



**HAL**  
open science

# Captage du dioxyde de carbone par des semiclathrate hydrates : Modélisation, expérimentation et dimensionnement d'une unité pilote

Pedro Freire Brantuas Freire Brântuas

► **To cite this version:**

Pedro Freire Brantuas Freire Brântuas. Captage du dioxyde de carbone par des semiclathrate hydrates : Modélisation, expérimentation et dimensionnement d'une unité pilote. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0691 . tel-00846956

**HAL Id: tel-00846956**

**<https://theses.hal.science/tel-00846956>**

Submitted on 22 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2013 EMSE 0691

## THÈSE

présentée par

Pedro FREIRE BRÂNTUAS

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

Spécialité : GENIE DES PROCÉDES

### CAPTAGE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES SEMICLATHRATE HYDRATES : MODELISATION, EXPERIMENTATION ET DIMENSIONNEMENT D'UNE UNITE PILOTE

soutenue à Saint Etienne, le 3 juin 2013

#### Membres du jury

Président :	André LASCHEWSKY	Professeur, Institut Fraunhofer, Potsdam-Golm
Rapporteurs :	Didier DALMAZZONE	Professeur, ENSTA ParisTech, Paris
	Fabienne ESPITALIER	Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Albi
Examineur :	Jean-Jacques LETOURNEAU	Maitre Assistant, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Albi
Directeur de thèse :	Jean Michel HERRI	Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne
Invités :	Jérôme DOUZET	Docteur, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne
	Matthias KWATERSKI	Docteur, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne



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

**Responsables :**  
 K. Wolski Directeur de recherche  
 S. Drapier, professeur  
 F. Gruy, Maître de recherche  
 B. Guy, Directeur de recherche  
 D. Graillet, Directeur de recherche  
 O. Roustant, Maître-assistant  
 O. Boissier, Professeur  
 J.C. Pinoli, Professeur  
 A. Dolgui, Professeur

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

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESTRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOU	Jean-Jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHILLET	Franek	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

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

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

Mise à jour : 07/01/2013

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

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



*À ma grand-mère Elisa*

# Remerciements

Je n'avais jamais pensé à réaliser une thèse avant de la commencer et que celle-ci se passerait aussi loin de mon pays. Mon aventure en France a commencé par un stage encadré par mon, à présent, ancien directeur de thèse M. Jean-Michel Herri. Ainsi, je voudrais remercier Ana Cameirão et mon professeur à l'université : Fátima Farelo, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ce stage me conduisant ensuite vers cette thèse. J'espère avoir confirmé vos attentes.

Je ne peux pas oublier de citer tout particulièrement Jean-Michel Herri qui m'a donné la chance de choisir mon sujet de thèse, même si le sujet a bien évolué durant ces quatre années passées à l'École des Mines. Merci pour ta confiance et aussi pour toutes les discussions qui m'ont aidé à progresser dans mon travail ainsi que tous les moments conviviaux passés ensemble.

Je tiens aussi à remercier les aimables personnes qui ont eu le courage de lire ma thèse, qui m'ont apporté des remarques constructives et se sont déplacées pour participer à mon jury de thèse : M. André Laschewsky, M. Didier Dalmazzone, Mme Fabienne Espitalier et M. Jean-Jacques Letourneau.

S'ils n'avaient pas été là, je n'aurais jamais pu faire mes expériences et construire le pilote industriel : je tiens à remercier Alain Lallemand et Fabien Chauvy pour leur travail exceptionnel et leur disponibilité chaque fois que j'avais besoin d'eux. Sans eux, toutes les mesures de lithium qui ont été faites n'auraient pas pu être réalisées, je tiens à remercier Jean-Pierre Poyet et Frédéric Gallice pour leur travail.

Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe Hydrate qui m'ont très bien accueilli et pour tous les moments qu'on a passés ensemble pendant ces longues années de thèse : Alain, Fabien, Amina, Yamina, Lucas, Ana, Jean-Michel, Matthias, Duyen, Du, Jérôme, Amara, Islem, Aurélie, Aline et Baptiste. Toutes les personnes du département et du centre m'ont aussi très bien reçu et aidé : je les remercie pour cela.

Je voudrai dire un « gros » merci à tous les doctorants que j'ai eu l'opportunité de connaître au cours de cette thèse : Damien, Zaher, Pauline, Ivan, Franck, Mounir, Marina, Jing, Johary, Sébastien, Sylvain, Iolanda, Estelle, Agathe. Je remercie par ailleurs les personnes que j'ai pu connaître en dehors de l'école : Jonathan, André, Sabrina, Julien. Pour ceux que j'ai oublié de nommer, merci à tous.

Un petit paragraphe pour Raquel qui a fait le même parcours que moi et que je remercie pour son soutien et sa compagnie.

Enfin, je souhaite remercier ma famille qui a dû supporter l'éloignement et qui a toujours cru en moi, ma mère, mon père, mon frère, mes grands-parents et mes oncles, un énorme MERCI du fond de mon cœur.

# Résumé

Les hydrates de gaz sont une façon non conventionnelle de piéger et de stocker des molécules de gaz par cristallisation d'eau à haute pression et à basse température. Les sels d'ammonium quaternaire forment des semiclatrates hydrates à pression atmosphérique et des hydrates mixtes en présence de gaz. Les semiclatrates hydrates mixtes constituent un vaste champ d'étude où l'information est rare en raison du nombre élevé de combinaisons possibles des espèces piégées. Par conséquent, il est important de connaître leurs propriétés thermodynamiques, afin d'évaluer leurs applications potentielles : une des applications est la capture du dioxyde de carbone à partir des gaz de combustion. Dans nos expériences, les semiclatrates ont été fabriqués à partir de sels de peralkylammonium (TBAB, TBACl, TBAF), et de bromure de tétra-butylphosphonium (TBPB) en combinaison avec plusieurs gaz : CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. La pression de formation a été fortement réduite par rapport aux clathrates hydrates de gaz respectifs.

Afin de déterminer les coefficients d'activité des hydrates en présence de sels, un modèle eNRTL a été réalisé. Des systèmes comportant un sel ou deux sels ont été modélisés en présence d'hydrate de CH<sub>4</sub> et sont en accord avec la littérature. Un système en présence de TBAB et de CH<sub>4</sub> a été également étudié : la modélisation diffère des données expérimentales de la littérature, probablement en raison d'une structure différente. Cependant, les résultats sont prometteurs, et le modèle donne une bonne prédiction.

Sur la base des résultats expérimentaux, un procédé à l'échelle pilote a été conçu. Ce nouveau procédé consiste à former des hydrates mixtes de TBAB et de CO<sub>2</sub> dans une colonne à bulles. Les hydrates sont ensuite retirés de la colonne et après dépressurisation, les hydrates mixtes se transforment en hydrates de TBAB, libérant du CO<sub>2</sub>, qui est renvoyé à la colonne à bulles.

Mots-clés: captage de CO<sub>2</sub>, cristallisation d'hydrates, sels d'ammonium quaternaire, thermodynamique, modèle eNRTL, coefficient d'activité, dimensionnement.

# Abstract

Gas hydrates are a non conventional way of trapping and storing gas molecules through the crystallization of water under the high pressure and low temperature conditions. Quaternary ammonium salts form hydrates at atmospheric pressure and can also form mixed hydrates in the presence of gas. Semiclathrates are a vast group of hydrates where information is scarce due to the high number of possible combinations of trapped species. Therefore, it's important to know their thermodynamic properties in order to evaluate their potential applications: one of these applications is the capture of carbon dioxide from flue gas. The semiclathrates studied were made from peralkylammonium salts (TBAB, TBACl, TBAF) and tetrabutyl phosphonium bromide (TBPB) plus several gases: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>. The formation pressure was greatly reduced with regards to the respective gas hydrates.

An eNRTL model for determining the activity coefficients of hydrate forming systems with salts has been done. Single and double salts systems were analysed in the presence of CH<sub>4</sub> and the data obtained is in a good agreement with the literature. The TBAB and CH<sub>4</sub> semiclathrates system was also investigated with the results being different of those of the literature probably due to a difference on the structure of the semiclathrate. However, the results are promising, and the model gives a good prediction

Based on the experimental results, a pilot plant scale process was designed. This new process consists in forming mixed hydrates of TBAB and CO<sub>2</sub> in a bubble column. The hydrates are then removed from the column and after expansion, the mixed hydrates transform into TBAB hydrates releasing CO<sub>2</sub>, which can be returned to the bubble column.

Key-words: CO<sub>2</sub> capture, hydrate crystallization, quaternary ammonium salts, thermodynamic, eNRTL model, activity coefficient, sizing.

# Table des matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xviii
Nomenclature.....	xxiii
Caractères latins.....	xxiii
Caractères grecques.....	xxx
Exposants.....	xxxii
Indices.....	xxxiii
Introduction.....	xxxv
1 Revue bibliographique.....	1
1.1 Les hydrates de gaz :.....	1
1.1.1 Structure des hydrates.....	1
1.1.2 Quelques propriétés des hydrates.....	4
1.1.3 Diagrammes de phase des hydrates.....	6
1.2 Les semiclathrates.....	7
1.2.1 Structure.....	7
1.2.2 Propriétés physiques et thermodynamiques.....	19
1.2.3 Diagrammes de phase.....	23
1.3 Etat de l'art des sels d'ammonium quaternaires pour le captage de CO <sub>2</sub> .....	32
1.4 Utilisations des hydrates de gaz.....	38
1.4.1 Procèdes de captage du dioxyde de carbone avec hydrates de gaz.....	39
1.5 Conclusion.....	41
2 Etude thermodynamique.....	43
2.1 Introduction.....	43
2.2 Phase hydrate : Modèle de van der Waals et Platteeuw.....	44
2.3 Phase liquide : Potentiel chimique de l'eau.....	48
2.3.1 Introduction au modèle eNRTL.....	51

2.3.2	Composition du système .....	53
2.3.3	Contribution des interactions à longue distance .....	53
2.3.4	Contribution des interactions à courte distance.....	55
2.3.5	L'influence de la température dans les paramètres du modèle.....	65
2.3.6	Commentaires sur l'implémentation du modèle dans le logiciel GasHyDyn .....	68
2.4	Phase gazeuse : fugacité et solubilité dans l'eau.....	69
2.5	Modifications du modèle de van der Waals et Platteeuw et autres approches.....	74
2.6	Vérification du modèle eNRTL .....	78
2.6.1	Systèmes binaires solvant-sel .....	78
2.6.2	Systèmes ternaires solvant-sel <sub>1</sub> -sel <sub>2</sub> .....	80
2.7	Modélisation des hydrates de gaz.....	84
2.7.1	Introduction à la modélisation des systèmes en présence de gaz .....	84
2.7.2	Systèmes ternaires eau-sel-gaz et quaternaires eau-sel <sub>1</sub> -sel <sub>2</sub> -gaz.....	86
2.8	Modélisation des semiclathrates de gaz.....	90
2.8.1	Équilibre isobarique entre une phase glace et une solution électrolyte .....	91
2.8.2	L'équilibre entre une phase hydrate (sel ou semiclathrate) et une solution liquide électrolyte.....	94
2.8.3	Modélisation de l'équilibre des phases HLV avec un semiclathrate avec du gaz pour un système comportant de l'eau, du TBAB et du gaz .....	100
2.9	Conclusions.....	106
3	Partie Expérimentale.....	107
3.1	Introduction .....	107
3.2	Produits.....	107
3.3	Dispositif expérimental.....	109
3.4	Protocole expérimental.....	110
3.4.1	Détermination des courbes de calibration des sels par réfractométrie.....	110
3.4.2	Protocole expérimental.....	111
3.5	Résultats expérimentaux.....	115
3.5.1	Semiclathrates de TBAB avec du gaz .....	115
3.5.2	Semiclathrate de TBAB et CO <sub>2</sub> .....	117
3.5.3	Semiclathrate de TBAB et N <sub>2</sub> .....	127
3.5.4	Semiclathrate de TBAB et de CH <sub>4</sub> .....	131
3.5.5	Semiclathrates de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	138

3.5.6 Semiclathrates de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	156
3.5.7 Semiclathrates de TBAF et CO <sub>2</sub> .....	169
3.5.8 Comparaison entre les différents semiclathrates étudiés.....	179
4 Pilote industriel .....	183
4.1 Etat de l'art des colonnes à bulles .....	183
4.1.1 Introduction.....	184
4.1.2 Dimensionnement et changement d'échelle .....	185
4.1.3 Dynamique des fluides et analyse des écoulements .....	186
4.1.4 La rétention de gaz (gas hold-up) .....	188
4.1.5 Caractéristiques des bulles .....	189
4.1.6 Coefficient de transfert de matière.....	190
4.1.7 Coefficient de transfert de chaleur .....	190
4.2 Dimensionnement du procédé de climatisation/captage de CO <sub>2</sub> .....	191
4.2.1 Colonne à bulles.....	192
4.2.2 Echangeur de chaleur A.....	202
4.2.3 Séparateur gaz - liquide .....	203
4.2.4 Compresseur.....	206
4.2.5 Echangeur de Chaleur B.....	207
4.2.6 Pompes .....	208
4.2.7 Stockage.....	209
4.3 Pilote de captage de CO <sub>2</sub> .....	210
4.3.1 La colonne à bulles .....	211
4.3.2 Système de ballasts.....	212
4.3.3 Echangeurs de chaleur .....	214
4.3.4 Pompe Moineau .....	215
4.3.5 Acquisition des données du pilote .....	216
4.4 Protocole du pilote de captage de CO <sub>2</sub> .....	226
4.5 Expériences réalisées avec le pilote.....	227
4.5.1 Première expérience.....	227
4.5.2 Deuxième expérience .....	229
4.5.3 Troisième expérience.....	230
4.5.4 Quatrième expérience.....	232
4.5.5 Cinquième expérience .....	234

4.6 Conclusions .....	236
5 Conclusions et Perspectives.....	237
6 Bibliographie .....	240
7 Annexes .....	254
7.1 Viscosité de la phase liquide .....	254
7.2 Viscosité de la phase gazeuse.....	254
7.3 Viscosité du coulis.....	256
7.4 Tension de surface de la phase liquide.....	256
7.5 Propriétés thermiques des hydrates .....	256
7.5.1 Capacité calorifique ( $C_p$ ) des hydrates mixtes.....	256
7.5.2 Capacité calorifique ( $C_p$ ) de l'hydrate de TBAB.....	258
7.6 Les propriétés thermiques de la phase liquide.....	260
7.6.1 L'enthalpie de solution d'eau et de TBAB.....	260
7.6.2 Capacité calorifique ( $C_p$ ) d'une solution d'eau et de TBAB.....	260
7.7 Pression de vapeur d'eau .....	261
7.8 Influence de la pression sur le volume de la colonne .....	262
7.9 Influence de la fraction volumique des solides ( $\varphi_S$ ) sur la température de la colonne. .....	263
7.10 Compression de gaz.....	264

# Liste des figures

Figure i – Émissions de CO <sub>2</sub> de l'Union européenne (EU-27) dans le secteur de l'énergie. .....	xxxv
Figure ii – Les principaux procédés et systèmes de captage du CO <sub>2</sub> (Varet 2007).....	xxxvi
Figure 1.1 – Structures des cavités des hydrates de gaz (Linga 2009).....	2
Figure 1.2 – Structure d'hydrate de gaz en fonction du diamètre de la molécule de gaz (Sloan et Koh 2007).....	3
Figure 1.3 – Diagramme de phase des équilibres de triple-point (triphasés) des mélanges binaires de dioxyde de carbone – eau dans la projection de température-pression ; H : hydrate ; L <sub>1</sub> : liquide riche en dioxyde de carbone ; L <sub>2</sub> : liquide riche en eau ; V : vapeur ; I : glace pure coexistant avec des hydrates ; Q <sub>1</sub> et Q <sub>2</sub> : points quadruples supérieurs et inférieurs ; C.P. : point critique de vapeur-liquide, (Yokozeki 2004). .....	7
Figure 1.4 – Structure du type B des hydrates purs de TBAB (Shimada <i>et al.</i> 2005).....	8
Figure 1.5 – Structure possible pour le hydrate mixte de TBAB – gaz (Shimada <i>et al.</i> 2005)...	9
Figure 1.6 – Cavités basiques des structures des hydrates. 12-èdre (D), 14-èdre(T), 15-èdre (P) et 16-èdre(H) sont des cavités simples, les restantes sont des cavités multi section, ou combinées (Dyadin et Udachin 1987).....	10
Figure 1.7 – Structure cristalline Cubique I (Dyadin et Udachin 1987). .....	16
Figure 1.8 – Les étages du dodécaèdre pentagonal, à partir desquels les structures CS-II, HS et partialement HS-I se sont formés (Dyadin et Udachin 1987). .....	16
Figure 1.9 – Etage d'une cavité 15-èdre connecté par ses faces dans la structure HS-I (Dyadin et Udachin 1987).....	17
Figure 1.10 – Les étages connectés par ses faces forment une structure orthorhombique : Z=0 pour l'image à gauche et Z = 1/2 pour la droite. Les lettres et les points montrent la cavité multisection 14-èdre <sup>2</sup> 15-èdre <sup>2</sup> 16-èdre <sup>2</sup> (T <sup>2</sup> P <sup>2</sup> H <sup>2</sup> ), où sont les deux molécules (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO, dont les atomes d'oxygène restent dans les endroits indiqués par des cercles (Dyadin et Udachin 1987). .....	17
Figure 1.11 – Maille de la structure tétragonal : Z=0 pour l'image de gauche et Z = 1/2 pour la droite. La figure montre l'arrangement de l'atome central du cation et de l'anion, respectivement les petits et les grands cercles. Les points présentent les figures caractéristiques du dodécaèdre complet lié par ses faces. (Jeffrey et McMullan 1967, Jeffrey 1984, McMullan <i>et al.</i> 1963, Dyadin et Udachin 1987).....	18

Figure 1.12 – Maille tétragonal II de la structure des hydrates de $i\text{-Am}_4\text{PBr}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ : $Z=0$ pour l'image à gauche et $Z = \frac{1}{2}$ pour la droite. Les atomes centraux du cation et de l'anion sont respectivement montrés par les grands et petits cercles (Dyadin et Udachin 1987).....	19
Figure 1.13 – Diagramme de phase température (T) composition (X) du système binaire TBAB-eau (a) dans la région de la cristallisation des polyhydrates de clathrate et (b) dans la gamme de concentration entière. Les valeurs sur les lignes de composition sont les nombres d'hydratation correspondants (Lipkowski <i>et al.</i> 2002). .....	24
Figure 1.14 – Diagrammes de phases température et composition des hydrates des halogènes de tétrabutylammonium (Aladko <i>et al.</i> 2002). .....	25
Figure 1.15 – Diagrammes de phases température et composition des hydrates des halogènes de tétraisoamylammonium (Aladko <i>et al.</i> 2002). .....	26
Figure 1.16 – Disposition géométrique des radicaux butyles et isoamyles dans la cavité 14-èdre d'un semiclathrate (Aladko <i>et al.</i> 2003a).....	26
Figure 1.17 – Diagramme de phase liquide solide pour le tétrapropylammonium halide-eau système (Nakayama 1981). .....	29
Figure 1.18 – Diagramme de phases liquide solide pour le tétrabutylammonium halide-eau système (Nakayama 1981). .....	30
Figure 1.19 – Diagrammes de phases pour le système $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{RNF} + \text{eau}$ ; X est la fraction molaire du sel : a): $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ , et $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; b): $\text{R}=n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ; c) $\text{R}=i\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ et $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (Nakayama et Watanabe 1976). .....	31
Figure 1.20 – Données d'équilibre pour les semiclathrates de TBAB et $\text{CO}_2$ à plusieurs concentrations de sel (Duc <i>et al.</i> 2007) et des hydrates de $\text{CO}_2$ pur (Adisasmito <i>et al.</i> 1991). Les valeurs des pressions présentées sont des pressions absolues. ....	33
Figure 1.21 – Données d'équilibre pour les semiclathrates de TBAB et $\text{CO}_2$ à plusieurs concentrations de sel (Lin <i>et al.</i> 2008).....	33
Figure 1.22 – Données d'équilibre pour les semiclathrates de TBACl, $\text{TBANO}_3$ et TBPB avec du $\text{CO}_2$ (Mayoufi <i>et al.</i> 2010), les semiclathrates de TBAB et $\text{CO}_2$ (Deschamps et Dalmazzone 2009) et les hydrates de $\text{CO}_2$ (Adisasmito <i>et al.</i> 1991).....	34
Figure 1.23 – Données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes de TBMAC avec $\text{CO}_2$ (Mayoufi 2010).....	35
Figure 1.24 – Données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes de TBACl avec $\text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$ et $\text{CO}_2$ (Makino <i>et al.</i> 2010).....	37
Figure 1.25 – Données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes de $\text{CO}_2$ avec TBAB, TBACl et TBAF avec leur concentration en fraction massique (Li <i>et al.</i> 2010). .....	38
Figure 2.1 – Schéma représentatif de l'égalité des potentiels chimiques entre la phase hydrate et la phase liquide avec la phase $\beta$ de référence au centre. ....	46

