENCES

- Adisasmitho**, S.; Frank, R. J.; Sloan, E. D., Jr. "Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures". J. Chem. Eng. Data, 36, 6871, 1991
- Anderson**, G. K., "Solubility of carbon dioxide in water under incipient Clathrate formation conditions", J. Chem. Eng. Data 47, 219–222, 2002.
- Aya**, I., Yamane, K. et Nariai, H., "Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30 MPa", Energy, 22, No. 2/3, 263-271, 1997
- Baldi G.**, Conti R., Alaria E. "Complete suspension of particles in mechanically agitated vessels", Chem.Eng.Sci., Volume 33, Issue 1, Pages 21-25, 1978
- Bonnefoy**, Olivier., "Influence des cristaux d'hydrate ou de gaz sur la perméabilité d'un milieu poreux", Thèse, 2004, ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, France
- Chang** Min-yan, Morsi Badie I. "Mass transfer characteristics of gases in aqueous and organic liquids at elevated pressures and temperatures in agitated reactors", Chem.Eng.Sci., Volume 46, Issue 10, Pages 2639-2650, 1991
- Chen**, Guang-Jin et Guo, Tian-Min "A new approach to gas hydrate modelling" Chem. Eng. J., 71, 145-151, 1998
- Christiansen**, R.L., Sloan, E.D., "Mechanism and kinetics of hydrate formation", Ann. NY Acad. Sci., 715, 283-305, 1994
- Clarke** Matthew A, Bishnoi P. R. "Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO₂ gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis" Chem. Eng.Sci., Volume 59, Issue 14, July 2004, Pages 2983-2993
- Darbouret**, Myriam, 'Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide caloporteur diphasique- Résultats expérimentaux et modélisation', Thèse, Ecole des Mines de Saint Etienne, France, 2005
- Dharmawardhana**, P.B., "The measurement of the thermodynamic parameters of the hydrate structure and application of them in the prediction of natural gas hydrates", PhD thesis, Colorado School of mines, Golden, CO, 1980
- Diamond** Larryn W, Akinfiyev Nikolay N. "Solubility of CO₂ in water from –1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling", Fluid Phase Equilibria, Volume 208, Issues 1-2, Pages 265-290, 2003
- Englezos**, P., Kalogerakis, N.E., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates", Chem. Eng. Sci., 42, 2647-2658, 1987
- Falabella**, B.J., "A study of natural gas hydrates", PhD dissertation, University of Massachusetts, MA, USA, 1975

REFERENCES

- Fredenslung**, A., Jones, R. L. et Prausnitz, J. M., "Group contribution. Estimation of activity coefficients for non ideal liquid mixtures", *AIChE J*, 21, 1086-1099, 1975
- Gallicchio** E., Kubo M.M. et Levy R.M. "Enthalpy-entropy and cavity decomposition of alkane hydration free energies: numerical results and implications for theories of hydrophobic salvation", *J. Phys. Chem. B*, 104:6271–6285, 2000.
- Garside** J., Davey, R.J., *Chem Eng Commun.*, 4, 393, 1980
- Handa** Y. P. "Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 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*, Volume 18, Issue 10, Pages 915-921, 1986
- Hayduk**, W. et Laudie, H., "Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions", *AIChE J.*, 20, 611-615, 1974
- Herri** J.M., "Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ", Thèse, Université Pierre et Marie curie – Ecole Nationale Supérieure du pétrole et des moteurs, 1994
- Herri**, J. M., Gruy, F., Pic, J. S., Cournil, M., Cingotti, B., et Siquin, A. "Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors" *Chem Eng Sc*, 54, 1849-1858, 1999
- Herri**, J.M. et Cournil, M. "Asymptotic Modelling of Crystallisation in Two Layers Systems. Application to Methane Hydrate Formation in Batch Reactor", The fourth international conference on gas hydrates, Yokohama, Japan, 2002
- Herri**, J.M., Pic, J-S., Gruy, F., Cournil, M., "Methane Hydrate Crystallization Mechanism from In-Situ Particle Sizing". *AIChE J*, 45, 590-602, 1999
- Holder**, G.D. et John, V.T., *Journal of Phys.Chem.*, 86(No. 13),1811-1814, 1981
- Jackson**, K.A., American Society for metals, Cleveland Ohio, 174, 1958
- Jeffrey**, G.A., "Inclusion Componds", *Acad.Press.*, Vol 1, p135, 1984
- Kamath**, V.A., "Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates in porous media", PhD thesis, Univ. of Pittsburgh, 1984.
- Kashchiev**, D., Firoozabadi, A., "Induction time in crystallization of gas hydrates", *Journal of Crystal Growth*, 250, 499-515, 2002
- Kashchiev**, D., Firoozabadi, A., "Nucleation of gas hydrates", *Journal of Crystal Growth*, 243, 476-489, 2002
- Kihara**, T., *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 289, 1951