Figure 2.2 – Trois types de cellule considérés par Chen <i>et al.</i> (1982) pour les interactions à courte distance.....	56
Figure 2.3 – Comparaison des résultats (–) déterminés pour le coefficient osmotique avec le modèle eNRTL avec des paramètres obtenus de Chen et Evans (1986) et les valeurs expérimentales (♦) et (●) de Robinson et Stokes (2002). .....	79
Figure 2.4 – Coefficient osmotique du système H <sub>2</sub> O-NaCl-LiCl en fonction de la fraction molaire de LiCl. a.1) et a.2) correspondent aux résultats du modèle avec les paramètres solvant-sel de Chen <i>et al.</i> (1982) et de Chen et Evans (1968) respectivement, et des paramètres sel-sel $\tau_{NaCl,LiCl} = -\tau_{LiCl,NaCl} = 1, 2, 3$ pour les courbes B, C et D, respectivement. b) : les courbes de l'article de Chen et Evans (1986) avec les valeurs $\tau_{NaCl,LiCl} = -\tau_{LiCl,NaCl} = 0, 1, 2$ . Les courbes A correspondent à des interpolations linéaires.....	81
Figure 2.5 – Prédiction de $\gamma_{m,\pm,CA}^*$ du système H <sub>2</sub> O-NaCl-KCl à 25 °C et une molalité totale constante et globale $\bar{m}_{NaCl+KCl} = 4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ avec plusieurs paramètres d'interaction sel-sel avec les équations pour $\gamma_{x,C}^*$ et $\gamma_{x,A}^*$ de a.1 et b.1 (Chen et Evans 1986), et a.2 et b.2 (Bollas <i>et al.</i> 2008). .....	82
Figure 2.6 – Précipitation du sel dans le système H <sub>2</sub> O-KI-KCl à 25 °C et 1 bar. a) nos résultats avec l'équilibre S <sub>KI</sub> -L <sub>eau</sub> (–), l'équilibre S <sub>KCl</sub> -L <sub>eau</sub> (–) et l'équilibre S <sub>KCl</sub> -S <sub>KI</sub> -L <sub>eau</sub> (♦); b) représentation graphique correspondant à la publication de Chen et Evans (1986) avec les données expérimentales de Linke (1958). .....	83
Figure 2.7 – Déviation (%) entre les valeurs expérimentales pour l'hydrate pur de CO <sub>2</sub> et le modèle GasHyDyn en fonction de $\epsilon_{Kih}/k$ et $\sigma_{Kih}$ (Herri et Chassefière 2012). .....	85
Figure 2.8 – $\epsilon_{Kih}/k$ en fonction de $\sigma_{Kih}$ dans la zone où la déviation est minimisée par rapport aux données expérimentales. (Herri et Chassefière 2012). .....	86
Figure 2.9 – Données d'équilibre du système ternaire H <sub>2</sub> O-NaCl-CH <sub>4</sub> (1) et le système quaternaire H <sub>2</sub> O-NaCl-KCl-CH <sub>4</sub> (2). Les courbes (◊) correspondent au modèle et les points (♦) correspondent aux données de Dholabhai <i>et al.</i> (1991). .....	88
Figure 2.10 – Données d'équilibre du système quaternaire H <sub>2</sub> O-NaCl-CaCl <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> . Les courbes (◊) correspondent au modèle et les points (♦) sont les données de Dholabhai <i>et al.</i> (1991). .....	88
Figure 2.11 – Données d'équilibre des systèmes H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> (1), H <sub>2</sub> O-NaCl-CO <sub>2</sub> (2) et H <sub>2</sub> O-NaCl-KCl-CO <sub>2</sub> (3). Les courbes et symboles creux correspondent au modèle et les symboles pleins correspondent aux données de Dholabhai <i>et al.</i> (1991). .....	89
Figure 2.12 – Données d'équilibre des systèmes H <sub>2</sub> O- NaCl-CaCl <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> . Les valeurs (◊) correspondent au modèle et les points ♦ sont les données de Dholabhai <i>et al.</i> (1991). .....	90
Figure 2.13 – Coefficient d'activité moyen molaire de TBAB dans une solution aqueuse à 25°C et 1 bar comme fonction de la molalité globale de TBAB, avec les paramètres	

d'interaction de Belvèze <i>et al.</i> (2004) du modèle eNRTL. Données expérimentales de Lindenbaum et Boyd (1964).....	99
Figure 2.14 – Coefficient osmotique moyen molaire de TBAB dans une solution aqueuse à 25°C et 1 bar comme fonction de la molalité globale de TBAB avec les paramètres d'interaction de Belvèze <i>et al.</i> (2004) du modèle eNRTL. Données expérimentales de Lindenbaum et Boyd (1964) et Eliseo Amado et Blanco (2005).....	99
Figure 2.15 – Diagramme de phase HLV du système ternaire H <sub>2</sub> O-TBAB-CH <sub>4</sub> à $w_{TBAB} = 0,05, 0,1, 0,2$ et $0,3$ .....	105
Figure 3.1 – Diagramme du dispositif expérimental.....	109
Figure 3.2 – Courbes de calibration des sels étudiés en fonction de leur concentration dans la phase liquide à 25°C. ....	111
Figure 3.3 – Diagramme de phase des semiclathrates de TBAB (types <b>A</b> et <b>B</b> ) et de l'hydrate de CO <sub>2</sub> (Shimada <i>et al.</i> 2005).....	112
Figure 3.4 – Diagramme de phase des semiclathrates de TBAB (types <b>A</b> et <b>B</b> ) et de l'hydrate de N <sub>2</sub> (Shimada <i>et al.</i> 2005).....	112
Figure 3.5 –Diagramme de phase des semiclathrates de TBAB (types <b>A</b> et <b>B</b> ) et de l'hydrate de CH <sub>4</sub> (Shimada <i>et al.</i> 2005). ....	113
Figure 3.6 –Diagramme de phase des semiclathrates de <b>TBAF</b> et de l'hydrate de CO <sub>2</sub> (Aladko <i>et al.</i> 2002). ....	113
Figure 3.7 –Diagramme de phase des semiclathrates de <b>TBACl</b> et de l'hydrate de CO <sub>2</sub> (Aladko <i>et al.</i> 2002). ....	114
Figure 3.8 –Diagramme de phase des semiclathrates de <b>TBPB</b> et de l'hydrate de CO <sub>2</sub> (Aladko <i>et al.</i> 2002). ....	114
Figure 3.9 – Evolutions de la pression et de la température pendant l'expérience. ....	117
Figure 3.10 – Evolution de la pression et de la température jusqu'à la 187 <sup>ème</sup> heure. ....	118
Figure 3.11 – Pression et température dans le réacteur entre 187 et 407 heures.....	119
Figure 3.12 – Evolutions de la pression et de la température dans le réacteur entre 407 heures et la fin de l'expérience.....	119
Figure 3.13 – Evolution de la pression en fonction de la température dans le cas de l'expérience du semiclathrate de TBAB avec du CO <sub>2</sub> .....	120
Figure 3.14 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide.....	124
Figure 3.15 – Variation du ratio entre le nombre de moles de CO <sub>2</sub> et le nombre de moles de TBAB en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide.....	124
Figure 3.16 – Variation du nombre d'hydratation du CO <sub>2</sub> en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide. ....	125

Figure 3.17 – Résultats de l'expérience de TBAB+CO <sub>2</sub> .....	125
Figure 3.18 – Comparaison des résultats pour le semiclathrate de TBAB et de CO <sub>2</sub> avec la littérature. Les courbes correspondent aux valeurs de la pression d'équilibre en fonction de la température ; les valeurs de concentration correspondent à la fraction massique initiale de TBAB dans la phase liquide. ....	126
Figure 3.19 – Evolutions de la température et de la pression dans le réacteur pour le système N <sub>2</sub> -TBAB.....	127
Figure 3.20 – Pression en fonction de la température pour l'expérience avec du N <sub>2</sub> .....	128
Figure 3.21 – Données d'équilibres des semiclathrates de TBAB+N <sub>2</sub> et des hydrates de N <sub>2</sub> . ....	130
Figure 3.22 – Comparaison des résultats pour le semiclathrate de TBAB et de N <sub>2</sub> avec la littérature. Les valeurs correspondent à la fraction massique initiale de TBAB dans la phase liquide. ....	131
Figure 3.23 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience avec le TBAB et le CH <sub>4</sub> .....	132
Figure 3.24 – Pression en fonction de la température pour l'expérience du semiclathrate de TBAB+CH <sub>4</sub> . ....	132
Figure 3.25 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide. ....	135
Figure 3.26 – Variation du rapport relatif entre le nombre de moles de CH <sub>4</sub> et le nombre de moles de TBAB en fonction de la concentration de TBAB dans la phase liquide. ....	135
Figure 3.27 – Variation du nombre d'hydratation de CH <sub>4</sub> en fonction de la concentration de TBAB dans la phase liquide. ....	136
Figure 3.28 – Courbes d'équilibre pour les semiclathrates de CH <sub>4</sub> et pour les clathrates hydrates de CH <sub>4</sub> . ....	136
Figure 3.29 – Courbes d'équilibre pour les semiclathrates de CH <sub>4</sub> de la littérature et courbe d'équilibre obtenue selon notre expérience. ....	137
Figure 3.30 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	139
Figure 3.31 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> . ....	139
Figure 3.32 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 2 avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	140
Figure 3.33 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 2 avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> . ....	141

Figure 3.34 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	142
Figure 3.35 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	142
Figure 3.36 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 4-I avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	143
Figure 3.37 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4-I avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	144
Figure 3.38 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 4-II avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	145
Figure 3.39 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4-II avec le semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> .....	145
Figure 3.40 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la première expérience.....	150
Figure 3.41 – Variation du rapport entre le nombre de moles de CO <sub>2</sub> et le nombre de moles de TBPB en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la première expérience.....	150
Figure 3.42 – Variation du nombre d'hydratation du CO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la première expérience.....	151
Figure 3.43 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la deuxième expérience.....	151
Figure 3.44 – Variation du rapport entre le nombre de moles de CO <sub>2</sub> et le nombre de moles de TBPB en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la deuxième expérience.....	152
Figure 3.45 – Variation du nombre d'hydratation du CO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la deuxième expérience.....	152
Figure 3.46 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la troisième expérience.....	153
Figure 3.47 – Variation du rapport entre le nombre de moles de CO <sub>2</sub> et le nombre de moles de TBPB en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la troisième expérience.....	153
Figure 3.48 – Variation du nombre d'hydratation du CO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la troisième expérience.....	154
Figure 3.49 – Résultats des expériences réalisés avec TBPB et CO <sub>2</sub> .....	154
Figure 3.50 – Résultats des expériences réalisées avec du TBPB et du CO <sub>2</sub> avec des valeurs de la littérature.....	155

Figure 3.51 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	157
Figure 3.52 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBACl et CO <sub>2</sub> .....	158
Figure 3.53 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 2 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	159
Figure 3.54 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	159
Figure 3.55 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	160
Figure 3.56 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> . ....	161
Figure 3.57 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience numéro 4 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> . ....	162
Figure 3.58 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> . ....	162
Figure 3.59 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 5 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	163
Figure 3.60 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 5 avec le semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> . ....	163
Figure 3.61 – Résultats des expériences réalisés avec du TBACl et du CO <sub>2</sub> .....	168
Figure 3.62 – Comparaison entre les résultats obtenus pour les semiclathrates de TBACl et de CO <sub>2</sub> et la littérature. Les valeurs correspondent à la concentration initiale en sel dans la solution en fraction massique.....	169
Figure 3.63 – Evolutions de la pression et de la température pour la première expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> .....	170
Figure 3.64 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la première expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> . ....	171
Figure 3.65 – Evolutions de la pression et de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> .....	172
Figure 3.66 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> . ....	172
Figure 3.67 – Evolutions de la pression et de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> .....	173
Figure 3.68 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la troisième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> . ....	174

Figure 3.69 – Variation du nombre d’hydratation en fonction de la concentration en TBAF. .....	176
Figure 3.70 – Variation du rapport entre le nombre de moles de CO <sub>2</sub> et le nombre de moles de TBAF en fonction de la concentration de TBAF.....	177
Figure 3.71 – Variation du nombre d’hydratation du CO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de TBAF.....	177
Figure 3.72 – Résultats des expériences réalisées avec le TBAF et le CO <sub>2</sub> .....	178
Figure 3.73 – Comparaison entre les résultats obtenus pour les semiclathrates de TBAF et de CO <sub>2</sub> et la littérature. Les valeurs correspondent à la concentration initiale en sel dans la solution en fraction massique.....	178
Figure 3.74 – Courbes d’équilibres obtenues pour chaque expérience réalisée avec des sels d’ammonium et phosphonium quaternaires.....	180
Figure 3.75 – Courbes d’équilibres des semiclathrates de TBAB et de TBPB.....	181
Figure 4.1 – Phénomènes présents dans le dimensionnement des colonnes à bulles (Deckwer et Shumpe 1993). .....	185
Figure 4.2 – Les principaux types d’écoulements de gaz dans les colonnes à bulles (Bouaifi <i>et al.</i> , 2001). .....	186
Figure 4.3 – Diagramme des régimes d’écoulements pour les colonnes à bulles (Deckwer <i>et al.</i> 1980). .....	187
Figure 4.4 – Schéma du procédé de captage de CO <sub>2</sub> . .....	191
Figure 4.5 – Colonne à bulles et flux respectifs. .....	192
Figure 4.6 – Pression d’équilibre en fonction de la température absolue. ....	196
Figure 4.7 – Volume de la colonne (V <sub>T</sub> ) en fonction de la pression dans la colonne. ....	198
Figure 4.8 – Température de la colonne en fonction de la fraction volumétrique en solide (φ <sub>s</sub> ). .....	200
Figure 4.9 – Echangeur de chaleur A et courants respectifs.....	202
Figure 4.10 – Gaz - séparateur de liquide et flux respectifs. ....	203
Figure 4.11 – Echangeur de chaleur B et courants respectifs.....	207
Figure 4.12 – Schéma du pilote de captage de CO <sub>2</sub> . ....	210
Figure 4.13 – La colonne à bulles avec son schéma de principe.....	211
Figure 4.14 – Sondes de température de la colonne à bulles. ....	212
Figure 4.15 – Système de ballasts (à gauche la partie pneumatique et au centre les deux ballasts) et leur schéma du fonctionnement. ....	213
Figure 4.16 – Pompe à engrenages Liquiflo. ....	213
Figure 4.17 – Echangeurs de chaleur et cryostat. ....	214

Figure 4.18 – Pompe moineau PCM modèle 13H24 avant et après installation. ....	215
Figure 4.19 – Photo de l'installation avec l'instrumentation. ....	216
Figure 4.20 – Schéma du système de ballasts avec l'instrumentation. ....	218
Figure 4.21 – Schéma de la partie d'instrumentation pneumatique du système de ballasts. .	219
Figure 4.22 – Schéma du réacteur à bulles avec sa partie d'instrumentation. ....	220
Figure 4.23 – Evolution de la pression et température dans la colonne. ....	227
Figure 4.24 – Hydrates mixtes formés dans la colonne à bulles, vue à partir du hublot du milieu. ....	228
Figure 4.25 – Prélèvement d'une partie des hydrates mixtes formées dans la colonne. ....	228
Figure 4.26 – Evolution de la pression dans le réacteur pour la deuxième expérience. ....	229
Figure 4.27 – Evolution des températures dans le réacteur pour la deuxième expérience. ....	230
Figure 4.28 – Evolutions des températures dans le réacteur pour la troisième expérience. ....	230
Figure 4.29 – Evolutions des températures dans les échangeurs de chaleur pour la troisième expérience. ....	231
Figure 4.30 – Evolution de la pression dans le réacteur pour la troisième expérience. ....	231
Figure 4.31 – Evolutions des températures dans le réacteur pour la quatrième expérience. ....	232
Figure 4.32 – Evolution de la pression dans le réacteur pour la quatrième expérience. ....	233
Figure 4.33 – Evolutions des températures dans le réacteur pour la quatrième expérience. ....	233
Figure 4.34 – Evolution de la pression dans la colonne. ....	234
Figure 4.35 – Evolutions des températures dans la colonne. ....	235
Figure 4.36 – Evolutions des températures dans les échangeurs de chaleur. ....	235
Figure 7.1 – Viscosité dynamique et cinématique des diverses solutions de l'eau – TBAB (Darbouret 2005). ....	254
Figure 7.2 – Capacité thermique ( $C_p$ ) d'hydrates en fonction de la température absolue. ....	258
Figure 7.3 – Capacité calorifique ( $C_p$ ) d'hydrate TBAB de type A en fonction de la température. ....	259
Figure 7.4 – Capacité calorifique ( $C_p$ ) de la solution d'eau - TBAB en fonction de la concentration massique de TBAB. ....	261
Figure 7.5 – Efficacité typiques pour des compresseurs à pistons. ....	264

# Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Géométrie des cavités des hydrates de gaz (Sloan et Koh 2007).....	2
Tableau 1.2 – Enthalpie de dissociation des hydrates (Bonnetfoy 2005).....	6
Tableau 1.3 – Types des cavités polyèdres trouvées dans les mailles des hydrates (Jeffrey et McMullan 1967, Jeffrey 1984, Alekseev <i>et al.</i> 1982).....	11
Tableau 1.4 – Anions des semiclathrates (Dyadin and Udachin 1987, Dyadin <i>et al.</i> 1995).....	12
Tableau 1.5 – Cations des semiclathrates (Dyadin and Udachin 1987, Dyadin <i>et al.</i> 1995)....	13
Tableau 1.6 – Structures cristallins des hydrates de gaz et des semiclathrates. ....	14
Tableau 1.7 – Températures de dissociation des semiclathrates de TBAB en fonction de la fraction massique du sel (Deschamps et Dalmazzone 2009).....	20
Tableau 1.8 – Températures de dissociation des semiclathrates de TBAB avec du CO <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> pour différentes pressions en fonction de la fraction massique du sel (Deschamps et Dalmazzone 2009).....	20
Tableau 1.9 – Températures et enthalpies de dissociation des semiclathrates de TBAB (m/m = 0,400) en présence de N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> à différentes pressions (Deschamps et Dalmazzone 2009).....	21
Tableau 1.10 – Enthalpies de solution standard ( $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ , kJ/mol) de TBAB (Kustov <i>et al.</i> 2002, 2006, Kustov et Korolev 2006).....	22
Tableau 1.11 – Enthalpies de solution ( $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}(\ominus)$ , kJ/mol) de TBAB et changements de la capacité calorifique induites par la dissolution ( $\Delta C_p^{\circ}$ , J/(mol·K)) (Kustov et Korolev 2006)....	22
Tableau 1.12 – Enthalpies de solution à concentration zéro ( $\Delta H_s^{\circ}$ ) des bromures d’ammoniums quaternaires dans l’eau à 25°C (Blanco <i>et al.</i> 2008).....	23
Tableau 1.13 – Quelques propriétés connues des semiclathrates d’halogènes de type TBA et TiAA.....	27
Tableau 1.14 – Quelques propriétés connues des semiclathrates d’halogènes de type TBA et TiAA ; suite.....	28
Tableau 1.15 – Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de TBAB avec du CO <sub>2</sub> (Deschamps et Dalmazzone 2009). ....	36
Tableau 1.16 – Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de TBACl, TBANO <sub>3</sub> , TBPB et TBAMC avec du CO <sub>2</sub> (Mayoufi <i>et al.</i> 2010 et Mayoufi 2010).....	36
Tableau 1.17 – Comparatif de la technologie de capture de CO <sub>2</sub> sur forme d’hydrate. ....	39
Tableau 2.1 – Paramètres de Kihara pour les hydrates d’azote, de dioxyde carbone et de méthane (Herri et Chassefiere 2012) .....	48

Tableau 2.2 – Paramètres macroscopiques des hydrates de gaz et de la glace (Sloan et Koh 2007) .....	50
Tableau 2.3 – Paramètres de référence des hydrates de gaz de Sloan (Sloan et Koh 2007)....	50
Tableau 2.4 – Constantes pour le calcul de la fugacité du gaz.....	70
Tableau 2.5 – Constantes nécessaires au calcul de la solubilité du gaz en eau pure .....	73
Tableau 2.6 – Comparaison de nos résultats avec ceux de Chen et Evans (1986) .....	80
Tableau 2.7 – Paramètres de Kihara pour le CO <sub>2</sub> avec le modèle eNRTL mais avec différents jeux de données expérimentales. ....	86
Tableau 2.8 – Paramètres d'interaction sel-solvant pour NaCl, KCl et CaCl <sub>2</sub> utilisés pour décrire la dépendance de la température de $\tau_{CA,w}$ et $\tau_{w,CA}$ .....	87
Tableau 3.1 – Compositions des gaz utilisés durant les expériences. ....	107
Tableau 3.2 – Constantes des courbes de calibration des sels pour l'indice de réfraction. ...	111
Tableau 3.3 – Composition initiale de la phase liquide pour les expériences avec du TBAB. ....	115
Tableau 3.4 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de gaz.....	116
Tableau 3.5 – Résultats de l'expérience du TBAB-CO <sub>2</sub> .....	121
Tableau 3.6 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre. ....	121
Tableau 3.7 – Quantités de l'eau et TBAB dans la phase liquide et hydrate.....	122
Tableau 3.8 – Quantités de CO <sub>2</sub> dans chaque phase et solubilité dans la phase liquide. ....	122
Tableau 3.9 – Quantités relatives des différents composants dans la phase hydrate. ....	123
Tableau 3.10 – Données d'équilibre de semiclathrate de TBAB et N <sub>2</sub> .....	128
Tableau 3.11 – Volumes des trois phases présentes dans le réacteur. ....	128
Tableau 3.12 – Quantités d'azote dans les trois phases à chaque étage de dissociation. ....	129
Tableau 3.13 – Quantités molaires de TBAB et d'eau dans la phase liquide et dans la phase hydrate. ....	129
Tableau 3.14 – Quantités relatives des trois composants. ....	130
Tableau 3.15 – Résultats des équilibres thermodynamiques des semiclathrates de TBAB et CH <sub>4</sub> .....	133
Tableau 3.16 – Volumes des différentes phases présentes au sein du réacteur.....	133
Tableau 3.17 – Quantités molaires de méthane dans chaque phase et solubilité du gaz dans la phase liquide. ....	133
Tableau 3.18 – Quantités de TBAB et d'eau dans les phases liquide et hydrate.....	134
Tableau 3.19 – Quantités relatives des trois composants dans la phase hydrate. ....	134

Tableau 3.20 – Composition initiale de la phase liquide pour les expériences avec du TBPB. .....	138
Tableau 3.21 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de gaz .....	138
Tableau 3.22 – Résultats des expériences de TBPB-CO <sub>2</sub> .....	146
Tableau 3.23 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre pour chaque expérience. ....	147
Tableau 3.24 – Quantités de CO <sub>2</sub> dans chaque phase et solubilité du CO <sub>2</sub> dans la phase liquide pour chaque expérience. ....	147
Tableau 3.25 – Quantités d'eau et de TBPB dans les phases liquide et hydrate pour chaque expérience. ....	148
Tableau 3.26 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 1 du semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> . ....	149
Tableau 3.27 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 2 du semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> . ....	149
Tableau 3.28 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 3 du semiclathrate de TBPB et de CO <sub>2</sub> . ....	149
Tableau 3.29 – Compositions initiales de la phase liquide pour les expériences avec du TBACl. ....	156
Tableau 3.30 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de gaz .....	156
Tableau 3.31 – Résultats des expériences de TBACl-CO <sub>2</sub> . ....	164
Tableau 3.32 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre pour chaque expérience. ....	165
Tableau 3.33 – Quantités de CO <sub>2</sub> dans chaque phase, et solubilité du CO <sub>2</sub> dans la phase liquide pour chaque expérience. ....	165
Tableau 3.34 – Quantités d'eau et de TBACl dans les phases liquide et hydrate pour chaque expérience. ....	166
Tableau 3.35 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 1 du semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	166
Tableau 3.36 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 2 du semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	167
Tableau 3.37 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 3 du semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	167
Tableau 3.38 – Quantités relatives de plusieurs composants dans la phase hydrate pour l'expérience 4 du semiclathrate de TBACl et CO <sub>2</sub> .....	167
Tableau 3.39 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 5 du semiclathrate de TBACl et de CO <sub>2</sub> .....	167

Tableau 3.40 – Compositions initiales de la phase liquide pour les expériences avec du TBAF. .....	170
Tableau 3.41 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de CO <sub>2</sub> ....	170
Tableau 3.42 – Résultats des expériences de TBAF-CO <sub>2</sub> .....	174
Tableau 3.43 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre pour la première expérience avec le TBAF. ....	175
Tableau 3.44 – Quantités de CO <sub>2</sub> dans chaque phase, et solubilité du CO <sub>2</sub> dans la phase liquide pour la première expérience avec le TBAF. ....	175
Tableau 3.45 – Quantités d'eau et de TBAF dans les phases liquide et hydrate pour la première expérience avec le TBAF. ....	175
Tableau 3.46 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 1 du semiclathrate de TBAF et de CO <sub>2</sub> . ....	176
Tableau 3.47 – Quantité de CO <sub>2</sub> piégé dans les semiclathrates avec différents additifs. ....	180
Tableau 4.1 – Rapports massiques et molaires dans l'hydrate mixte de TBAB et CO <sub>2</sub> . ....	193
Tableau 4.2 – Constantes utilisées dans l'équation 4.13. ....	195
Tableau 4.3 – Etat de référence pour le bilan énergétique. ....	199
Tableau 4.4 – Résultats du bilan massique de la colonne à bulles. ....	201
Tableau 4.5 – Taille de la colonne à bulles et d'autres propriétés importantes. ....	201
Tableau 4.6 – Caractéristiques de l'injecteur de gaz. ....	202
Tableau 4.7 - Résultats des bilans massiques au SGL. ....	204
Tableau 4.8 – Résultats de la compression. ....	207
Tableau 4.9 – Données du dimensionnement de l'échangeur de chaleur B. ....	208
Tableau 4.10 – Données du dimensionnement des pompes. ....	209
Tableau 4.11 – Dimensions du stockage des hydrates. ....	209
Tableau 4.12 – Dimensions des ballasts. ....	213
Tableau 4.13 – Spécifications de la pompe à engrenages M8 de Liquiflo. ....	214
Tableau 4.14 – Caractéristiques du cryostat. ....	215
Tableau 4.15 – Dimensions des échangeurs de chaleur. ....	215
Tableau 4.16 – Spécifications de la pompe moineau modèle 13H24 de PCM. ....	216
Tableau 4.17 – Légende des figures 4.20, 4.21 et 4.22. ....	221
Tableau 7.1 – Valeurs de viscosité CO <sub>2</sub> de Perry et Green (1998). ....	254
Tableau 7.2 – Résultats de la régression linéaire du logarithme de la viscosité du gaz en fonction du logarithme de la température absolue. ....	255

Tableau 7.3 – Capacité thermique des hydrates de méthane, d'éthane et de propane (Sloan et Koh 2007).....	257
Tableau 7.4 – Paramètres de l'équation 7.5. ....	258
Tableau 7.5 – Chaleurs spécifiques ( $C_p$ ) de l'hydrate de TBAB (Type A) à différentes températures.....	259
Tableau 7.6 – Enthalpie de solution de mélange eau - TBAB (Douzet 2011).....	260
Tableau 7.7 – Capacité calorifique de l'eau - solution TBAB pour différentes concentrations de TBAB (Douzet 2011).....	260
Tableau 7.8 – Constantes pour le calcul de la pression de la vapeur d'eau.....	261
Tableau 7.9 – Effet de la pression de la colonne sur le volume de la colonne. ....	262
Tableau 7.10 – Influence de la fraction volumique des solides ( $\varphi_s$ ) sur la température de la colonne.....	263

# Nomenclature

## Caractères latins

Symbole	Désignation	Unité
$A_Z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité d'un gaz	
$A_{Hol}$	Constante de l'équation de Holder	
$A_{KSPV}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour la pression de vapeur	
$A_{KSVM}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour le volume molaire	$m^3$
$A$	Surface de un cristal	$m^2$
$A_0$	Coefficient utilisé dans la détermination des paramètres $\tau_{mm}$ et $\tau_{m'm}$	
$A_1$	Coefficient utilisé dans la détermination des paramètres $\tau_{mm}$ et $\tau_{m'm}$	K
$A_2$	Coefficient utilisé dans la détermination des paramètres $\tau_{mm}$ et $\tau_{m'm}$	
$A_3$	Coefficient utilisé dans la détermination des paramètres $\tau_{mm}$ et $\tau_{m'm}$	$K^{-1}$
$A'$	Paramètre de l'équation de $f_G^0$ de Chen et Guo	Pa
$A_\varphi$	Constante de Debye-Hückel	
	Paramètre de maille	Å
	Constante empirique dans l'équation d'Akita et Yoshida (1974)	
$a$	Densité interfaciale	$m^2/m^3$
	Coefficients utilisés dans la corrélation de la constante de Henry	
	Activité d'une espèce	
$a_{diss}$	Paramètre utilisé dans le calcul de l'enthalpie de dissociation de un hydrate	$J.(mol\ gaz)^{-1}$
$a_{Kih}$	Rayon du noyau sphérique – paramètre de Kihara	m
$a_{CP}$	Constante utilisé dans le calcul de la capacité calorifique	$J.mol^{-1}.K^{-2}$
$a_S$	Surface interfaciale spécifique gaz - liquide	$m^{-1}$
$a_{SRK}$	Paramètre de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong	$m^6.Pa.mol^{-2}$

$a'$	Surface interfaciale	$m^2$
$a_0$	Constante empirique utilisé pour déterminé $Q^*$	
$B_Z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité d'un gaz	
$B_{Hol}$	Constante de l'équation de Holder	K
$B_{KSPV}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour la pression de vapeur	$K^{-1}$
$B_{KSVM}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour le volume molaire	$m^3.K^{-1}$
$B_0$	Coefficient dans la détermination des paramètres énergétiques du model eNRTL	
$B_1$	Coefficient dans la détermination des paramètres énergétiques du model eNRTL	K
$B_2$	Coefficient dans la détermination des paramètres énergétiques du model eNRTL	
$B'$	Paramètre de l'équation de $f_G^0$ de Chen et Guo	
$b$	Coefficient utilisé dans la corrélation empirique pour $C_p$	$J.K^{-2}.mol^{-1}$
$b_{diss}$	Paramètre utilisé dans le calcul de l'enthalpie de dissociation de un hydrate	$J.K^{-1}.gas\ mol^{-1}$
$b_{SRK}$	Paramètre de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong	$m^3.mol^{-1}$
$C_T$	Nombre total des espèces gazeuses dans la phase hydrate	
$C_{Lang}$	Constante de Langmuir	$Pa^{-1}$
$C_{KSPV}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour la pression de vapeur	
$C_{KSVM}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour le volume molaire	$m^3.K^{-2}$
$C$	Concentration	$mol.m^{-3}, kg.m^{-3}$
$C_1$	Densité d'énergie cohésive du solvant	MPa
$C'$	Paramètre de l'équation de $f_G^0$ de Chen et Guo	K
$C^*$	Constante de Langmuir modifié	$Pa^{-1}$
$C_{H_2O}$	Concentration de l'eau dans la colonne à bulles	$mol.m^3$
$C_p$	Capacité calorifique à pression constante	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

$C_s$	Concentration des solides dans la phase liquide	
	Paramètre de maille	Å
$c$	Constante utilisé dans les calculs des fractions molaires dans le model eNRTL	
$D_{KSPV}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour la pression de vapeur	$K^{-1}$
$D_{KSVM}$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour le volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot Pa^{-1}$
$D'$	Paramètre de l'équation de $f_G^0$ de Chen et Guo pour l'équilibre avec glace	
$D_{12}$	Coefficient de diffusion de gaz dans la phase liquide	$m^2 \cdot s^{-1}$
$d_b$	Diamètre des bulles	m
$d_0$	Diamètre de l'orifice	m
$d_p$	Diamètre de tuyauterie	m
$d_R$	Diamètre de la colonne à bulles	m
$d_s$	Diamètre moyen de Sauter	m
$d_v$	Diamètre du séparateur gaz - liquide	m
	Constante utilisé dans l'équation de la pression d'équilibre des hydrates mixtes	$K^{-1}$
$e$	Charge élémentaire	C
$E$	Paramètre de l'équation de Klauda et Sandler pour le volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot Pa^{-2}$
$F$	Facteur de correction pour la solubilité du $CO_2$	
$f$	Fugacité du gaz	Pa
$f_G^0$	Fugacité du gaz dans la phase hydrate en équilibre avec le hydrate « basique » avec un taux d'occupation de zéro	Pa
	Nombre de moles de la molécule hôte pris dans le hydrate	mol
$G$	Energie de Gibbs	J
	Facteur de Boltzmann dans le model eNRTL	
$g'$	Nombre de molécules de gaz	
$H$	Constante de Henry	Pa, MPa, bar
$h$	Hauteur	m

$h_T$	Hauteur total de la colonne à bulles	m
$\Delta H$	Enthalpie de dissociation de le hydrate	$J.(mol\ gaz)^{-1}$
hyd_nr	Nombre de hydratation	
HydMix	Quantité de hydrates mixtes formés	kg
$\Delta H$	Variation de enthalpie	$J.mol^{-1}$
$\Delta h$	Différence entre la hauteur de liquide avant et après la pompe	m
$i$	Constante utilisé dans l'équation de la pression d'équilibre des hydrates mixtes	K.bar
I	Force ionique	
$K_G$	Coefficient de transfert global	$m.s^{-1}$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
$k_d$	Coefficient de transfert par diffusion	$m.s^{-1}$
$k_r$	Coefficient de transfert de réaction	$m.s^{-1}$
$k_L$	Coefficient de transfert de masse à l'interface gaz - liquide	$m.s^{-1}$
L	Longueur du distributeur de gaz	m
M	Quantité massique	kg
MM	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
$m_z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité de un gaz	
$m$	Masse de dépôt solide	kg
$\bar{m}$	Molalité d'une espèce chimique	$mol.kg^{-1}$
$\bar{m}$	Molalité stœchiométrique d'une espèce	$mol.kg^{-1}$
$m_{comp}$	Constante utilisée dans la détermination de l'augmentation de la température due à la compression	
$N_T$	Nombre de cavités différentes dans la maille élémentaire	
N	Nombre	
$N_0$	Nombre de trous dans le diffuseur de gaz	
$N_{Av}$	Nombre d'Avogadro	$molecules.mol^{-1}$
n	Quantité molaire	mol
$n_{comp}$	Constante utilisée dans le calcul de la puissance de compression	

$n_z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité d'un gaz	
P	Pression	bar, Pa; MPa
$P_1$	Pression avant compression	bar
$P'_1$	Pression avant la pompe	bar
$P_2$	Pression après compression	bar
$P_C$	Pression critique	$m^3$
$P_{sat}$	Pression de saturation du gaz	Pa, MPa, bar
$P_{Eq}$	Pression d'équilibre de le hydrate mixte	bar
$P_T$	Pression totale de la colonne à bulles	bar
$P_V$	Pression de vapeur	bar
$\Delta P$	Différence entre la pression en avant et aval	bar
$\Delta P_f$	Perte de charge due au frottement	bar
$\Delta P_{pompe}$	Hauteur de pompe	m
P	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité de un gaz	
Q	Débit massique	$kg.s^{-1}$
$Q_V$	Débit volumétrique	$m^3.s^{-1}$
$Q'$	Point quadruple	
$Q^*$	Constante empirique de John et Holder (Vijay T. John and Gerald D. Holder, 1985)	
$Q_{max}$	Quantité maximale de chaleur échangée	J
$Q_R$	Chaleur retiré	J
$Q_D$	Chaleur donné	J
q	Constante utilisé dans l'équation de la pression d'équilibre des hydrates mixtes	
$q_z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité de un gaz	
$\bar{R}$	Constante de gazes parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R	Rayon de la cavité	m
$Re_0$	Nombre de Reynolds de l'orifice	

$r_{\max}^{\text{CO}_2}$	Quantité maximale de hydrate formés par rapport au $\text{CO}_2$	mol
$r$	Distance entre le centre de la cavité et la molécule invitée	m
$r_z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité d'un gaz	
$r_c$	Rayon critique	m
S	Nombre donné d'indices	
T	Température	K, °C
$T_1$	Température avant compression	°C
$T_2$	Température après compression	°C
$T_c$	Température critique	K
u	Constante utilisée dans l'équation de la pression d'équilibre des hydrates mixtes	bar
$u_G$	Vitesse de gaz superficielle	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$u_b$	Vitesse de montée des bulles	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$u_t$	Vitesse de déposition des gouttelettes liquides	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Volume	$\text{m}^3$
$V_b$	Volume de réaction	$\text{dm}^3$
$V_T$	Volume total de la colonne à bulles	$\text{dm}^3$
$\bar{V}$	Volume molaire	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta V$	Variation de volume	$\text{m}^3$
v	Nombre de cavités par molécule de l'eau	
$v^\infty$	Volume molaire à dilution infinie	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
w	Potentiel d'interaction	J
X	Paramètre de l'équation de Chen et Guo pour le constant de Langmuir	$\text{Pa}^{-1}$
$x$	Fraction molaire effective d'une espèce	
$x$	Fraction molaire dans la phase liquide	
$\bar{x}$	Fraction molaire stœchiométrique d'un composant	
$x_M$	Fraction massique dans la phase liquide	
Y	Paramètre de l'équation de Chen et Guo pour le constant de Langmuir	K

Y	Fraction de la charge ionique	
y	Fraction molaire dans la phase gaz	
W	Puissance	W
Z	Facteur de compressibilité du gaz	
Z'	Paramètre de l'équation de Chen et Guo pour la constant de Langmuir	K
	Nombre de coordination de la cavité	
z	Nombre de charge (positif pour les cations, négatif pour les anions et zéro pour les espèces neutres)	
$z_{CO_2}$	Fraction massique du CO <sub>2</sub> dans le hydrate mixte	

## Caractères grecques

Symbole	Désignation	Unité
$\alpha'$	Rapport entre $\lambda_1/\lambda_2$	
$\alpha$	Facteur non aléatoire dans le model eNRTL	
$\alpha$	Rapport entre $[L_i^+]^0$ and $[L_i^+]^{Eq}$	
$\beta$	Phase liquide hypothétique	
$\beta'$	Paramètre de l'équation de $f_G^0$ de Chen et Guo (1998)	
$\gamma$	Rapport des capacités calorifiques – $C_p/C_v$	
$\gamma$	Coefficient d'activité	
$\Delta_Z$	Paramètre de l'équation cubique pour le facteur de compressibilité de un gaz	
$\epsilon_{\max}$	Potentiel d'attraction maximale	J
$\epsilon_{\text{Kih}}$	Idem – paramètre de Kihara	J
$\epsilon_G$	Rétention de gaz	
	Expansion volumétrique du hydrate	
$\epsilon$	Constante diélectrique	AsV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
	Energie caractéristique	J
$\eta$	Rendement du moteur	
$\eta_{\text{comp}}$	Rendement du compresseur	
$\eta_L$	Viscosité liquide	Pa.s
$\theta$	Taux d'occupation	
$\lambda_1$	Nombre de larges cavités par molécule d'eau	
$\lambda_2$	Nombre de petites cavités par molécule d'eau	
$\mu$	Potentiel chimique	J.mol <sup>-1</sup>
$\mu_B$	Potentiel chimique des larges cavités	J.mol <sup>-1</sup>
$\mu_B^O$	Potentiel chimique des cavités « basiques » avec an taux d'occupation de zéro	J.mol <sup>-1</sup>
$\pi$	Nombre Pi	
$\rho$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>

$\sigma$	Distance entre les noyaux à potentiel zéro	m
$\sigma_{\text{Kih}}$	Idem – paramètre de Kihara	m
$\sigma_L$	Tension de surface de la phase liquide	N.m <sup>-1</sup>
$\phi$	Coefficient de fugacité de gaz	
$\varphi_S$	Fraction volumétrique de la phase solide	
$\omega$	Facteur acentrique du gaz	

# Exposants

Symbole	Désignation	Unité
-	Indiquant quelle est la quantité de concentration sur la base de la composition globale ou apparente	
*	Référent à la convention non symétrique pour les coefficients d'activité	
$\theta$	Propriété standard où la pression correspond à 0,1 MPa	
°	Etat de un composant pur	
$\infty$	Etat de dilution infinie	
0	Référent a une propriété dans les conditions de référence (Pression de 0 MPa et Température de 273,15 K)	
0,i	Valeur initiale	
CO <sub>2</sub>	Référent au CO <sub>2</sub>	
H	Référent au hydrate	
H-gaz	Quantité d'hydrate par quantité de gaz	
H-eau	Quantité d'hydrate par quantité de l'eau	
I	Phase de la glace	
L	Référent à la phase liquide	
ref	Etat de référence	
S	Référent à la phase solide	
sat	Référent à la condition de saturation	
V	Référent à la phase vapeur	
$\beta$	Référent à la phase hydrate métastable vide	
$\sigma$	Conditions de saturation liquide - vapeur	
II	Référent à une phase donnée en générale	

# Indices

Symbole	Désignation	Unité
$\pm$	Quantité ionique moyenne	
1',2',3'	Référent aux couches du hydrate autour de la molécule hôte	
1,2,3,...,8	Référent aux courants du procédé	
A, A', A''	Espèces anioniques	
b	Référent au corps (« bulk ») de la phase liquide	
C, C', C''	Espèces cationiques	
CA	Sel binaire composé par le cation <i>C</i> et l'anion <i>A</i>	
cage	Référent à la cage élémentaire	
CD	Propriété référent à la contribution à courte distance	
CL	Model de composition locale	
corr	Référent à la solubilité corrigé de CO <sub>2</sub>	
CO <sub>2</sub>	Référent au CO <sub>2</sub>	
Coulis	Référent au coulis d'hydrate	
diss	Propriété référente au processus de dissociation	
Eau	Référent à l'eau	
Eq	Référent aux conditions d'équilibre des hydrates	
fus	Propriété référent au processus de fusion	
G	Référent au gaz	
g	Référent au type d'espèce invité	
H	Référent à l'hydrate	
i	Type de cavité	
int	Référent à l'interface gaz - liquide	
j	Type de molécules de gaz Indice référent à une espèce chimique	
k	Indique les composants moléculaires ou les électrolytes forts	
L	Référent à la solution/phase liquide	
l	Indice référent à un composant chimique	
LD	Propriété référente à la contribution à longue distance	

m	Référent à une espèce moléculaire Quantité molaire
modèle	Référent au modèle de solubilité du CO <sub>2</sub>
HydMix	Référent aux hydrates mixtes de TBAB - CO <sub>2</sub>
PDH	Référent à la contribution de Pitzer-Debye-Hückel
Psat	Référent à la pression de saturation
q	Indice utilisé pour comptabiliser les points de données
ref	Référent à l'état de référence
sol	Référent à la solution de l'eau et TBAB
TBAB	Référent au TBAB
TBABHyd	Référent au hydrate de TBAB
V	Référent à la vapeur
x	Référent à une propriété décrite en fonction de la fraction molaire

# Introduction

Les émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) d'origine anthropique ont un grand effet sur l'environnement. Sa concentration atmosphérique a augmenté de 36 % au cours des 250 dernières années. Depuis le début de l'ère industrielle ; et particulièrement depuis 1995, l'augmentation ne cesse de progresser. Ainsi, la consommation en combustible fossile, mais aussi en produits de grande diffusion qui impliquent la consommation d'un combustible, comme le ciment, ont augmenté d'environ 3 % par an (Forster et Ramaswamy 2007). Presque un tiers de la consommation d'énergie mondiale, soit 36 % des émissions de dioxyde de carbone, sont imputables aux industries manufacturières. Les grandes industries de matières premières, chimiques, pétrochimiques, fer et acier, ciment, papier et pulpe, et d'autres minerais et métaux représentent plus de deux tiers de ces émissions – figure i. La première chose à faire porte sur l'amélioration de l'efficacité de la production énergétique qui permettra de réduire la consommation de carburant et donc les émissions (IEA 2007).