REFERENCES

- Klauda**, Jeffrey. B. and Sandler, Stanley I., *Ind. Eng. Chem. Res*, 39, 3377-3386, 2000
- Knapp**, H. et Doring, R. Berhens, D. et Eckermann R., "Vapour-Liquid Equilibria for Mixtures of low boiling substances", Eds (Dechema Chemistry Data Ser.), Part I-Binary systems, 1986
- Lekvam** Knut , Bishnoi P. Raj "Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures", *Fluid Phase Equilibria*, Volume 131, Issues 1-2, Pages 297-309, 1997
- Lennard-Jones**, J.E., and Devonshire, A.F., In *Proc. Roy. Soc.*, volume A163, page 53, London, 1937
- Lipkowski** Janusz, Komarov Vladislav Yu., V. Rodionova Tatyana, Dyadin Yuri A. Luydmila S. Aladko "The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate (C₄H₉)₄NBr•21/3H₂O", *Journal of Supramolecular Chemistry*, Volume 2, Issues 4-5, Pages 435-439, 2002
- Long** J.P., Sloan, E.D. "Quantized water cluster around polar molecules", *Molec. Simul.*, 11, p.146, 1993
- Makogon**, Y.F., "Hydrates of Hydrocarbons, Pennwell Publishing Company", p113, 1997
- Mckoy**, V., et Sinagoglu, O., *J. Chem. Phys.*, 38 :2946, 1963
- Michelsen**, M.L., "Calculation of hydrates Fugacities", *Chem. Eng. Sci.*, 46, 1192-1993, 1991
- Mills**. G.A., et Urey H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 62:1019, 1949
- Muller**, H.R., et Von Stackelberg, M., "Zur struktur der gas hydrate", *Naturwissenschaften*, 39, 20-21, 1952.
- Mullin**, J.W., *Crystallization*, London: Butterworths, 1972
- Munck**, J., Skjold-Jorgensen, S., and Rasmussen, P., "Computations of the formation of gas hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, 43(10), 2661–2672, 1988
- Natarajan**, V., Bishnoi, P.R., Kalogerakis, N. "Induction phenomena in gas hydrate nucleation", *Chem. Eng. Sci.*, 49, 2075-2087, 1994.
- Naval** Goel, "In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 51, Issues 3-4, Pages 169-184, 2006
- Ng**, H.-J. et Robinson, D. B., "A Method for predicting the equilibrium gas phase water content in gas-hydrate equilibrium", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19 , 33-36, 1980.
- Nguyen** Hong, Duc, "Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines", Thèse, Ecole des Mines de Saint Etienne, France, 2004

REFERENCES

- Nzihou**, A. "Cinétique de cristallisation de l'hydrate de cyclopropane", Thèse, Institut National Polytechnique Toulouse, 1994
- Ohara**, M., Reid, R.C., "Modelling crystal growth rates from solutions", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973
- Ohmura**, R. et Mori, Y.H., J. Chem. Eng. Data, 44, 1432-1433, 1999
- Ota** Masaki, Abe Yuki, Watanabe Masaru, Smith, Richard L. Jr. and Inomata Hiroshi "Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO₂", Fluid Phase Equilibria, Volumes 228-229, Pages 553-559, 2005
- Ota** Masaki, Morohashi Kenji, Abe Yuki, Watanabe Masaru, Smith Richard Lee, Jr. Inomata Hiroshi "Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂" Energy Conversion and Management, Volume 46, Issues 11-12, Pages 1680-1691, 2005
- Othmer**, D.F. and Thakar, M.S. "Correlating diffusion coefficients in liquids ", Ind. Eng. Chem., 45, 589-593, 1953
- Oyama** Hiroyuki, Shimada Wataru, Ebinuma Takao, Kamata Yasushi, Takeya Satoshi, Tsutomu Uchida, Jiro Nagao and Hideo Narita "Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals", Fluid Phase Equilibria, Volume 234, Issues 1-2, 131-135, 2005
- Parrish**, W.R., et Prausnitz, J.M., "Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11(1) :26-35, 1972
- Patel**, N.C. et Teja, A.S., "A new cubic Equation of state for fluids and Fluid mixtures ", Chem. Eng. Sci. , 37, 463- 473, 1982
- Peng**, D.Y. et Robinson, D.B., "A new two parameters Equation of state ", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, 1976
- Pic**, J.-S., " Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane ", Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2000
- Prandhan**, N., "Prediction of multiphase Equilibria in gas hydrates", M.S. Thesis, Univ Pittsburg, Pittsburg, PA, 1985
- Puel**, F., Veessler, S., Mangin, D., "Cristallisation-Aspects théoriques", Techniques de l'ingénieur
- Redlich**, O. et Kwong, J.N.S., "On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions", Chem. Rev, 44, 233-244, 1949
- Renon**, H. et Prausnitz, J.M., "Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures", AIChE J, 14, 135-144, 1968