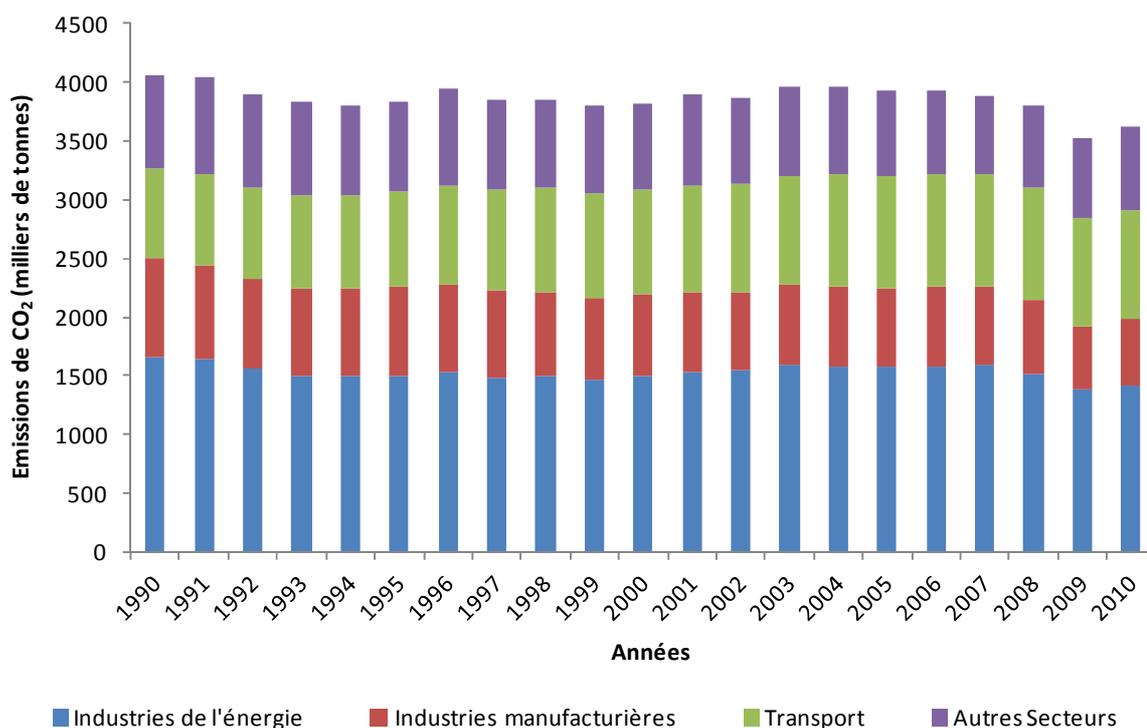


Figure i – Émissions de CO<sub>2</sub> de l'Union européenne (EU-27) dans le secteur de l'énergie.

Un autre type d'approche est de capturer les émissions afin de compenser l'augmentation de la production liée à l'émergence des nouveaux acteurs, notamment la Chine, l'Inde et l'Amérique de Sud. Une solution possible pour cette situation est la capture de dioxyde de carbone puis son stockage (CSS). Il s'agit donc de concevoir un procédé compétitif non

seulement pour la capture, mais également pour le transport et le stockage. La capture du CO<sub>2</sub> pourrait être appliquée à de grandes sources émettrices bien identifiées, comme les centrales électriques au charbon et au gaz naturel, ou bien les industries sidérurgiques. D'accord avec Stolaroff (2006) la capture directe à partir de l'air est également une possibilité, mais c'est un procédé plus difficile, avec peu d'efficacité et un coût plus élevé.

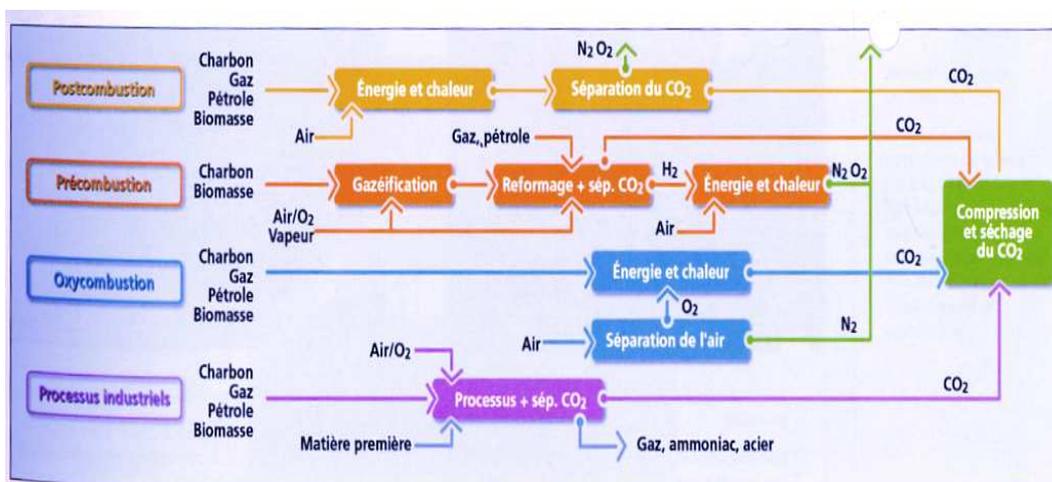


Figure ii – Les principaux procédés et systèmes de captage du CO<sub>2</sub> (Varet 2007).

Il y a trois types de procédés pour retirer le dioxyde de carbone des émissions gazeuses (figure ii) :

Le captage post combustion où le CO<sub>2</sub> est extrait de fumées issues de la combustion du combustible fossile ; le procédé plus utilisé consiste dans le captage du gaz par des amines (Varet 2007).

La précombustion où l'objectif est le captage du CO<sub>2</sub> avant la combustion par transformation du carburant dans un syngas (CO et H<sub>2</sub>). Les deux principales techniques utilisées sont la réaction de « water gas shift » du gaz naturel avec de l'eau et l'oxydation partielle des carburants sous une atmosphère d'oxygène. Le CO dans le mélange réagit avec l'eau pour former H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Le dioxyde de carbone est séparé de l'hydrogène qui sera utilisé pour la production d'énergie (Varet 2007).

L'oxycombustion est un processus où le carburant est brûlé sous oxygène pur (au lieu de l'air), ce qui provoque des températures trop élevées pour les matériaux conventionnels. Ce procédé nécessite une recirculation des gaz de combustion afin de diluer le comburant. Les gaz d'échappement sont principalement CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, ce dernier étant ensuite condensé par refroidissement. Le résultat est un jet presque pur de dioxyde de carbone qui peut être transporté au site de stockage. Cette technique est prometteuse, mais l'étape initiale de séparation de l'air demande beaucoup d'énergie car le procédé principal est une distillation à basse température pour séparer l'oxygène de l'air (IC4S).

Les processus industriels présentés dans la figure correspondent aux situations comme pour la production de l'acier où le CO<sub>2</sub> est un des produits secondaires du procédé.

Les procédés de captage utilisés sont basés sur des solvants physiques ou chimiques, des membranes ou des procédés cryogéniques. Dans notre travail, nous participons au déploiement d'un nouveau procédé qui utilise des clathrates hydrates, ou des semiclathrates hydrates. Dans ce nouveau concept, les molécules de gaz sont emprisonnées dans une maille cristalline constituée par des molécules d'eau formées par abaissement de la température et augmentation de la pression. L'idée de ce concept repose sur la bonne sélectivité du processus et sur sa capacité de stockage des hydrates (160 volume des gaz par volume d'hydrate). Il nécessite cependant de trop fortes pressions, 143,6 bars à 284 K (Duc *et al.* 2007). Tout l'enjeu est aujourd'hui de trouver des additifs pour diminuer la pression d'équilibre et augmenter la température afin de rendre le processus plus économique que les autres procédés.

Le manuscrit est constitué de quatre grandes parties : 1) la revue bibliographique, où l'on présentera les hydrates et les additifs pour améliorer leur formation avec un focus sur les semiclathrates de gaz ; 2) une modélisation thermodynamique pour prédire la formation des semiclathrates de gaz, et estimer les coefficients d'activité pour une solution contenant des sels d'ammonium quaternaires ; 3) un chapitre dédié aux expériences thermodynamiques avec différents sels d'ammonium quaternaires, principalement réalisées avec du dioxyde de carbone ; 4) une section finale où nous utilisons nos résultats pour dimensionner un pilote de captage de CO<sub>2</sub> à partir d'une solution de bromure de tétrabutylammonium dans une colonne à bulles. Nous terminons le manuscrit par une conclusion et des perspectives.



# 1 Revue bibliographique

## 1.1 Les hydrates de gaz :

### 1.1.1 Structure des hydrates

Les clathrates sont des composés non-stœchiométriques d'inclusion, constitués par deux espèces moléculaires, l'une enfermant physiquement l'autre dans une structure formant des cavités (Linga 2009 ; Manakov et Skiba 2007). Normalement, les clathrates sont classés en fonction du type de molécule hôte : clathrate hydrates, ou plus communément hydrates, si le réseau cristallin est constitué par des molécules d'eau, clathrates d'hydroquinone si le réseau est formé par les molécules d'hydroquinones, semi clathrate hydrates lorsque le réseau est formé d'eau et d'une autre molécule. Certains clathrates ont également été appelés par le nom de leur découvreur (clathrates de Shaeffer). Bien que les zéolites répondent entièrement à cette condition, ils ne sont pas considérés comme étant des clathrates dans la littérature moderne (Manakov et Skiba 2007).

Dans la nomenclature de clathrate, le terme « invité » est employé afin d'identifier la molécule emprisonnée à l'intérieur du réseau cristallin, et le terme « hôte » se rapporte à la substance qui forme la structure cristalline. Les clathrates ne peuvent pas se former en l'absence d'une molécule « invitée » de la taille appropriée. Quand il y a seulement un type de molécule « invitée », les structures sont dites simples, par opposition aux hydrates mixtes qui intègrent plusieurs molécules différentes (Sloan et Koh 2007). Bien que des molécules invitées soient physiquement emprisonnées dans les cavités, il n'existe aucune liaison chimique avec les molécules du réseau. La structure entière est stabilisée par les forces de van der Waals entre les hôtes et les substances invitées (Kang *et al.* 2001 ; Sloan et Koh 2007).

Quand la molécule invitée est un gaz, les hydrates sont appelés des hydrates de gaz. Leur structure est bien connue. Il y a un autre type d'hydrate, appelé semiclathrate hydrate qui s'adapte à des molécules invitées plus grandes que des molécules de gaz, ayant pour résultat la création de plus grandes cavités dues à la rupture de certains de leurs bords. C'est le cas des clathrate hydrates formés à partir des peralkyloniums, tels que les ammoniums quaternaires  $X_4NA$ , ( $X = CH_3, C_4H_9$ ), ( $A = Cl, Br, F$  et  $OH$ ). Dans cette structure, les anions ainsi que les molécules d'eau (sous-système hôte) forment le réseau de clathrate (inclusion hydrophile), alors que des cations (sous-système invité) sont situés dans les cavités formées (inclusion hydrophobe). La stabilité thermodynamique de ces composés dépend de deux facteurs : 1) la complémentarité spatiale des sous-systèmes hôte et invité, impliquant une géométrie favorable

pour l'arrangement de la pièce hydrophobe d'invité dans les vides de la structure; 2) l'interaction hydrophile de l'anion avec des molécules d'eau (Aladko *et al.* 2003a).

Quand la molécule « invitée » est un gaz, et le réseau hôte uniquement formé par des molécules d'eau, les clathrates hydrates sont communément appelés des hydrates de gaz. Leur structure est bien connue. Il y a trois types de structures : structure I (dite sI), structure II (dite sII), et, la structure H, (dite sH- mais également référé comme sIII dans la littérature).

Tableau 1.1 – Géométrie des cavités des hydrates de gaz (Sloan et Koh 2007).

Cavité	I		II		H (III)		
	Petite	Grand	Petite	Grand	Petite	Moyenne	Grand
Type de cavité	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
Nombre of cavités par unité	2	6	16	8	3	2	1
Nombre de molécules d'eau par unité	46		136		34		
Rayon moyen de la cavité, Å	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
Nombre de coordination	20	24	20	28	20	20	36
Type du Réseau Cristallin	Cubique		Cubique		Hexagonal		

Les principales caractéristiques de chaque structure sont montrées dans le tableau 1.1, alors que leurs géométries sont représentées sur la figure 1.1 (Sloan et Koh 2007).

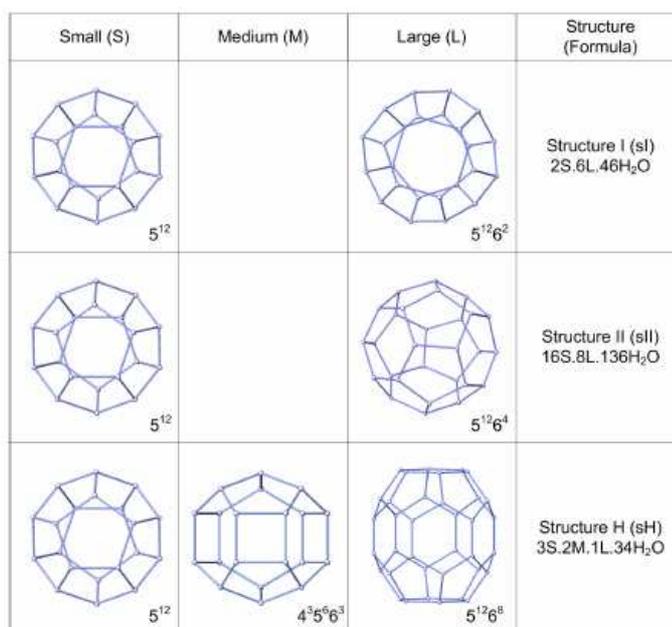


Figure 1.1 – Structures des cavités des hydrates de gaz (Linga 2009).

Structure sI : elle est construite à partir de 2 petites cavités et de 6 plus grandes. Les petites cavités ont un arrangement de 12 faces pentagonales– (désignée par  $5^{12}$ ). La cavité est donc un dodécaèdre pentagonal. Les grandes cavités sont formées par 14 faces qui se décomposent en 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales (désignée par  $5^{12}6^2$ ). Le réseau de cette structure contient 46 molécules d'eau et une structure cubique avec une arête de 12 Å (Sloan et Koh 2007). Dans cette structure, les cavités  $5^{12}$  sont reliées par leurs sommets.

Structure sII : il y a 16 petites cavités du même type que dans la structure sI (type  $5^{12}$ ) et 8 grandes cavités. La grande cavité est un hexadécaèdre de type  $5^{12}6^4$ . Le réseau de cette structure contient 136 molécules d'eau et une structure cubique d'arête 17.3 Å (Sloan et Koh 2007). Dans cette structure, les petites cavités sont liées par leurs faces.

Structure sH : Il s'agit d'une structure rarement rencontrée car elle nécessite la présence de grosse molécule pour stabiliser sa plus grosse des cavités, du type  $5^{12}6^8$ . La structure possède aussi, comme les deux précédente une cavité de petite taille ( $5^{12}$ ), mais également une cavité de taille intermédiaire ( $4^35^66^3$ ). La structure cristalline est hexagonale avec les paramètres  $a=12.26$  Å et  $c=10.17$  Å. Elle est composée par 34 molécules d'eau (Sloan et Koh 2007).

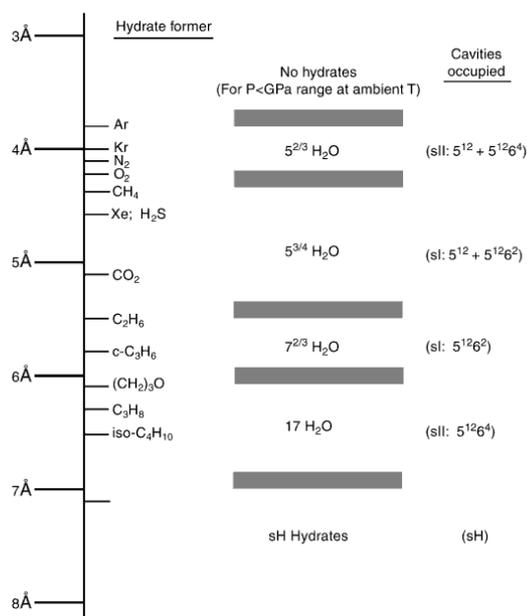


Figure 1.2 – Structure d'hydrate de gaz en fonction du diamètre de la molécule de gaz (Sloan et Koh 2007).

Parmi toutes ces structures, la structure d'hydrate de gaz qui se forme dépend de la géométrie spatiale de la molécule, ou des molécules de gaz emprisonnée(s). La structure la plus stable dépend de considérations géométriques, que l'on peut ramener à un rapport entre la taille de la molécule piégée supposée sphérique, et la taille de la cavité. Dans le cas des hydrates simples, donc formés à partir d'un seul gaz, la structure la plus stable sera forcément de type sI ou sII.

Pour former une structure sH il faut aussi une autre molécule de taille plus grosse pour stabiliser la grande cavité. La figure I.2 montre les structures stables en fonction des gaz piégés.

## 1.1.2 Quelques propriétés des hydrates

Une propriété importante est le nombre d'hydratation. Cette valeur décrit le rapport entre les molécules d'eau et les molécules « invitées » (Thiam 2008). La connaissance de cette propriété fournit directement l'information qui correspond à une structure exacte.

$$\text{nombre d'hydratation} = \frac{\text{nombre des molécules d'eau}}{\text{nombre des molécules de gaz}} \quad \text{Équation 1.1}$$

Si toutes les cavités étaient parfaitement occupées, ce nombre d'hydratation correspondrait au rapport entre le nombre de molécules d'eau, et le nombre de cavités. Cependant, l'expérience montre que les cavités sont partiellement occupées, et que l'on doit définir un taux d'occupation, sur lequel nous reviendrons plus précisément dans la section consacrée à la thermodynamique. Le nombre d'hydratation réel est donné par :

$$\text{nombre d'hydratation} = \frac{\text{nombre des molécules d'eau par cellule unitaire}}{\sum_{j=1}^{C_T} \sum_{i=1}^{N_T} v_i \theta_j^i} \quad \text{Équation 1.2}$$

où  $v_i$  est le nombre de cavités du type  $i$  par molécule d'eau ;  $\theta_j^i$  est le taux d'occupation des cavités  $i$  par chaque gaz  $j$ .  $C_T$  est le nombre d'espèces de gaz présentes.  $N_T$  est le nombre de cavités différentes dans le réseau élémentaire. Le taux d'occupation est fonction des conditions thermodynamiques (pression et température), et des propriétés physiques spécifiques à la molécule de gaz, telle que sa taille, sa forme, ou son mode d'interaction avec les molécules hôtes. Si on connaît le nombre d'hydratation et la structure formée, on peut ensuite déterminer d'autres grandeurs physiques telles que le volume molaire ou la masse volumique.

Le volume molaire peut être défini en termes du nombre de moles de molécules d'eau dans l'hydrate ou de moles de molécules invitées emprisonnées. S'il est calculé en se basant sur le nombre de moles d'eau, le volume molaire est déterminé quand le nombre de molécules d'eau dans l'hydrate est connu. Le volume molaire de l'hydrate par mole de gaz emprisonné est (Thiam 2008) :

$$\bar{V}^{H \text{ invité}} = \bar{V}^{H \text{ eau}} \times (\text{nombre d'hydratation}) \quad \text{Équation 1.3}$$

où  $\bar{V}^{H \text{ invité}}$  est le volume molaire de l'hydrate par quantité d'invité en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\bar{V}^{H \text{ eau}}$  se réfère au rapport d'hydrate par quantité de l'eau, aussi en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Une propriété importante d'un hydrate est sa masse volumique. Comme le volume molaire, la masse volumique dépend du taux d'occupation des cavités. En conséquence, il est possible d'obtenir une valeur idéale correspondant à une occupation totale des cavités par les molécules de gaz et d'un vrai volume molaire. L'expression pour la densité d'hydrate est (Thiam 2008) :

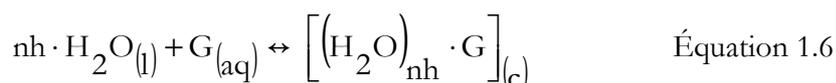
$$\rho_H = \frac{N_{Eau} \times \left( MM_{Eau} + \frac{MM_G}{\text{nombre d'hydratation}} \right)}{N_a \times V_{cavité}} \quad \text{Équation 1.4}$$

où  $V_{cavité}$  est le volume de la maille élémentaire c'est-à-dire une cavité occupée par une molécule;  $N_{Eau}$  est le nombre de molécules d'eau dans la maille élémentaire ;  $MM_{Eau}$  est la masse moléculaire de l'eau ;  $MM_G$  est la masse moléculaire du gaz piégé ; et,  $N_a$  qui est le nombre d'Avogadro –  $6.02 \times 10^{23}$  molecules.mol<sup>-1</sup>.

$$MM_{invité} = \sum_j x_j MM_j = \sum_j MM_j \frac{\sum_i v_i \theta_i^j}{\sum_i \sum_k v_i \theta_i^k} \quad \text{Équation 1.5}$$

où  $MM_j$  est la masse moléculaire pour l'invité  $j$  comme défini dans l'équation 1.5 où :  $v_i$  est le nombre de cavités du type  $i$  ;  $\theta_i^j$  est le taux d'occupation de la cavités de type  $i$  par molécule de type  $j$  de gaz. Ainsi la masse volumique vraie est inférieure à la masse volumique idéale, en rapport du taux d'occupation qui est inférieur à 1.

L'enthalpie de la formation/dissociation est la chaleur échangée pendant la formation ou la dissociation des hydrates et ça correspond à une cristallisation pour la formation des hydrates et à une fusion quand les hydrates se dissocient.



où  $nh$  est le nombre d'hydratation,  $G$  est le nombre de moles de gaz piégé dans l'hydrate et « l », « aq » et « c » correspondent respectivement à l'eau dans l'état liquide, le gaz dissolue dans l'eau et l'hydrate dans l'état cristallin.

L'enthalpie de la cristallisation peut être obtenue par détermination calorimétrique directe ou indirecte en utilisant l'équation de Clapeyron ou de Clausius-Clapeyron et des données d'équilibre (W. Lin *et al.*, 2008). La relation de Clapeyron (équation 1.7) est directement obtenue à partir des valeurs expérimentales de pression et de la température à l'équilibre de dissociation. Par conséquent, l'enthalpie calculée est par mole de gaz. Puisque la mesure calorimétrique directe est indiquée par masse d'hydrate, pour comparer les résultats il est nécessaire de diviser la dernière valeur par le nombre d'hydratation ( $nh$ ).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{Équation 1.7}$$

$$\Delta H = a_{diss} + b_{diss} T \quad \text{Équation 1.8}$$

Bonnefoy (2005) a déterminé expérimentalement les coefficients de l'équation 1.8 qui permettent le calcul de l'enthalpie de dissociation des hydrates. Cette enthalpie a une valeur symétrique de l'enthalpie de formation et elle est déterminé avec plus de précision que celle-ci et ainsi l'enthalpie de dissociation est obtenue directement à la place de l'enthalpie de formation. Bonnefoy a considéré que l'hydrate se dissocie en eau liquide et gaz libre (phase gazeuse). Par conséquent, cette enthalpie est différente de la dissociation en eau liquide et gaz dissous, dû à la chaleur de solubilisation du gaz. Il y a une dépendance claire de la température, et l'enthalpie diminue avec l'augmentation de la température due à un hydrate moins stable. Le tableau 1.2 contient les coefficients obtenus par Bonnefoy (2005).

Tableau 1.2 – Enthalpie de dissociation des hydrates (Bonnefoy 2005).

Gaz	$a_{diss}$ [J/gaz mole]	$b_{diss}$ [J/K/gaz mole]	Gamme de Température [°C]
CO <sub>2</sub>	24100	-53.92	-25 < T < 0
	63130	-62.7	0 < T < 25
N <sub>2</sub>	196000	-37.62	-25 < T < 0
	46880	76.91	0 < T < 11
CH <sub>4</sub>	13590	-50.16	-25 < T < 0
	51860	-16.75	0 < T < 25

Les propriétés discutées précédemment dépendent de la structure de l'hydrate formé. Ainsi il est important que connaitre les diagrammes de phase pour avoir une idée où les différentes structures peuvent se former

### 1.1.3 Diagrammes de phase des hydrates

Les diagrammes de phases permettent de définir les zones de stabilité des hydrates de gaz et les phases existantes dans le système. La figure 1.3 montre le diagramme de phase du mélange binaire eau – CO<sub>2</sub>.

Le diagramme de phase de la figure 1.3 a deux points quadruples Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub>, où quatre phases différentes coexistent. Le point quadruple inférieur (Q<sub>2</sub>) correspond au cas où la glace, l'eau liquide, le gaz, et hydrate coexistent. Ce point quadruple est présent dans tous les diagrammes de phase d'hydrate. L'autre point quadruple (Q<sub>1</sub>) est quand le gaz est liquéfié, où deux phases

liquides différentes coexistent, une avec de l'eau et une autre avec du CO<sub>2</sub>. Ce point quadruple se produit seulement quand le gaz se condense à une valeur de pression et de température compatible avec la gamme de pression et de température où l'hydrate est également stable. Pour aller plus loin dans la compréhension des diagrammes d'équilibres, le lecteur pourra se référer au travail de synthèse remarquable effectué par Miranda Mariëlle Mooijer – van dan Heuvel dans son travail de thèse (Mooijer - van dan Heuvel 2004)

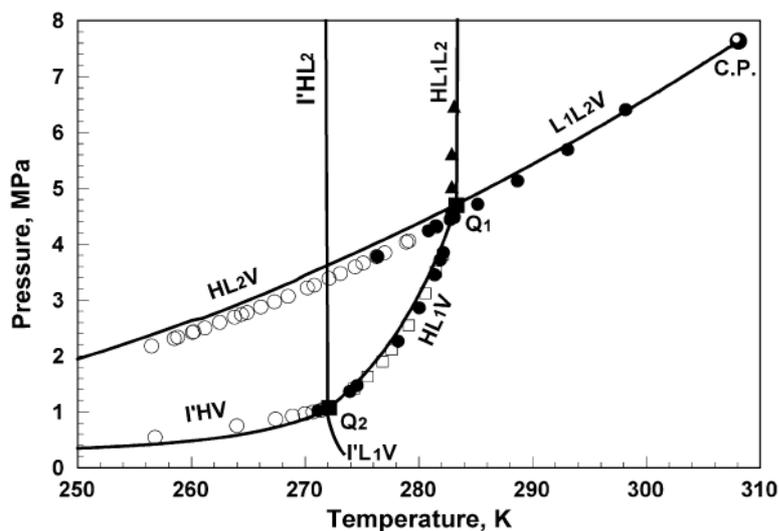


Figure 1.3 – Diagramme de phase des équilibres de triple-point (triphasés) des mélanges binaires de dioxyde de carbone – eau dans la projection de température-pression ; H : hydrate ; L<sub>1</sub> : liquide riche en dioxyde de carbone ; L<sub>2</sub> : liquide riche en eau; V : vapeur ; I : glace pure coexistant avec des hydrates ; Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub> : points quadruples supérieurs et inférieurs ; C.P. : point critique de vapeur-liquide, (Yokozeki 2004).

Les clathrates hydrates de peralkylooniums, et plus particulièrement des ammoniums quaternaires sont d'une nature différente. Leur diagramme de phase est présenté dans la section suivante.

## 1.2 Les semiclathrates

### 1.2.1 Structure

Une autre classe des clathrates, appelée les semiclathrates, peut être formée en présence des électrolytes, tels que des sels d'ammonium quaternaires, ou des sels de phosphonium quaternaires. On parlera alors de semi clathrates de peralkylooniums. Ses sels forment, en

présence d'eau, et en l'absence de gaz, un cristal de semiclathrates hydrate, même à la pression atmosphérique (McMullan et Jeffrey 1959). Contrairement aux clathrates hydrates de gaz dans lesquels la structure hôte est entièrement constituée de molécules d'eau, le cation du sel de peralkylonium participe aussi à la structure en remplaçant une ou plusieurs molécules d'eau. L'anion vient aussi se loger dans la structure hôte. La stabilisation de la structure est assurée par les groupements alkyls liés au cation qui vient occuper l'intérieur des cavités (Dyadin et Udachin 1984).

Par exemple dans le cas de l'hydrate de bromure de tétra-*n*-butylammonium (TBAB), l'atome d'azote chargé positivement et entouré par quatre groupements butyles remplace une molécule d'eau particulière localisée à l'intersection de quatre cavités, permettant ainsi aux quatre groupements alkyls d'occuper ces quatre cavités environnantes (figure 1.4). Par conséquent le nombre d'hydratation changera par rapport aux hydrates de gaz parce que nous aurons moins de molécules d'eau dans une structure similaire à cause du remplacement par le cation du semiclathrate, mais aussi par le remplacement de molécules d'eau par l'anion. Dyadin et Udachin (1987) ont proposé une équation simple pour quantifier ce changement :

$$h = \frac{[B - (CZ + nZ)]}{Z} \quad \text{Équation 1.9}$$

où B est le nombre de molécules d'eau dans le réseau, C est la charge de l'anion, n est le nombre de molécules d'eau déplacée par l'anion et Z est le nombre de molécules de sel dans la maille cristallographique élémentaire (Dyadin *et al.* 1995). La stabilité thermodynamique de ces composés dépend de deux facteurs : 1 : la compatibilité spatiale des sous-systèmes hôte et invité, qui correspond à une géométrie favorable de l'arrangement de la partie hydrophobe de la molécule invité dans les cavités du réseau; et 2 : l'interaction hydrophile de l'anion avec des molécules d'eau (Aladko *et al.* 2003a).

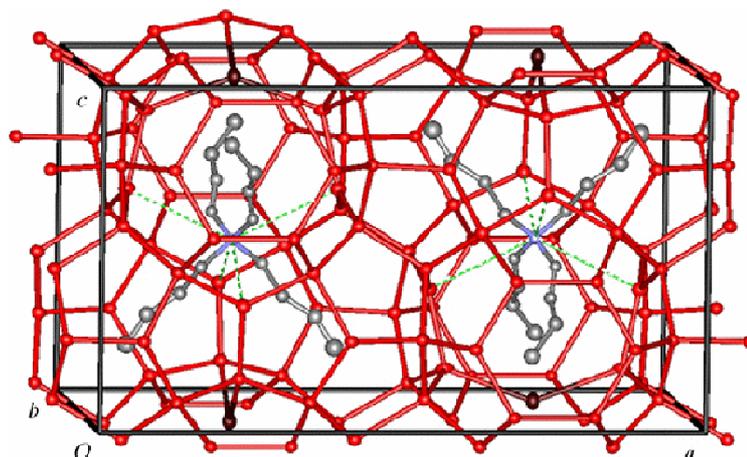


Figure 1.4 – Structure du type B des hydrates purs de TBAB (Shimada *et al.* 2005).

Les hydrates de gaz peuvent contenir deux ou plusieurs molécules invitées différentes et les semiclathrates aussi. Nous pouvons nous référer ici au cas du TBAB dont la structure permet la capture de petites molécules de gaz, comme on peut le voir sur la figure 1.4 (Shimada *et al.* 2005). La figure montre un hydrate mixte de TBAB, eau et gaz où les molécules de gaz (sphères vertes) occupent les cavités vides de l'hydrate pure de TBAB où le réseau est constitué par des molécules d'eau présentées dans les deux figures par les petites sphères rouges reliées entre elles ; les atomes en noir dans le réseau sont Br<sup>-</sup> et la molécule argentée est le cation (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> avec de l'azote en pourpre.

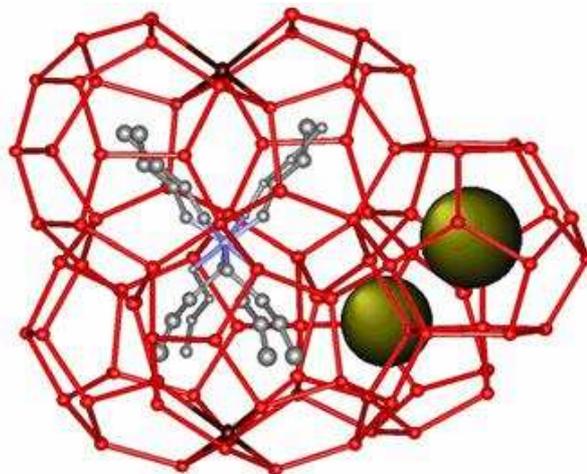


Figure 1.5 – Structure possible pour le hydrate mixte de TBAB – gaz (Shimada *et al.* 2005).

Davidson (1973) avait suggéré que les cristaux de semiclathrates ne pouvaient pas emprisonner de molécules de gaz. Cependant, Shimada *et al.* (2003, 2005) ont formulé une hypothèse inverse. Ils ont supposé que les semiclathrates de TBAB peuvent capter des petites molécules. En fait, en se basant sur une analyse structurale du semiclathrate pur de TBAB de formule (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>·38H<sub>2</sub>O, ils ont supposé que la structure pouvait encapsuler le gaz dans les cavités libres (Figure 1.5, Shimada *et al.* 2005). Duc *et al.* (2007) ont confirmé expérimentalement que ces semiclathrates peuvent encapsuler environ 40 m<sup>3</sup> de gaz par mètre cube d'hydrate (volume aux conditions standards de pression et température – STP).

Depuis cette période, une quantité importante de résultats expérimentaux a été produite qui fait preuve de l'enclathration du gaz dans la structure des semiclathrates de TBAB. La question qui reste est toujours de savoir quelle structure a été formée. En fait, face à la variété de possibilités et hormis le travail de Shimada *et al.* (2005) qui a identifié clairement une structure, nous n'avons pas de preuve de la structure cristallographique formée, et nous restons confrontés à la variété des possibilités.

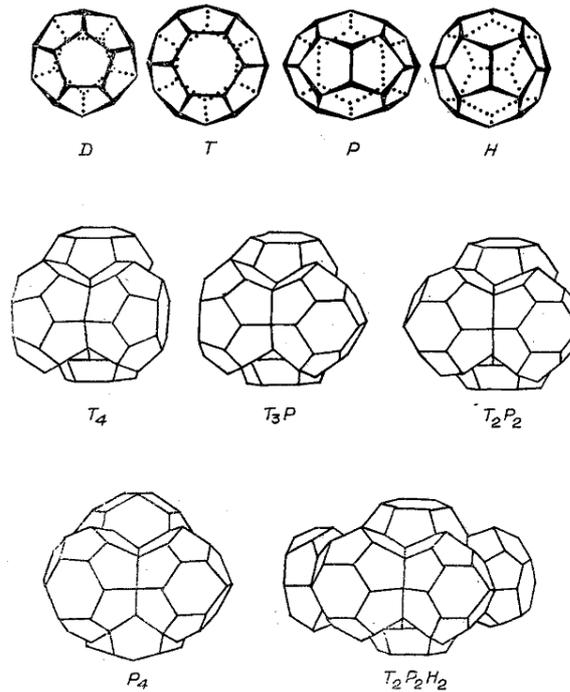


Figure 1.6 – Cavités basiques des structures des hydrates. 12-èdre (D), 14-èdre(T), 15-èdre (P) et 16-èdre(H) sont des cavités simples, les restantes sont des cavités multi section, ou combinées (Dyadin et Udachin 1987).

La structure de la glace normale Ih a une maille hexagonale ; ses cavités sont trop petites et ne peuvent capturer seulement que de très petites espèces comme l'hélium et l'hydrogène (Namiot et Bukhgalter 1965). De part le caractère tétraédral de l'oxygène, et la flexibilité des liaisons hydrogène, en longueur et en angle, la molécule d'eau est capable de former plusieurs structures similaires en terme énergétique, où des cavités de tailles considérables peuvent exister. La littérature (Jeffrey et McMullan 1967, Jeffrey 1984, King 1972, Allen 1964, Tabushi *et al.* 1981) montre que les cavités de type polyèdres sont les plus stables. Parmi elles, celles qui ont la plus faible énergie de formation sont les dodécaèdres pentagonaux ( $5^{12}$  ou 12-èdre) ainsi que les 14-, 15- et 16-èdre polyèdre (figure 1.6 et tableau 1.3) où il y a deux, trois et quatre hexagones en addition aux douze faces pentagonales. Dans la figure 1.6 les sommets des polyèdres sont le centre des atomes d'oxygène des molécules de l'eau ou, plus rarement, des atomes des groupes polaires de molécules ou anions, et les arêtes sont les liaisons hydrogène. Par exemple, pour une cavité de type 14-èdre, on observe 24 sommets qui correspondent à 24 oxygènes des molécules d'eau ; 36 arêtes qui sont 36 liaisons d'hydrogène O-H...O. Dans le cas des semiclathrates de peralkylonium il y a un petit nombre des liaisons O-H...A, où A est l'anion. Le 14-èdre et le 15-èdre peuvent être considérées comme des sphéroïdes, c'est-à-dire que leur cavité n'est pas une sphère mais plutôt une ellipsoïde qui correspond à l'existence de 2 diamètres. Dans la cavité du type 14, il y a 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales ; les

diamètres de la cavité sont de 5,3 et 6,4 Å. Dans le dodécaèdre pentagonal l'angle entre les liaisons d'hydrogène est de 108°, valeur la plus proche de la valeur de l'angle de liaison naturel de la molécule d'eau de 104,5°. Par conséquent le dodécaèdre pentagonal est le polyèdre le mieux adapté à la configuration géométrique des molécules d'eau. Par contre, le dodécaèdre pentagonal n'est pas capable de remplir tout l'espace et il est forcé de se combiner avec d'autres types de cavités, qui correspondent nécessairement à des cavités plus grandes et qui ont une énergie de formation plus élevée. Les grandes cavités ne sont pas régulières, leurs arêtes ont des longueurs différentes, les angles sont décalés ou les faces ne sont pas planes. Entre toutes les cavités, le 15-èdre est le moins stable (King 1972, Allen 1964, Tabushi *et al.* 1961).

Les molécules de la taille de l'argon (Davidson *et al.* 1984) jusqu'à la taille du tétrachlorure de carbone (Jeffrey 1984, Ripmeester et Davidson 1977) ou du dioxane (Gough *et al.* 1975, Zelenin *et al.* 1984) peuvent être enclathrées dans ces cavités avec un diamètre libre de 5-7Å. Pour les structures des hydrates des sels des peralkylonium et oxydes de tétralkylphosphines (où le groupe alkyl est n-butyle et l'isoamyle), la partie hydrophobique des molécules est située dans des cavités complexes, qui correspondent à la combinaison de grandes cavités décrites précédemment (Dyadin et Udachin 1987).

Tableau 1.3 – Types des cavités polyèdres trouvées dans les mailles des hydrates (Jeffrey et McMullan 1967, Jeffrey 1984, Alekseev *et al.* 1982).

	Cavités	Nombre de sommets	Nombre d'arêtes	Nombre de faces	Diamètre libre des cavités, Å	Volume du solide, Å <sup>3</sup>
Simples	12-èdre (D)	20	30	12(5 <sup>12</sup> )	5,2	168
	14-èdre (T)	24	36	14(5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> )	5,3	230
					6,4	
	15-èdre (P)	26	39	15(5 <sup>12</sup> 6 <sup>3</sup> )	6,1	260
					7,0	
16-èdre (H)	28	42	16(5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> )	6,6	290	
Complexes	14-èdre <sub>4</sub>	70	112	44(5 <sup>40</sup> 6 <sup>4</sup> )		920
	14-èdre <sub>3</sub> 15-èdre	72	115	45(5 <sup>40</sup> 6 <sup>5</sup> )		950
	14-èdre <sub>2</sub> 15-èdre <sub>2</sub>	74	118	46(5 <sup>40</sup> 6 <sup>6</sup> )		980
	15-èdre <sub>4</sub>	78	124	48(5 <sup>40</sup> 6 <sup>8</sup> )		1040
	14-èdre <sub>2</sub> 15-èdre <sub>2</sub> 16-èdre <sub>2</sub>	106	170	66(5 <sup>56</sup> 6 <sup>10</sup> )		1560

On observe l'existence d'un grand nombre de semiclathrates dus à la possibilité d'avoir différents cations et anions. Les tableaux 1.4 et 1.5 montrent respectivement quelques exemples des anions et les cations que nous pouvons trouver dans la littérature.

Tableau 1.4 – Anions des semiclathrates (Dyadin and Udachin 1987, Dyadin *et al.* 1995)

Anion	Exemples
Halogènes	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>
Hydroxyde	OH <sup>-</sup>
Carboxylates	HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Carboxylates branchés	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , meta-ClC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Dicarboxylates linéaires	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Dicarboxylates branchés	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Dicarboxylates aromatiques	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Oxalates	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Oxydes	O <sup>2-</sup>
Phosphates	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Chromates	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Nitrates	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Bicarbonates	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Carbonates	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Chlorates	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Tungstates	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Il est même possible que quelques semiclathrates aient plus que les mêmes radicaux dans le cation en leur structure : fluorure de tributylméthylammonium – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NF. Il peut avoir aussi plusieurs combinaisons des ammoniums ou des phosphoniums quaternaires linaires et branchés dans le même semiclathrate comme pour le (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(iso-Am)<sub>2</sub>NCl.

Avec un tel éventail d'anions et de cations qui peuvent composer un semiclathrate, il n'est pas surprenant d'observer une variété importante de structures, comme nous pouvons le voir dans le tableau 1.6. Ces anions et cations auront différentes conséquences sur la structure du semiclathrate formé, en stabilisant ou en déstabilisant la structure hôte ou les cavités selon leur taille, leur placement géométrique et leur affinité pour les molécules d'eau.

Tableau 1.5 – Cations des semiclathrates (Dyadin and Udachin 1987, Dyadin *et al.* 1995)

Cation	Exemples
Ammoniums quaternaires linéaires	$(C_4H_9)_4N^+$ , $(C_3H_7)_4N^+$
Ammoniums quaternaires branchés	$(iso-Am)_4N^+$
Phosphonium quaternaires linéaires	$(C_4H_9)_4P^+$
Phosphoniums quaternaires branchés	$(iso-Am)_4P^+$
Phosphines linéaires	$(C_4H_9)_3P^+$
Ammoniums ternaires linéaires	$(C_4H_9)_3N^+$
Sulfoniums ternaires linéaires	$(C_4H_9)_3S^+$
Arsines linéaires	$(C_4H_9)_3As^+$ ,

Remarquons également que les structures cristallines de semiclathrates de gaz trouvées dans la littérature sont idéalisées par rapport à notre connaissance des clathrates hydrates de gaz, de façon à ce que la molécule invitée soit connectée à la maille cristalline seulement par des forces de van der Waals. On considère ainsi que les molécules d'eau se situent dans les positions des molécules invitées sur les points du réseau cristallin. Par exemple, pour les semiclathrates qui ont des anions présents dans la maille leur structure est décrite comme si les anions été remplacés par des molécules de l'eau (Jeffrey et McMullan 1967, Jeffrey 1984, Alekseev *et al.* 1982).

Les six premières structures du tableau 1.6 contiennent les cavités dont nous venons de parler, avec des faces pentagonales et hexagonales. Les autres structures ont des cavités avec des faces plus contraintes, carrés, heptagones, etc.

Le premier groupe est construit à partir de structures bien connues. Les hydrates CS-I et CS-II (Davidson 1973, Ripmeester et Davidson 1977) sont des structures construites sur la base des structures sI et sII des clathrates hydrates. Les structures TS-I et TS-II sont construites à partir d'une structure hexagonale comparable à la structure de la glace. Leur stœchiométrie est ainsi bien déterminée.

La stabilisation des hydrates appartenant au deuxième groupe a besoin d'interactions plus fortes entre la molécule invitée et la molécule hôte afin de pouvoir se stabiliser. C'est le cas des systèmes avec des amines de petite masse moléculaire et aussi les sels de peralkylonium de petite masse moléculaire. La description de ces structures du deuxième groupe en termes d'un

polyèdre idéalisé avec des faces communes devient plus compliqué, et ces molécules idéalisées plus éloignées de la réalité (Jeffrey 1984, Dyadin et Udachin 1987).

Tableau 1.6 – Structures cristallins des hydrates de gaz et des semiclathrates.