REFERENCES

Ripmeester J. A., C. I. Ratcliffe et G.E. McLaurin, "The Role of Heavier Hydrocarbons in Hydrate Formation", AIChE Spring Meeting, Session 44, Hydrates in the Gas Industry, April 1991.

Ripmeester J.A., J.S. Tse, C.I. Ratcliffe et B.M. Powell, "A New Clathrate Hydrate Structure", *Nature*, 325, 135-136, 1987.

Ripmeester, J.A. et Davidson, D.W., *J. Mol. Struct.*, 1981.

Seo, Y.-T., Lee, Huen, "Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, Methane, and Water Mixtures", *J. Phys. Chem.* 105: p. 10084-10090, 2001

Servio, P. et Englezos, P., "Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate.", *Fluid Phase Equilibria*, 190, 127-134, 2001.

Shimada.W., Shiro.M., Kondo.H., Takeya.S., Oyama.H., Ebinuma.T., Narita.H. "Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38)", *Acta Crystallographica*, Section C61, 65-66, 2005

Skovborg, P., Rasmussen, P., "A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, 49(8), 1131-1143, 1994

Skovborg, P.N., HJ. Rasmussen, P. Mohn, U., "Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, 48, 445-453, 1993

Sloan, E. D., Khoury, F.M., et Kobayashi, R. "Water content of methane gas in equilibrium with hydrate", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 318-323, 1976.

Sloan, E.D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd Ed. Marcel Decker, New York, 1998

Soave, G., "Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state", *Chem. Eng. Sci.*, 4, 1197-1203, 1972

Song K. Y., G. Feneyrou, F. Fleyfel, R. Martin, John Lievois and R. Kobayashi "Solubility measurements of methane and ethane in water at and near hydrate conditions", *Fluid Phase Equilibria*, Volume 128, Issues 1-2, Pages 249-259, 15 February 1997

Tee, L.S.; Gotoh, S.; Stewart, W.E. "Molecular Parameters of normal Fluids: The Kihara potential with Spherical Core." *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 363, 1966

Temkin P.E., *Crystallisation Processes*, Consultants Bureau, NY, 15, 1964

Tse, J.S., "Thermal expansion of the Clathrate hydrates of Ethylene-Oxide and Tetrahydrofuran", *J. Phys (Paris)*, C1, 48, 1987

Uchida, T., Ikeda, I. Y., Takeya, S., Kamata, Y., Ohmura, R., Nagao, J., Zatsepina, O. Y., Buffett, B., "Kinetics and Stability of CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage", *Chem. Phys. Chem*, Vol 6, pp.646-654, 2005

REFERENCES

Van der Heijden A.E.D.M., Van der Eerden, J.P., Van Resmalen, G.M., Chem. Eng. Sci., 49,3103, 1994

Van der Waals, J.D., “Over de continuïteit van den Gas-en Vloestoftoestand, 1873, Dissertation, Universitat Leiden, Leipzig, 1899

Van der Waals, J.H., et Platteeuw, J.C (1959), Clathrate solutions, Advances in Chemical Physics, 2, p1-57

Vidal, J. Thermodynamique : ”Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique ”, Ed. Technip, 1973.

Volmer M., Weber, A., Z. Phys. Chem., vol 19, 277-301, 1926

Von Stackelberg, M. et H.R. Muller “Zur Struktur der Gas hydrate”, Naturwissenschaften, 456, 1951b.

Von Stackelberg, M. et Muller, H.R., “On the Structure of Gas Hydrates”, J. Chem. Phys., 1319-1320, 1951a.

Von Stackelberg, M. et Muller, H.R., Zeit Electrochemistry, 58, 25, 1954

Wilke C.R., Chang P., “Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions“, AIChE Journal, 1, 264-270, 1955

Willmann, B.T et Teja, A.S. “Continuous Thermodynamics of phase Equilibria using a multivariate distribution function and an equation of state”, AIChE J, 32(12), 2067-2078, 1986

Yang, S.O., Yang, I.M., Kim, Y.S. et Lee, C.S., “Measurement and prediction of phase Equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions.”, Fluid Phase Equilibria, 175,75–89, 2000.