Type de cristal, groupe spatiale et formule de la cellule unité	Paramètres de la cellule unité (Å) et densité de la structure vide (g/cm <sup>2</sup> )	Exemples des hydrates	Stoichiometry de la structure (Nombre d'hydratation)	Références
Cubique I (CS-I) Pm3n 6T·2D·46H <sub>2</sub> O	a = 12 ρ = 0,796	H <sub>2</sub> S·6H <sub>2</sub> O	5·3/4	Davidson 1973
		cyclo C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ·7,8H <sub>2</sub> O	7·2/3	Davidson 1973
		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> SF·20H <sub>2</sub> O	20	Jeffrey et McMullan 1962
		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF·28,6H <sub>2</sub> O	28·2/3	Dyadin <i>et al.</i> 1976
		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> ·31,6H <sub>2</sub> O	31·1/2	Aladko, <i>et al.</i> 1982 ; Dyadin <i>et al.</i> 1981
Cubique II (CS-II) Fd3m 8H·16D·136H <sub>2</sub> O	a = 17,1 ρ = 0,812	SF <sub>6</sub> ·17H <sub>2</sub> O	17	Davidson 1973
		Ar·6H <sub>2</sub> O	5·2/3	Davidson <i>et al.</i> 1984
		Kr·6H <sub>2</sub> O	5·2/3	Davidson <i>et al.</i> 1984
Hexagonal I (HS-I) P6/mm 2P·2T·3D·40H <sub>2</sub> O	a = 12,4 c = 12,5 ρ = 0,719	Br <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10	Harris 1932 ; Dyadin et Aladko 1981
		BrCl·10H <sub>2</sub> O	37	Bornemann 1877 ; Glew et Hames 1969
		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO·36,8H <sub>2</sub> O		Dyadin <i>et al.</i> 1984 ; Gaponenko <i>et al.</i> 1983
		iso-Am <sub>4</sub> NF·38H <sub>2</sub> O	38	McMullan et Jeffrey 1959 ; Feil et Jeffrey 1961
		iso-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NF·38H <sub>2</sub> O		Beurskens <i>et al.</i> 1963

Hexagonal II (HS-II)	a = 12,1			McMullan <i>et al.</i> 1970
P6 <sub>3</sub> /mmc	c = 19,7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	17	
4H·8D·68H <sub>2</sub> O	ρ = 0,812			
		Br <sub>2</sub> ·8,6H <sub>2</sub> O	8,6	Harris 1932 ; Allen et Jeffrey 1963
Tétragonal I (TS-I)	a = 23,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O·8,6H <sub>2</sub> O		Miller <i>et al.</i> 1973
P4 <sub>2</sub> /mnm	c = 12,3			McMullan et Jeffrey 1959 ;
4P·16T·10D·172H <sub>2</sub> O	ρ = 0,782			Dyadin <i>et al.</i> 1976 ;
		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF·32,8H <sub>2</sub> O	32,8	McMullan <i>et al.</i> 1963
Orthorhombique (RS)	a = 23,5	Br <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		Dyadin et Aladko 1977
Pbam	b = 19,9	Cl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	12·1/3	Maumené 1883
4H·4P·4T·14D·148H <sub>2</sub> O	c = 12,1			Alekseev <i>et al.</i> 1982
	ρ = 0,782	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> PO·34,5H <sub>2</sub> O		
Tétragonal II (TS-II)	a = 15,4	iso-Am <sub>4</sub> PBr·32H <sub>2</sub> O		Solodovnikov et Polyasnkaya 1979
I4/mcm	c = 12,0			Solodovnikov 1982
8P·4(4 <sup>25</sup> )·68H <sub>2</sub> O	ρ = 0,709			
Cubique				
$\overline{I43d}$	a = 18,81	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub> ·		McMullan <i>et al.</i> 1967
16(4 <sup>35</sup> 6 <sup>273</sup> )·12(4 <sup>454</sup> )·	ρ = 0,701	·9,75H <sub>2</sub> O		
·156H <sub>2</sub> O				
Cubique		HPF <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O		Bode et Teufer 1955
Im3m	a = 7,678			McMullan <i>et al.</i> 1966
2(4 <sup>68</sup> )·12H <sub>2</sub> O	ρ = 0,793	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH·5H <sub>2</sub> O		

Structure Cubique I (CS-I) et Superstructure (SCS-I) : Sur la figure 1.7, les cavités 14-èdre sont alignées dans le sens vertical par rapport au cube et sont reliées ensemble par des cavités 12-èdre. L'arrangement des dodécaèdres dans la cellule cubique est pseudo corps centré. Le dodécaèdre central (12-èdre ou 5<sup>12</sup>) est décalé de 90° degrés par rapport aux dodécaèdres positionnés dans les sommets. La figure 1.7 montre la cellule unitée de la CS-I et on peut observer que la distance entre les hexagones dans la cavité 14-èdre correspond à  $a/2$ . Normalement quand la molécule invitée est le cation tetrabutylammonium (TBA) les hydrates

crystallisent dans une cellule cubique avec un paramètre de  $\sim 24\text{\AA}$ , qui correspond à la superstructure CS-I (SCS-I) avec le paramètre doublé, donc  $\sim 48\text{\AA}$  (Dyadin et Udachin 1987).

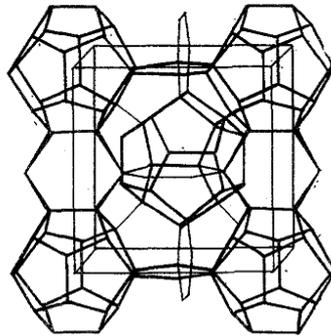


Figure 1.7 – Structure cristalline Cubique I (Dyadin et Udachin 1987).

Structure Cubique II (CS-II) : ce type de structure est formé par des 12-èdre avec des petites distorsions qui ensemble forment des plans avec une symétrie hexagonale (Figure 1.8). La figure 1.8 montre un 12-èdre comme ceci par des arêtes tirées et les arêtes continues montrent la maille hexagonale. La cellule cubique de cette structure représente une structure de diamant avec des faces centrées, où les centres des cavités 16-èdre prennent les places des atomes de carbone. Les hydrates de SC-II sont seulement trouvés parmi les hydrates de gaz et n'étaient pas encore vus dans les semiclathrates des sels de peralkylonium. Ceci est dû au fait que l'arrangement des centres des cavités simples dans les possibles cavités combinées 12-èdre<sub>2</sub>16-èdre<sub>2</sub> et 12-èdre<sub>3</sub>16-èdre est déjà largement différent de l'arrangement tétragonal (Jeffrey 1984, Dyadin et Udachin 1987).

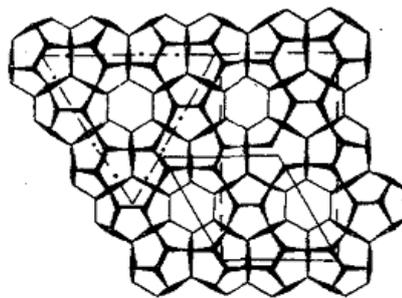


Figure 1.8 – Les étages du dodécaèdre pentagonal, à partir desquels les structures CS-II, HS et partialement HS-I se sont formés (Dyadin et Udachin 1987).

Structure Hexagonal I (HS-I) et sa Superstructure (SHS-I) : dans cette structure les étages hexagonaux du dodécaèdre pentagonal alternent avec les étages hexagonaux des cavités 15-èdre comme on peut le voir sur la figure 1.9. Cette structure a été obtenue par idéalisation de la maille du semiclathrate d'*i*-Am<sub>4</sub>NF·38H<sub>2</sub>O avec une symétrie rhombique inférieure. Les cellules hexagonales et orthorhombiques sont respectivement représentées dans la figure 1.8 par des

traits pleins et pointillés. La diminution en symétrie avec l'introduction du cation peut être expliquée par le fait que le paramètre  $c$  augmente trois fois avec la même géométrie hexagonal, comme dans l'hydrate de  $(C_4H_7)_4NC_3H_7CO_2 \cdot 36.8H_2O$ . Cette structure est la superstructure de HS-I, donc SHS-I, par analogie avec CS-I et SCS-I. Une réduction encore plus grande dans la symétrie, pour monoclinique, est observée dans l'hydrate  $i-Am_2(C_4H_7)_2NF \cdot 38H_2O$  (Dyadin et Udachin 1987).

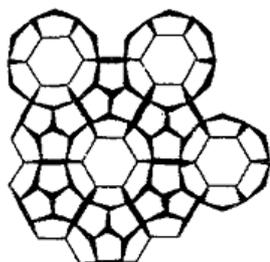


Figure 1.9 – Etage d'une cavité 15-èdre connecté par ses faces dans la structure HS-I (Dyadin et Udachin 1987).

Structure Hexagonal II (HS-II) : dans la structure hexagonal II les étages du dodécaèdre pentagonal (Figure 1.8) ont une séquence ABABAB..., en contraste avec CS-II où la séquence est ABCABC... La relation entre HS-II et CS-II est respectivement la même qu'entre la glace hexagonal et cubique. Dans cette structure il y a des cavités 16-èdre et 12-èdre dans les mêmes proportions. La stœchiométrie et la masse volumique des hydrates avec les mêmes molécules invitées doivent être similaires aux hydrates CS-II. Par contre, Dyadin et Udachin (Dyadin et Udachin 1987) affirment qu'il n'y a pas d'exemples de l'existence des hydrates HS-II dans les hydrates de gaz et dans les hydrates des sels de peralkylonium. La structure est obtenue par idéalisation de la structure de l'hydrate  $(CH_3)_2CHNH_2 \cdot 8H_2O$  (Dyadin et Udachin 1987).

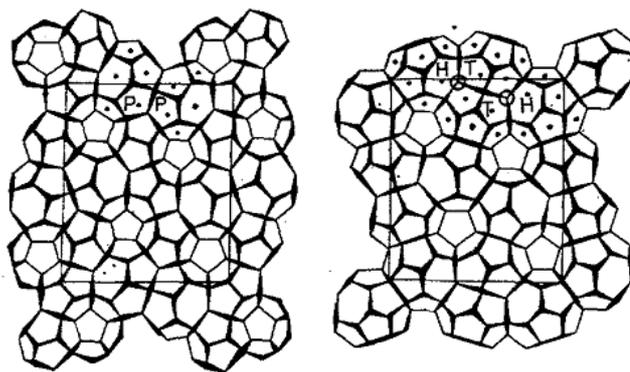


Figure 1.10 – Les étages connectés par ses faces forment une structure orthorhombique :  $Z=0$  pour l'image à gauche et  $Z = \frac{1}{2}$  pour la droite. Les lettres et les points montrent la cavité multisection 14-èdre<sup>2</sup>15-èdre<sup>2</sup>16-èdre<sup>2</sup> ( $T^2P^2H^2$ ), où sont les deux molécules  $(C_4H_7)_3PO$ , dont les atomes d'oxygène restent dans les endroits indiqués par des cercles (Dyadin et Udachin 1987).

Structure Orthorhombique (OrS) : la structure peut être aussi considérée comme une structure à deux étages. Un étage est montré dans la figure 1.10 qui est composé de cavités 12-èdre et 15-èdre par le ratio 5(12-èdre) :2(15-èdre). L'autre étage de la structure est composé de cavités 12-èdre, 15-èdre et 16-èdre connectés ensemble en paires par des hexagones. Dans une structure réelle,  $(C_4H_7)_3PO \cdot 34,5H_2O$ , il est possible de distinguer une cavité avec six sections : 14-èdre<sup>2</sup>15-èdre<sup>2</sup>16-èdre<sup>2</sup>. Elle peut être décrite par une cavité avec quatre sections 14-èdre<sup>2</sup>15-èdre<sup>2</sup> ( $T_2P_2$ ) comme dans la figure 1.6. Si on se base sur la stœchiométrie, Dyadin et Udachin (1987) affirment que les hydrates de chlorure, de bromure et peut être aussi de difluorochlorométhane peuvent être attribués à cette structure.

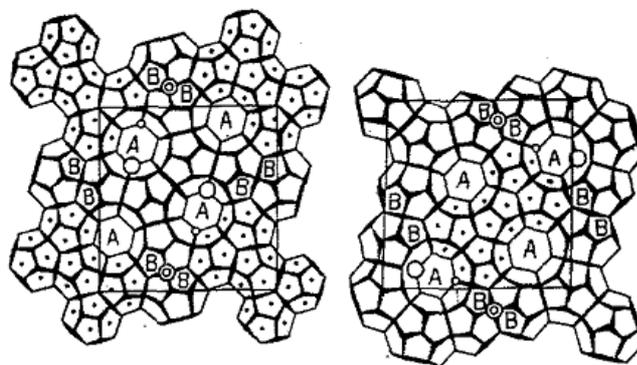


Figure 1.11 – Maille de la structure tétragonal :  $Z=0$  pour l'image de gauche et  $Z = \frac{1}{2}$  pour la droite. La figure montre l'arrangement de l'atome central du cation et de l'anion, respectivement les petits et les grands cercles. Les points présentent les figures caractéristiques du dodécaèdre complet lié par ses faces. (Jeffrey et McMullan 1967, Jeffrey 1984, McMullan *et al.* 1963, Dyadin et Udachin 1987).

Structure Tétragonal I (TS-I) : la structure tétragonal I est caractérisée par une maille de cinq dodécaèdres connectée par ses faces, comme on le voit sur la figure 1.11. Ces polyèdres sont localisés dans une cellule de pseudo corps centré. Dans la dernière colonne il est possible de distinguer les fragments de quatre cavités 14-èdre. Le sommet et la base des figures des cinq dodécaèdres sont séparés par des cavités 15-èdre couplées par des hexagones. Cette structure se trouve souvent dans les hydrates des sels de TBA (Dyadin et Udachin 1987). Les anions du type halogène sont localisés aux points de la maille. Ils remplacent une molécule de l'eau et forment des liaisons d'hydrogène avec les molécules voisines. Dans le cas de benzoate, valérate et butyrate la partie hydrophobique de l'anion a besoin d'une grande cavité et est localisée dans quatre cavités 14-èdre adjacentes (sans former une cavité 14-èdre avec quatre sections), pendant que le groupe carbonyle déplace deux molécules d'eau de la maille, pour former le sommet du polyèdre. Parmi les hydrates de gaz cette structure a été découverte pour le  $Br_2 \cdot 8,6H_2O$  et les hydrates de diméthyle éther, propane et difluorochlorométhane avec une stœchiométrie similaire peuvent aussi être attribués à celle-ci (Dyadin et Udachin 1987).

Structure Tétragonal II (TS-II) : La structure TS-II a été trouvée seulement pour le cas des hydrates d' $i\text{-Am}_4\text{PBr}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . Il consiste en des cavités 15-èdre qui sont forcées pour les hydrates de gaz et sa maille est montrée dans la figure 1.12. Les petites cavités (toujours forcées) dans cette structure représentent des décaèdres ( $4^25^8$ ). Dyadin et Udachin (1987) affirment qu'il semble improbable qu'il existe des hydrates de gaz qui cristallisent dans ce système.

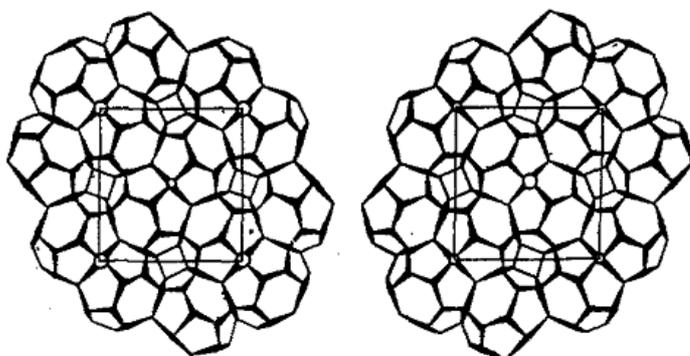


Figure 1.12 – Maille tétragonal II de la structure des hydrates de  $i\text{-Am}_4\text{PBr}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  :  $Z=0$  pour l'image à gauche et  $Z = \frac{1}{2}$  pour la droite. Les atomes centraux du cation et de l'anion sont respectivement montrés par les grands et petits cercles (Dyadin et Udachin 1987).

Structure cubiques sans dodécaèdre pentagonale : Les deux dernières structures montrées dans le tableau 1.5 sont des structures cubiques sans dodécaèdres pentagonales. La maille cubique possède un paramètre de  $a=7,8\text{Å}$  pour les hydrates de  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (pour ce dernier hydrate, la structure réelle est orthorhombique ; Cmc m McMullan *et al.* 1966). Les cavités sont d'un seul type, l'octaèdre cubique, qui occupe complètement la structure (Dyadin et Udachin 1987).

## 1.2.2 Propriétés physiques et thermodynamiques

Relativement au TBAB et aux hydrates analogues, le taux d'occupation des cavités par les radicaux alkyls est difficile à déterminer, parce qu'ils peuvent avoir des structures multiples, chacun avec un nombre d'hydratation différent. Rappelons que les nombres d'hydratation sont déterminés avec un bilan de matière dans la phase liquide et la phase d'hydrate (Aladko *et al.* 2003) et que l'on peut s'interroger sur la précision des mesures.

Dans le cas des hydrates des composés d'ammonium quaternaire, il est également possible d'obtenir le volume molaire de l'hydrate avec le nombre de moles des molécules invités. Cependant il est nécessaire de connaître la structure de l'hydrate a priori pour obtenir le volume molaire. La densité de l'hydrate de TBAB de type A (nombre d'hydratation 26) et de type B (nombre d'hydratation 38) sont respectivement de 1080 et 1070  $\text{kg}/\text{m}^3$  (Oyama *et al.* 2005).

Dans la zone de températures 10-24 °C et la fraction massique 0,2-0,4, la densité de la solution aqueuse de TBAB varie de 1021 à 1039 kg/m<sup>3</sup> (Darbouret *et al.* 2005, Yasuo *et al.* 2003, Belandria *et al.* 2009).

Oyama *et al.* (2005) ont rapportés des propriétés thermiques de semiclathrates de TBAB. Ils ont déterminé le diagramme de phase des semiclathrates à pression atmosphérique et mesuré la chaleur latente et les capacités calorifiques spécifiques ( $C_p$ ) : 193.18 J/g pour le type A et 199.59 J/g pour le type B. Lin *et al.* (2008) ont obtenu l'enthalpie de dissociation pour l'hydrate mixte de TBAB-CO<sub>2</sub> égal à 313.2 J/g avec une structure de 2.51CO<sub>2</sub>·1TBAB·38H<sub>2</sub>O.

Tableau 1.7 – Températures de dissociation des semiclathrates de TBAB en fonction de la fraction massique du sel (Deschamps et Dalmazzone 2009).

Sel (m/m)	T (°C)
0,170	9,3
0,250	10,6
0,320	12,4
0,350	12,9
0,400	11,7

Tableau 1.8 – Températures de dissociation des semiclathrates de TBAB avec du CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> pour différentes pressions en fonction de la fraction massique du sel (Deschamps et Dalmazzone 2009).

CO <sub>2</sub> : P = 2,00 MPa		N <sub>2</sub> : P = 12,0 MPa		N <sub>2</sub> : P = 25,0 MPa	
Sel (m/m)	T (°C)	Sel (m/m)	T (°C)	Sel (m/m)	T (°C)
		0,170	16,3	0,170	20,5
0,250	16,8	0,250	18,3	0,250	22,1
0,320	16,7	0,320	17,9	0,320	21,3
0,350	16,4	0,350	18,2	0,350	21,4

Deschamps et Dalmazzone ont travaillé aussi les enthalpies de dissociation pour les semiclathrates de TBAB et de TBAB avec plusieurs gaz : N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>. Ils ont fait des expériences avec différentes concentrations de TBAB et ont analysé leur influence sur les températures et sur l'enthalpie des semiclathrates.

Les tableaux 1.7 et 1.8 correspondent à des résultats obtenus pour les semiclathrates de TBAB purs et avec du N<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>. Leurs valeurs montrent que les semiclathrates avec du gaz

sont plus stables que les semiclathrates de TBAB purs. Ceci est dû aux températures de dissociation qui sont plus élevées dans les semiclathrates avec du gaz que dans le semiclathrate de sel pur. La stabilité des hydrates augmente avec la pression comme on peut l'observer entre les deux semiclathrates de TBAB avec du N<sub>2</sub> à deux pressions différentes.

Tableau 1.9 – Températures et enthalpies de dissociation des semiclathrates de TBAB (m/m = 0,400) en présence de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> à différentes pressions (Deschamps et Dalmazzone 2009).

P (MPa)	T (°C)	ΔH <sub>diss</sub> (J/g <sub>w</sub> )	P (MPa)	T (°C)	ΔH <sub>diss</sub> (J/g <sub>w</sub> )
N <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>		
0,00	11,7	324,30	0,00	11,7	324,30
6,27	12,9	334,00	0,83	13,1	346,03
7,16	13,7	336,65	1,29	14,3	377,17
8,31	14,7	352,45	1,86	15,3	394,37
9,84	15,0	358,12	2,25	15,5	395,80
20,5	18,5	367,58			
N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> (y <sub>N<sub>2</sub></sub> =0,751)			CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> (y <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,501)		
0,00	11,7	324,30	0,00	11,7	324,30
2,91	13,1	342,25	1,14	17,8	333,95
4,65	14,3	376,07	2,20	18,1	388,00
7,13	15,3	389,68	3,20	19,3	391,32
9,18	15,5	394,12			

Dans le tableau 1.9 on a les valeurs déterminées par Deschamps et Dalmazzone (2009) pour les enthalpies et températures de dissociation des semiclathrates de TBAB avec plusieurs gaz et mélanges gazeux. Ces expériences ont été menées avec une concentration de sel constante et égale à 0,400 (fraction massique). Cette valeur correspond au semiclathrate avec un nombre d'hydratation de 26 qui a un point de fusion congruent comme en peut l'observer sur les figures 1.13 et 1.14. Les enthalpies de dissociation ont été déterminées par rapport à la quantité d'eau. Leur unité est donc en Joules par gramme d'eau. La valeur de pression de « 0,00 » correspond à une mesure réalisée à la pression atmosphérique sans addition de gaz, et donc une expérience réalisée seulement avec la solution de TBAB. On observe que les enthalpies de dissociation des semiclathrates avec du CO<sub>2</sub> sont plus élevées que celles des semiclathrates avec le mélange CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> quand on les compare à des valeurs de pression similaires : vers 2 bars les semiclathrates de CO<sub>2</sub> ont une enthalpie de 395,8 J/g d'eau alors que les semiclathrates formés

avec du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> ont une valeur de 388,0 J/g d'eau. Les semiclathrates de TBAB et N<sub>2</sub> ont une enthalpie de dissociation moins élevée que celle des semiclathrates avec du CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> pour des valeurs comparées à une pression similaire. Ceci peut être dû au fait que les semiclathrates de TBAB et CO<sub>2</sub> ont une enthalpie plus grande : lorsqu'on forme des semiclathrates du mélange gazeux respectif, on a une coparticipation des enthalpies des semiclathrates de chaque gaz résultant dans une enthalpie entre les deux valeurs. Par rapport aux semiclathrates de CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> on peut seulement présumer que l'enthalpie des semiclathrates de TBAB et CH<sub>4</sub> ont des valeurs inférieures aux semiclathrates de TBAB et CO<sub>2</sub>.

Tableau 1.10 – Enthalpies de solution standard ( $\Delta_{sol}H^\circ$ , kJ/mol) de TBAB (Kustov *et al.* 2002, 2006, Kustov et Korolev 2006).

Températures (°C)	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr
4	-24,41 ± 0,23
15	-16,01 ± 0,11
25	-8,59 ± 0,04
40	2,67 ± 0,07
46	6,46 ± 0,11
55	12,62 ± 0,07

Tableau 1.11 – Enthalpies de solution ( $\Delta_{sol}H^\circ(\Theta)$ , kJ/mol) de TBAB et changements de la capacité calorifique induites par la dissolution ( $\Delta C_p^\circ$ , J/(mol·K)) (Kustov et Korolev 2006).

Températures (°C)	$\Delta_{sol}H^\circ(\Theta)$	$\Delta C_p^\circ$
4	-24,65 ± 0.19	751 ± 5
25	-8,79 ± 0.13	
55	13,60 ± 0.16	
75	28,64 ± 0.24	

Kustov *et al.* ont beaucoup travaillé sur les enthalpies et les capacités calorifiques de solution d'ammonium, dont le TBAB (Kustov *et al.* 2002, 2006, Kustov et Korolev 2006). Dans les tableaux 1.10 et 1.11, on peut observer ces résultats. Les valeurs montrées dans le tableau 1.12 ont été obtenues par Kustov et Korolev suivant les trois équations suivantes :

$$\Delta_{sol}H^0(T) = \Delta_{sol}H^0(\Theta) + \Delta C_p^0 \Theta (T/\Theta - 1) \quad \text{Équation 1.10}$$

$$\Delta_{sol}H^0(T) = \Delta_{sol}H^0(\Theta) + \Delta C_p^0 \Theta (1 - \Theta/T) \quad \text{Équation 1.11}$$

$$\Delta_{sol}H^0(T) = \Delta_{sol}H^0(\Theta) + \Delta C_p^0 \Theta \ln(T/\Theta) \quad \text{Équation 1.12}$$

où  $\Delta_{sol}H^0(T)$  et  $T$  sont les variables et  $\Delta_{sol}H^0(\Theta)$  et  $\Delta C_p^0$  sont les paramètres cherchés à la température  $\Theta$ . Les équations 1.10 et 1.11 ont été définies par Benson et Krause (1976) et l'équation 1.12 a été définie par Korolev en 2004 (Korolev 2004)

Tableau 1.12 – Enthalpies de solution à concentration zéro ( $\Delta H_s^\circ$ ) des bromures d'ammoniums quaternaires dans l'eau à 25°C (Blanco *et al.* 2008).

Sel	$\Delta H_s^\circ$ (kJ/mol)
n-Bu <sub>4</sub> NBr	-8,75 ± 0,11
iso-Bu <sub>4</sub> NBr	-6,35 ± 0,20
sec-Bu <sub>4</sub> NBr	10,15 ± 0,23
n-Bu <sub>2</sub> sec-Bu <sub>2</sub> NBr	20,08 ± 0,38

Blanco *et al.* (2008) ont aussi travaillé sur les enthalpies de solution pour les ammoniums quaternaires. Ils ont étudié l'influence des radicaux du cation sur les enthalpies de solution : les groupes n-butyles (n-Bu<sub>4</sub>), iso-butyles (iso-Bu<sub>4</sub>), sec-butyles (sec-Bu<sub>4</sub>) et n-butyles avec sec-butyles (n-Bu<sub>2</sub>sec-Bu<sub>2</sub>). Le tableau 1.12 montre les valeurs d'enthalpie de solution extrapolées pour une concentration du sel égale à zéro. On observe que le changement de signe des enthalpies des sels de n-butyle et iso-butyle vers les sels de sec-butyle et n-butyle/sec-butyle signifie que la géométrie des chaînes alkyles a une forte influence sur les interactions avec l'eau. Ils ont aussi analysé les valeurs de la littérature pour les différents cations des bromures d'ammonium quaternaire et les halogènes d'ammonium quaternaire. Ils ont noté que les enthalpies de solution des sels de bromure d'ammonium quaternaire diminuent dans le sens méthyle>éthyle>propyle>n-butyle qui correspond à une meilleure interaction avec l'eau. Par rapport aux halogènes ils ont montré que l'influence diminue dans le sens I>Br>Cl. Si on analyse ces résultats du point de vue des semiclathrates on peut faire l'hypothèse que plus soluble est le sel plus stable sera le semiclathrate respectif.

### 1.2.3 Diagrammes de phase

Le TBAB a été amplement étudié, notamment en raison d'une application directe pour la climatisation comme un matériau à changement de phase et comme additif utilisé dans la séparation des gaz (Lipkowski *et al.* 2002, Oyama *et al.* 2005, Kamata *et al.* 2004, Darbouret *et al.* 2005, Lin *et al.* 2008, Arjmandi *et al.* 2007 et Li *et al.* 2009). Son semiclathrate forme au moins quatre structures différentes (figure 1.13) avec un nombre d'hydratation de 24, 26, 32 et 36

(Lipkowski *et al.* 2002). Shimada a également trouvé un hydrate de TBAB avec un nombre d'hydratation de 38 (Shimada *et al.* 2005).

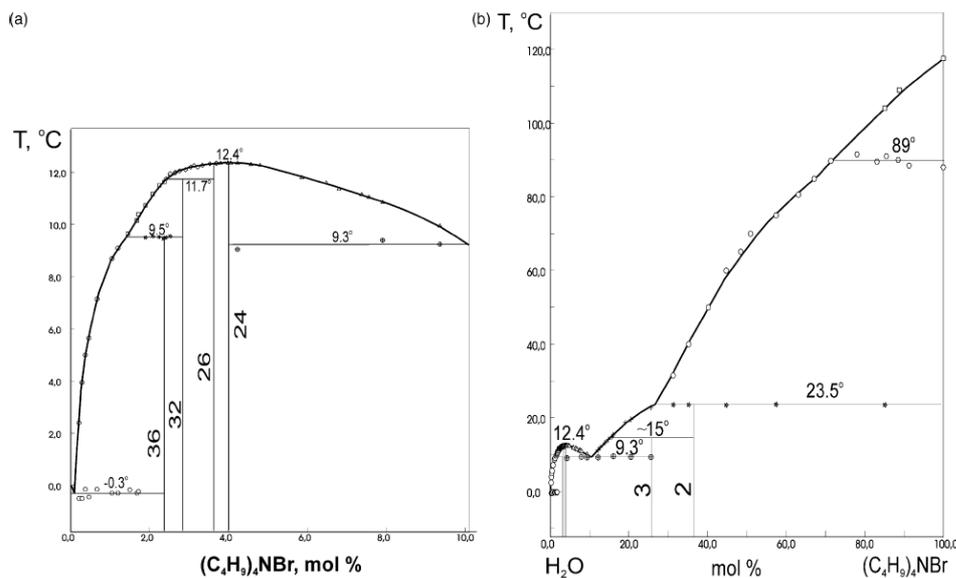


Figure 1.13 – Diagramme de phase température (T) composition (X) du système binaire TBAB-eau (a) dans la région de la cristallisation des polyhydrates de clathrate et (b) dans la gamme de concentration entière. Les valeurs sur les lignes de composition sont les nombres d'hydratation correspondants (Lipkowski *et al.* 2002).

La figure 1.13 est un diagramme de phase des solutions aqueuses de TBAB. Avec l'augmentation de la concentration de TBAB dans la solution initiale. On observe d'abord que la température de fusion augmente jusqu'à environ 12 °C puis diminue.

L'identification des structures est un problème récurrent pour les auteurs, ce qui se traduit par la variété des nombres d'hydratation trouvés.

Quelques rares études cristallographiques ont été réalisées. Une des structures cristallographiques des hydrates de semiclathrate a été déterminée par McMullan et Jeffrey (1959) et Shimada *et al.* (2005).

A partir du diagramme de phases, les points de fusion congruents des deux semiclathrates de TBAB avec différentes structures ont été déterminés : 12,1 °C et 9,39 °C pour les semiclathrates avec respectivement un nombre d'hydratation de 26 et 38. Il est intéressant de remarquer que Dyadin *et al.* (1987) n'ont pas trouvé la structure avec le nombre d'hydratation 38 ; une fois de plus, il montre que la formation des semiclathrates est toujours un processus difficile à prédire et à répliquer.

En effet, le même sel peut former des structures différentes en fonction de la température et de la concentration du sel comme le montre la figure 1.14 dans le cas des halogènes de TBA. TBAB forme quatre hydrates avec des structures différentes. Certaines structures formées sont

métastables et le fait que deux hydrates ou plus avec des compositions similaires puissent se former est d'importance fondamentale. Cela indique que le changement de la composition de la phase solide avec l'évolution des conditions n'est pas dû au remplissage progressif des cavités dans un réseau cristallin, comme il est habituellement supposé (Van der Waals et Platteuw 1959 ; Byk et Fomina 1968 ; Miller et Smythe 1970), mais a lieu soudainement avec la remise en ordre du réseau. En conséquence il est plus difficile de prévoir les structures formées avec des semicathrates et du gaz puisque nous ne pouvons pas prévoir si nous allons avoir une structure basée sur les semicathrates ou si nous formons une nouvelle structure.

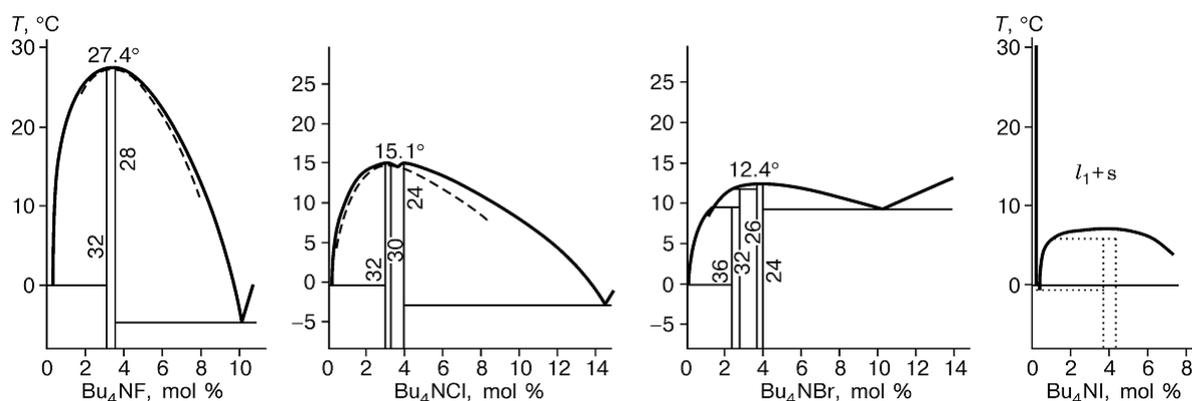


Figure 1.14 – Diagrammes de phases température et composition des hydrates des halogènes de tetrabutylammonium (Aladko *et al.* 2002).

Nous pouvons également observer sur la figure 1.14 que l'anion et/ou le cation ont un effet sur la stabilité du semicathrate. Ceci est lié à la façon dont l'anion interagit avec les molécules d'eau : les ions halogènes remplacent une molécule d'eau. Ainsi, leur influence se rapportera à la façon dont ils diffèrent d'une molécule d'eau en termes de taille et de capacité à former des liaisons d'hydrogène. Du fluor à l'iode, l'ion devient plus gros, ce qui provoque une déformation de la structure, et diminue la stabilité de l'hydrate. Ceci peut expliquer pourquoi il y a des semicathrates de fluorures de tétraéthyles ou de tétraméthyles ammonium ; mais pas de bromures similaires (Dyadin et Udachin 1987).

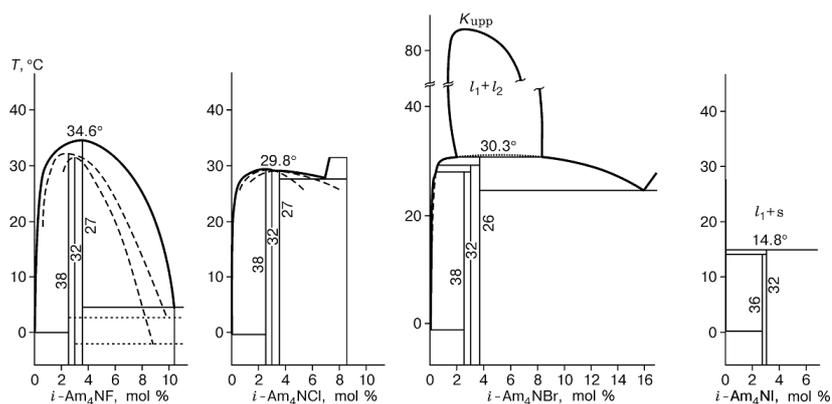


Figure 1.15 – Diagrammes de phases température et composition des hydrates des halogènes de tétraisoamylammonium (Aladko *et al.* 2002).

La figure 1.15 montre les diagrammes de phase des hydrates d'halogène (F, Cl, Br, I) de tétraisoamylammonium (TiAA). Quand nous les comparons avec les semiclathrates de la figure 1.14 et que nous regardons les tableaux 1.13 et 1.14, c'est-à-dire que nous comparons avec les hydrates de tetrabutyl, nous constatons que les hydrates d'isoamyliques (*i*-Am) ont un point de fusion plus élevé. Pour un même halogène, la différence de température de point de fusion entre les tétra-iso-amylammonium, et les tetrabutylammonium est de 4 à 18°C, ce qui montre l'influence du cation dans la stabilisation de la structure comme nous pouvons voir sur la figure 1.16. Nous pouvons y observer que l'embranchement du radical isoamyl profite de la déformation provoquée par l'ion de bromure. Pour les deux familles des semiclathrates nous voyons que la structure tétragonale 1:32 et la structure I sont présentes. Nous pouvons également voir que la structure 1:27 est seulement présente dans les hydrates d'isoamyliques du fluorure et du chlorure. Des hydrates avec un nombre d'hydratation de 26 et de 30 sont seulement trouvés dans la série du butyle. Ainsi, un changement du cation mène non seulement à un changement de la stabilité des hydrates mais également aux changements de leur composition et structure (Aladko *et al.* 2003a).

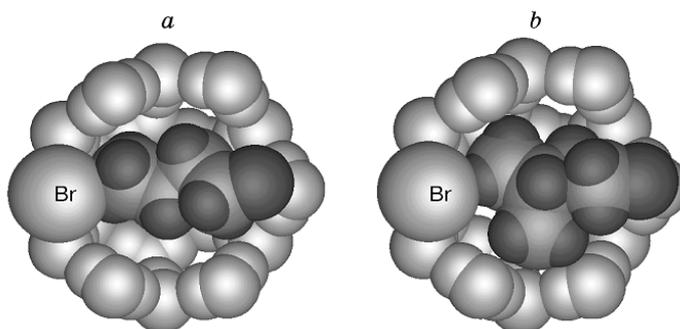


Figure 1.16 – Disposition géométrique des radicaux butyles et isoamyles dans la cavité 14-èdre d'un semiclathrate (Aladko *et al.* 2003a).

Tableau 1.13 – Quelques propriétés connues des semiclathrates d'halogènes de type TBA et

TiAA

Semiclathrates	Point de fusion (°C)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Groupe spatiale	Paramètres du réseau cristallin, Å			Z	Références
				a	b	c		
i-Am <sub>4</sub> NF·27H <sub>2</sub> O	34,6	1,079	I4 <sub>1</sub> /a	16,89		17,11	4	Lipkowski <i>et al.</i> 1994
i-Am <sub>4</sub> NF·32H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	31,4 <sup>2</sup>	1,062	P4 <sub>2</sub> /m	23,73		12,45	5	Lipkowski <i>et al.</i> 1994
i-Am <sub>4</sub> NF·38H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	32,4 <sup>b</sup>	1,019	Pbmm	11,88	21,53	12,70	2	Lipkowski <i>et al.</i> 1994
		1,021		12,08	21,61	12,82		
i-Am <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )NF· ·27H <sub>2</sub> O	29,9	1,069					2	Feil et Jeffrey 1961, Beurskens <i>et al.</i> 1963
i-Am <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )NF· ·32H <sub>2</sub> O	29,5	1,054		23,63		12,40		Rodionova <i>et al.</i> 1995
i-Am <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )NF· ·38H <sub>2</sub> O	29,2	1,023						Rodionova <i>et al.</i> 1995
i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NF· ·28H <sub>2</sub> O	30,2	1,062						Rodionova <i>et al.</i> 1995
i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NF· ·32H <sub>2</sub> O	30,0	1,054	P4 <sub>2</sub> /m	23,54		12,38	5	Rodionova <i>et al.</i> 1995
i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NF· ·38H <sub>2</sub> O	29,9	1,021						Rodionova <i>et al.</i> 1995
		1,030	2/m	21,12	12,80	12,29	2	Beurskens <i>et al.</i> 1963
i-Am(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NF· ·26H <sub>2</sub> O	29,6	1,068						Rodionova <i>et al.</i> 1995
i-Am(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NF· ·28H <sub>2</sub> O	26,4							Rodionova <i>et al.</i> 1995
i-Am(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NF· ·32H <sub>2</sub> O	29,9	1,044	4/m	23,71				Rodionova <i>et al.</i> 1995
		1,053				12,45	5	Beurskens <i>et al.</i> 1963
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF· ·28H <sub>2</sub> O	27,4	1,057	Im3m	24,42			12	Dyadin <i>et al.</i> 1976

(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF· ·32H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	27,2 <sup>2</sup> 24,9	1,035 1,032	P4/m P4 <sub>2</sub> /m	23,52 23,52	12,33 12,30	5 5	Dyadin <i>et al.</i> 1976 Beurskens <i>et al.</i> , 1963 ; McMullan <i>et al.</i> 1963
i-Am <sub>4</sub> NCl· ·27H <sub>2</sub> O	29,5						Aladko <i>et al.</i> 2000
i-Am <sub>4</sub> NCl· ·32H <sub>2</sub> O	29,7						Aladko <i>et al.</i> 2000
i-Am <sub>4</sub> NCl· ·38H <sub>2</sub> O	29,8 29,8 29,6	1,021		11,98 21,48		2	Aladko <i>et al.</i> 2000 McMullan et Jeffrey 1959 Nakayama 1981
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl· ·24H <sub>2</sub> O	15,1						Dyadin <i>et al.</i> 1976
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl· ·30H <sub>2</sub> O	15,1 15,2	1,034	4/mmm	24,6	12,0	6	Dyadin <i>et al.</i> 1976 Nakayama 1981
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl· ·32H <sub>2</sub> O	14,7 <sup>2</sup>	1,029	P4/m	23,8	12,6	5	Dyadin <i>et al.</i> 1976
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl· ·33,8H <sub>2</sub> O	15,7	1,026		23,77	12,61	5	Dyadin et Udachin 1987

1 – hydrate métastable; 2 – fusion incongruent

Tableau 1.14 – Quelques propriétés connues des semicltrates d'halogènes de type TBA et TiAA ; suite.