Yezdimer, E., Cummings, P. T. and Chialvo, A. A., “Determination of the Gibbs free energy of gas replacement in SI clathrate hydrates by molecular simulation,” J. Phys. Chem. B 106 7982-7987, (2002)

Zeldovich, J. B. : “Theory of new phase formation: cavitation”, Acta Physica U.R.S.S., vol. 18, pages : 1-22, 1943

Zeldovich, J.B., “On the theory of new phase formation: cavitation”, Acta, Physicochim, URSS, 18, 1-22, 1943

N° d'ordre : 472GP

Assane THIAM

Title:

**THERMODYNAMIC AND KINETIC ASPECTS OF CO₂ CAPTURE BY HYDRATE
CRISTALLIZATION: APPLICATION ON A CO₂-CH₄ MIXTURE**

Spécialité : Chemical Engineering

Key words: hydrate, global warming, CO₂, CH₄, crystallization, thermodynamics, kinetics, TBAB

Summary

The CO₂ capture using gas hydrate crystallisation is a rupture technology to recover CO₂ from gas emitted by industry. The goal is to find cheaper energy solutions to sequester CO₂ than conventional processes (amine absorption and TSA / PSA processes). The objective is to study the thermodynamic and kinetic conditions of a process to capture CO₂ by the formation of gas hydrates. Gas hydrates have properties of selectivity and a large storage capacity for a separation of gas.

The thermodynamic aspects were to determine the phase diagrams to see the feasibility of this technique. We showed that the operating pressures may be important in cases where the liquid phase is only made up of water. To reduce compression costs, we used the TBAB (TetraButylAmmoniumBromide) as an additive. The use of this additive can reduce considerably the operating pressures by 16. However, this pressure gain is accompanied by a loss of storage capacity. We also showed that the model of Van der Waals and Platteeuw is able to describe the phase diagrams obtained. The effect of TBAB on the gas solubility is also determined with different behaviours depending of the gas.

For the kinetic part, we showed experimentally a preferential consumption of CO₂ in the first moments of the crystallization. A kinetic model based on material and population balances adapted for gas mixtures is proposed. The model describes well the evolution of total gas consumption and the phenomenon of preferential consumption of CO₂ at the beginning of the crystallization. This model with good kinetic parameters is able to monitor the size of crystals which is an important feature for transportation aspects of gas hydrates.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 472 GP

Assane THIAM

Titre de la thèse :

**ETUDE DES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES DU
PROCÉDE DE CAPTAGE DE CO₂ PAR FORMATION D'HYDRATES DE GAZ :
APPLICATION AU MELANGE CO₂-CH₄**

Spécialité : GENIE DES PROCÉDES

Mots clefs : hydrates, environnement, CO₂, CH₄, cristallisation, thermodynamique, cinétique, TBAB

Le travail de thèse réalisé rentre dans le cadre de la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre en trouvant des solutions de piégeage du CO₂ moins coûteuses en énergie que les procédés conventionnels (absorption aux amines et les procédés TSA/PSA). L'objectif est d'étudier les conditions thermodynamiques et cinétiques d'un procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz. Les hydrates de gaz présentent des propriétés de sélectivité et une capacité de stockage importantes pour une séparation de gaz.

L'étude des aspects thermodynamiques a consisté à la détermination des diagrammes de phase permettant de juger la faisabilité de la technique. Nous avons montré que les pressions opératoires peuvent être importantes dans le cas où la phase liquide est uniquement constituée d'eau. Pour limiter les coûts de compression, nous avons utilisé le TBAB (TetraButylAmmoniumBromide) comme additif. L'utilisation de cet additif permet de réduire considérablement les pressions opératoires avec un gain pouvant aller jusqu'à un facteur 16. Cependant ce gain de pression s'accompagne d'une perte de capacité de stockage. Nous avons également montré que le modèle de van der Waals et Platteeuw permet de décrire les diagrammes de phase obtenus. L'effet du TBAB sur la solubilité des gaz est également déterminé avec des comportements différents selon les gaz.

Pour la partie cinétique, nous avons montré expérimentalement une consommation préférentielle du CO₂ dans les premiers instants de la cristallisation. Un modèle cinétique reposant sur un couplage des bilans matière et bilans de population adapté pour les mélanges de gaz est proposé. Le modèle décrit parfaitement l'évolution de la consommation totale de gaz et le phénomène de consommation préférentielle du CO₂ au début de la cristallisation. Ce modèle avec les paramètres cinétiques adéquats permet de suivre la granulométrie qui est une caractéristique importante pour les aspects de transport des hydrates de gaz.