Semiclathrates	Point de fusion (°C)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Groupe spatiale	Paramètres du réseau cristallin			Z	Références
				a	b	c		
i-Am <sub>4</sub> NBr·26H <sub>2</sub> O	30,3							Aladko <i>et al.</i> 2003a
i-Am <sub>4</sub> NBr·32H <sub>2</sub> O	29,5 <sup>2</sup>							Aladko <i>et al.</i> 2003a
i-Am <sub>4</sub> NBr·38H <sub>2</sub> O	28,3 <sup>2</sup>	1,057						Aladko <i>et al.</i> 2003a
i-Am <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )NBr· ·38H <sub>2</sub> O	25,0							Dyadin et Kiseleva 1980
i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NBr· ·24H <sub>2</sub> O	22,5 <sup>2</sup>							Aladko <i>et al.</i> 2003a
i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NBr· ·26H <sub>2</sub> O	22,9							Aladko <i>et al.</i> 2003a

i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NBr ·32H <sub>2</sub> O	21,5 <sup>2</sup>							Aladko <i>et al.</i> 2003a
i-Am <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NBr ·38H <sub>2</sub> O	18,9 <sup>b</sup>							Aladko <i>et al.</i> 2003a
i-Am(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NBr ·32H <sub>2</sub> O	17,2							Dyadin et Kiseleva 1980
i-Am(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NBr ·32H <sub>2</sub> O	17,1							Dyadin et Kiseleva 1980
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr·24H <sub>2</sub> O	12,4	1,097	N2/m	28,5	16,9	16,5	6	Dyadin <i>et al.</i> 1995
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr·26H <sub>2</sub> O	12,2 <sup>2</sup>	1,094	P4/mm	23,9		50,8	24	Dyadin <i>et al.</i> 1995
	11,6 <sup>2</sup>	1,082	P4/m	33,4		12,7	10	Dyadin <i>et al.</i> 1995
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr·32H <sub>2</sub> O								Dyadin et Udachin 1987
	12,5	1,080		23,65		12,5	5	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr·36H <sub>2</sub> O	9,5 <sup>2</sup>	1,028	Pmmm	21,3	12,9	12,1	2	Dyadin <i>et al.</i> 1995
i-Am <sub>4</sub> NI·32H <sub>2</sub> O	14,8 <sup>2</sup>							Aladko <i>et al.</i> 2003b
								Aladko <i>et al.</i>
i-Am <sub>4</sub> NI·36H <sub>2</sub> O	14,2 <sup>2</sup>	1,099	Fmmm	12,1	21,6	49,9	8	2003b ; Dyadin et Zhurko 1984

1 – hydrate métastable; 2 – fusion incongruent

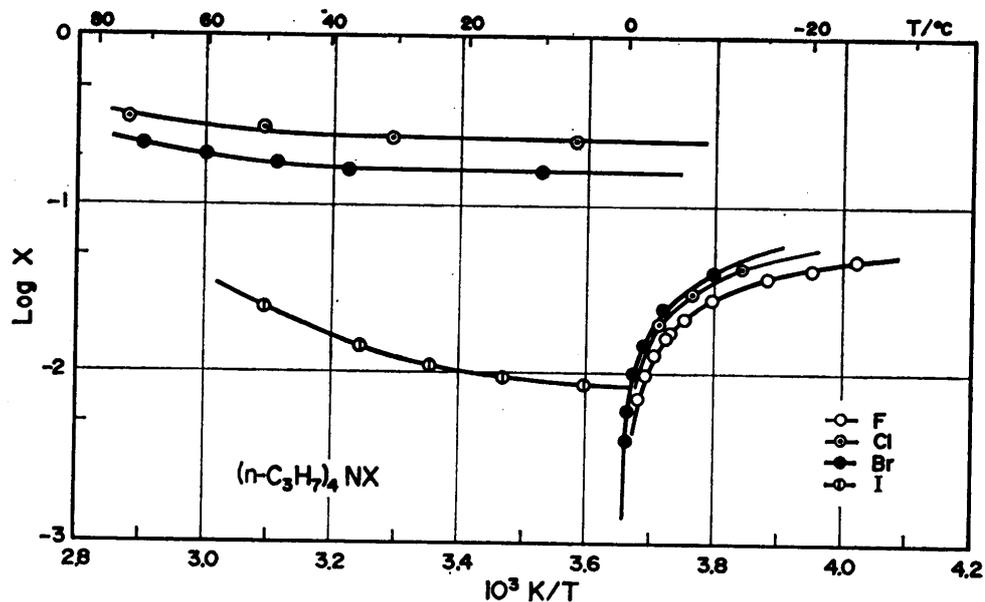


Figure 1.17 – Diagramme de phase liquide solide pour le tétrapropylammonium halide-eau système (Nakayama 1981).

Nakayama (1981) a déterminé les diagrammes de phase de plusieurs composés d'ammonium à la pression atmosphérique, suivant les indications des figures 1.17, 1.18 et 1.19. La figure 1.17 est le diagramme de phase des sels de tétrapropylammonium dans l'eau où l'abscisse correspond à l'inverse de la température absolue et l'ordonnée est le logarithme de la concentration du sel exprimé en fraction molaire. Dans cette figure, les sels de fluor, de chlorure et de bromure ont une solubilité plus élevée que le sel d'iode. Pour les valeurs de concentration entre  $X = 0,05$  et  $0,15$ , Nakayama n'a trouvé aucune phase solide, avec l'exception pour les sels de iode, donc que les diagrammes de phase pour cette gamme sont inconnus.

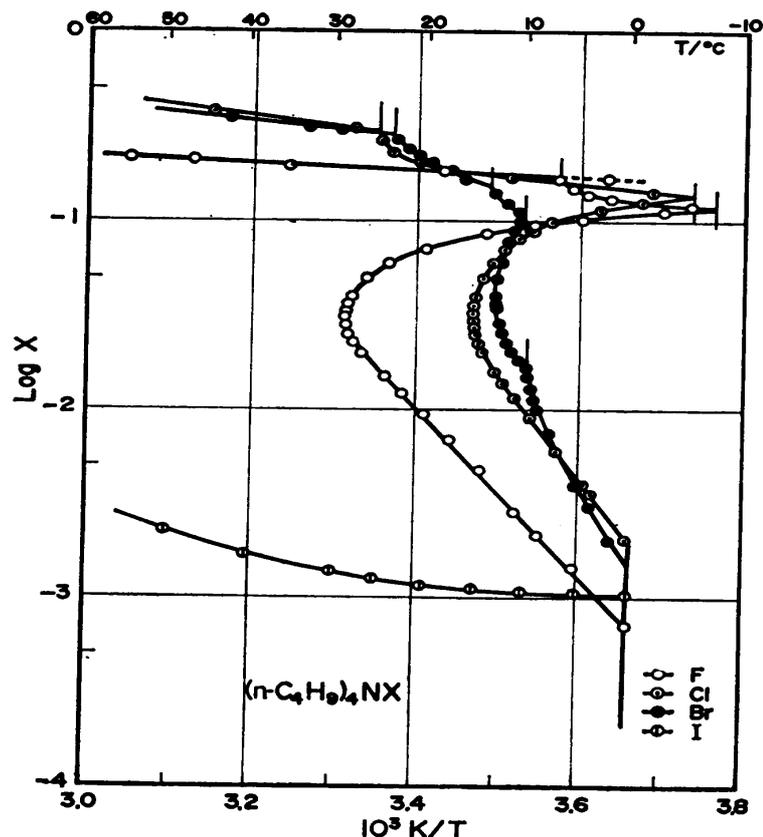


Figure 1.18 – Diagramme de phases liquide solide pour le tétrabutylammonium halide-eau système (Nakayama 1981).

La figure 1.18 correspond au diagramme de phase des halogènes de tétrabutylammonium avec les mêmes définitions pour les abscisses et ordonnées comme dans la figure précédente. Dans la zone de températures supérieure à  $30\text{ °C}$ , le comportement des sels est similaire à celui de la figure 1.17 : basse solubilité pour l'iode et hautes solubilités pour le reste. Par contre à basse température, la formation des semiclathrates complique la lecture du diagramme de phase, à l'exception des sels d'iode. Le point de fusion congruent et la composition en fraction massique obtenus sont  $28,3\text{ °C}$  et  $x = 0,28$  pour le fluorure,  $15,0\text{ °C}$  et  $x = 0,29$  pour le

chlorure, et 12,9 °C et  $x = 0,43$  pour le bromure. Ces compositions correspondent aux hydrates  $(n-C_4H_9)_4NF \cdot 30H_2O$ ,  $(n-C_4H_9)_4NCl \cdot 30H_2O$  et  $(n-C_4H_9)_4NBr \cdot 24H_2O$ . Il y a aussi deux autres semiclathrates de bromure avec les points de fusion congruents respectifs à 9,8 °C ( $x = 0,23$ ) et à 12,4 °C ( $x = 0,38$ ), néanmoins il n'a pas réussi à déterminer la composition des ces semiclathrates. Il a comparé ses résultats avec Dyadin *et al.* (1971) et il a noté qu'il existait une divergence faible entre leurs valeurs ; il en a conclu que ces divergences sont souvent observées dans la littérature.

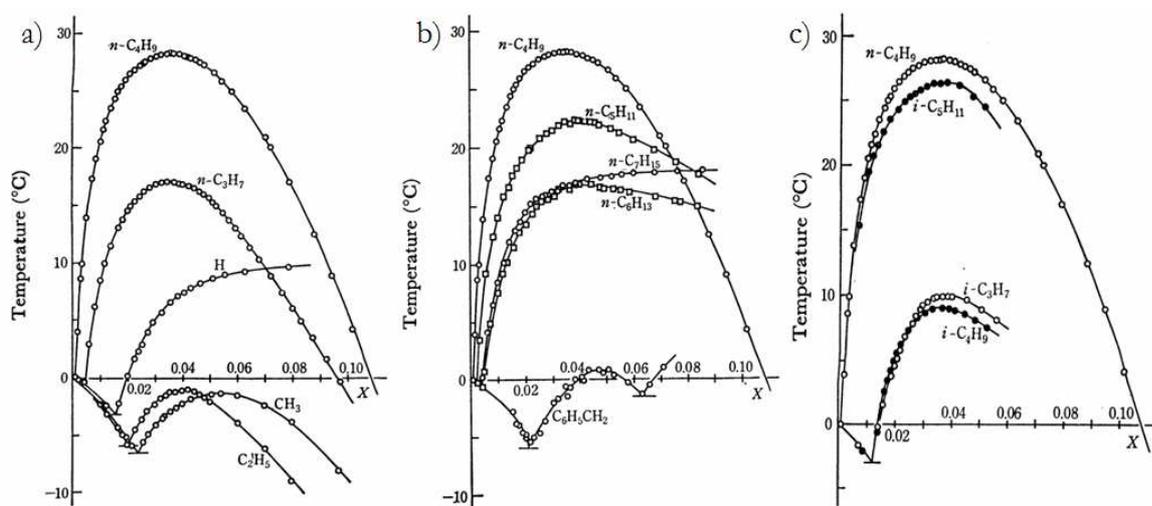


Figure 1.19 – Diagrammes de phases pour le système  $(n-C_4H_9)_3RNF + \text{eau}$ ; X est la fraction molaire du sel : a) :  $R=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7,$  et  $n-C_4H_9$  ; b) :  $R=n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, n-C_7H_{15}$  et  $C_6H_5CH_2$  ; c)  $R=i-C_3H_7, i-C_4H_9, i-C_5H_{11}$  et  $n-C_4H_9$  (Nakayama et Watanabe 1976).

Nakayama et Watanabe (1976) ont analysé l'effet d'un groupe alkyl dans le fluorure de tributylmonoalkylammonium comme on peut l'observer dans la figure 1.19. Par conséquent, l'hydrate le plus stable a le groupe butyle, suivi de pentyle, et le groupe propyle. L'hydrate avec les groupes butyles a été déterminé avec un point de fusion de 28,3 °C avec un nombre d'hydratation de 28,0 avec une fraction massique du sel en solution de 34,1%. Nakayama et Watanabe ont aussi comparé leurs résultats avec ceux de McMullan et Jeffrey (1959) qui ont trouvé pour l'hydrate de  $(n-C_4H_9)_4NF$  un point de fusion de  $24,9 \pm 0,1$  °C avec un nombre d'hydratation de 34,0. Quand on compare ces valeurs avec les données de Dyadin *et al.* (1987) on note qu'encore une fois il existe un décalage entre les résultats trouvés par des différents auteurs. Par contre, la différence entre les hydrates formés par McMullan et Nakayama peut être simplement due au fait qu'ils ont formé des hydrates différents. La valeur trouvée par Nakayama et Watanabe pour le point de fusion du semiclathrate de  $(n-C_4H_9)_3(i-C_5H_{11})NF$  de 26,4°C pour un nombre d'hydratation de 27,8 est similaire à une des valeurs trouvées par Rodionova *et al.* en 1995 avec la différence que le semiclathrate formé par ces derniers a un nombre d'hydratation de 28.

## 1.3 Etat de l'art des sels d'ammonium quaternaires pour le captage de CO<sub>2</sub>

Le captage de CO<sub>2</sub> par la voie hydrate est un procédé relativement nouveau qui consiste dans la différence d'affinité entre le CO<sub>2</sub> et d'autres gaz pour les cavités des hydrates. Comme le CO<sub>2</sub> présente une affinité supérieure aux gaz de combustion, les hydrates sont enrichis en CO<sub>2</sub> alors que la concentration des autres gaz augmente dans la phase gazeuse. Selon Duc *et al.* (2007) la sélectivité du CO<sub>2</sub> de la phase hydrate par rapport à la phase gazeuse serait de 4, c'est-à-dire que la quantité de gaz dans la phase hydrate est quatre fois supérieure par rapport à la phase gazeuse, c'est-à-dire que la quantité de gaz dans la phase hydrate est 4 fois supérieure à la quantité de gaz dans la phase gazeuse.

L'utilisation des additifs dans la formation des hydrates a pour objectif d'améliorer les conditions thermodynamiques et cinétiques de la réaction de cristallisation. Ils peuvent aussi modifier la sélectivité des cavités des hydrates par rapport aux molécules de gaz. Eslamimanesh *et al.* (2012) ont proposé la distinction des additifs en deux groupes :

Les promoteurs chimiques qui n'ont aucun effet dans la structure des hydrates, c'est-à-dire que les structures formées correspondent aux structures des hydrates de gaz purs ; dans ces additifs on observe le tétrahydrofuran, les surfactants anioniques et non ioniques, le cyclopentane, l'acétone, etc.

Les additifs qui modifient la structure des hydrates de gaz formés en de nouvelles structures comme par exemple avec les sels d'ammonium quaternaires en particulier et les semiclathrates en général.

Duc *et al.* (2007) ont travaillé sur la possibilité de l'utilisation du TBAB comme additif pour le captage de CO<sub>2</sub> pour le cas de l'industrie de l'acier avec l'objectif de réduire les émissions du gaz dans une industrie toujours importante. Ils ont obtenu des données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes et ils ont utilisé ces données pour estimer le coût d'investissement du procédé de captage pour différents types de gaz sidérurgiques.

La figure 1.21 montre leurs résultats comparés avec les données d'Adisasmito *et al.* (1991) pour les hydrates purs de CO<sub>2</sub>. Les concentrations du sel sont exprimées en fraction massique de sel dans la solution. Ils ont observé que les valeurs obtenues à différentes concentrations initiales de sel sont similaires, et donc que la concentration du sel dans la solution n'a pas d'influence sur la structure du semiclathrate formé. Ils ont aussi observé que la sélectivité du CO<sub>2</sub> entre la phase hydrate et la phase gazeuse est de 4, et que la capacité de captage des hydrates mixtes de TBAB est d'environ 30 à 35 m<sup>3</sup> de gaz / m<sup>3</sup> d'hydrate.

Dans leur étude de coût d'investissement, Duc *et al.* (2007) ont obtenu une valeur comprise entre 22 et 40 € par tonne de CO<sub>2</sub> capturé pour un procédé avec cristallisation en plusieurs

étapes à partir de 7,5 jusqu'à 50 bars à 283 K. Ils ont aussi affirmé qu'un courant riche en CO<sub>2</sub> sera plus facile à séparer par un procédé de formation des hydrates, et que le coût opératoire baisse lorsque la pression des gaz à traiter augmente.

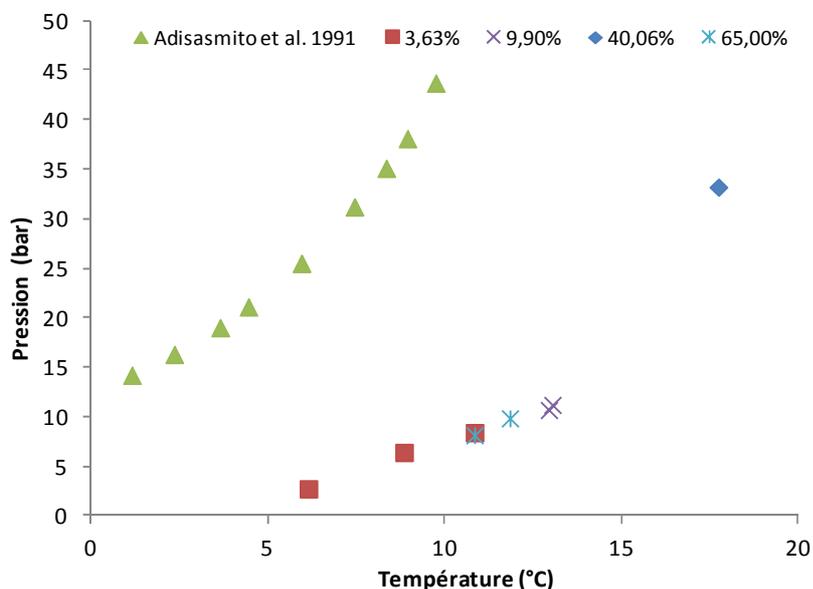


Figure 1.20 – Données d'équilibre pour les semiclathrates de TBAB et CO<sub>2</sub> à plusieurs concentrations de sel (Duc *et al.* 2007) et des hydrates de CO<sub>2</sub> pur (Adisasmito *et al.* 1991). Les valeurs des pressions présentées sont des pressions absolues.

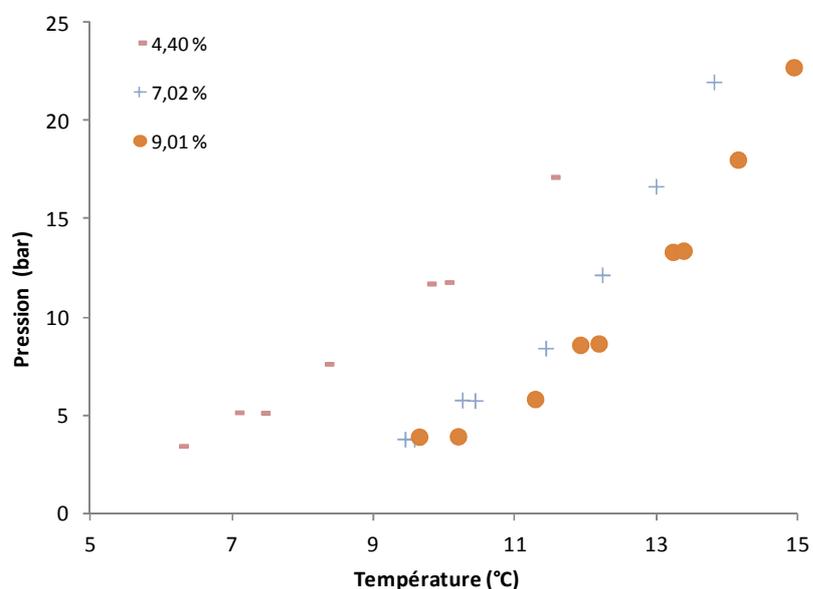


Figure 1.21 – Données d'équilibre pour les semiclathrates de TBAB et CO<sub>2</sub> à plusieurs concentrations de sel (Lin *et al.* 2008).

Lin *et al.* (2008) ont investigué les conditions d'équilibre et les enthalpies de dissociation de l'hydrate mixte de TBAB et CO<sub>2</sub>. Ils ont comparé leurs résultats présentés dans la figure 1.21 avec ceux de Duc *et al.* (2007). Ils ont affirmé que plus la concentration du sel dans la solution est élevée, plus stable sera l'hydrate mixte formé à partir de cette concentration. Les auteurs ont dit que les valeurs de Duc *et al.* (2007) correspondent à deux types d'hydrates différents : type A et type B. Ils ont également comparé leurs valeurs avec des hydrates mixtes de THF et CO<sub>2</sub> pour en conclure que les hydrates contenant du TBAB ont une dépendance de la température supérieure à celle des hydrates de THF. Ils mettent enfin en avant que l'addition de TBAB réduit la pression de formation des hydrates d'environ 80 % et que pour des valeurs de concentration de sel élevées, la pression de dissociation de l'hydrate est bien inférieure à celle de l'hydrate de CO<sub>2</sub>. Lin *et al.* (2008) ont obtenu une structure d'hydrate mixte de TBAB et CO<sub>2</sub> de 2,51CO<sub>2</sub> · TBAB · 38 H<sub>2</sub>O. Leur enthalpie de dissociation est de 313,2 kJ.kg<sup>-1</sup> ce qui est inférieure à la valeur de l'hydrate pur de CO<sub>2</sub> (374,4 kJ.kg<sup>-1</sup>), mais plus proche de la valeur de la glace, signe que les hydrates mixtes pourraient être utilisés comme fluide pour la climatisation en remplacement de la glace à des températures supérieures à 0 °C.

De tous les sels d'ammonium quaternaire utilisés dans le captage de CO<sub>2</sub>, le TBAB est le plus étudié dans plusieurs articles dans la littérature : Arjamandi *et al.* (2007) ; Duc *et al.* (2007) ; Lin *et al.* (2008) ; Oyama *et al.* (2008) ; Thiam (2008) ; Deschamps et Dalmazzone (2009) ; Li *et al.* (2010). Les autres sels de la famille des ammoniums quaternaires sont en revanche moins connus.

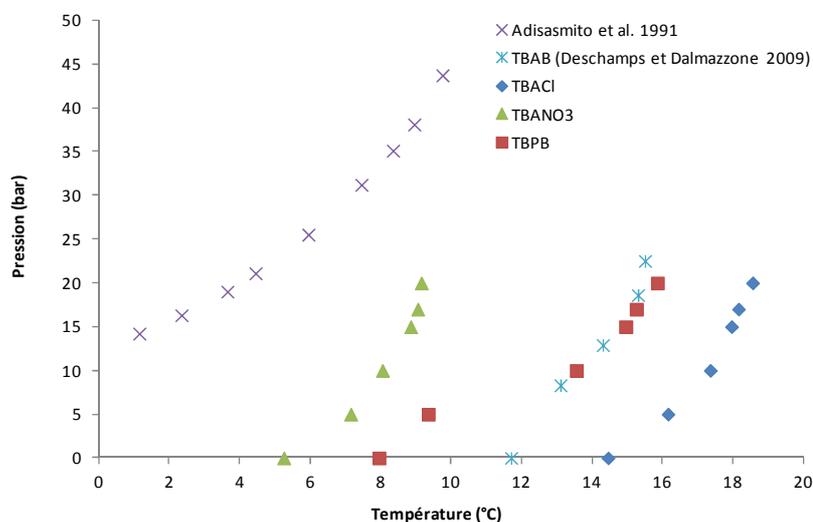


Figure 1.22 – Données d'équilibre pour les semiclathrates de TBACl, TBANO<sub>3</sub> et TBPB avec du CO<sub>2</sub> (Mayoufi *et al.* 2010), les semiclathrates de TBAB et CO<sub>2</sub> (Deschamps et Dalmazzone 2009) et les hydrates de CO<sub>2</sub> (Adisasmito *et al.* 1991).

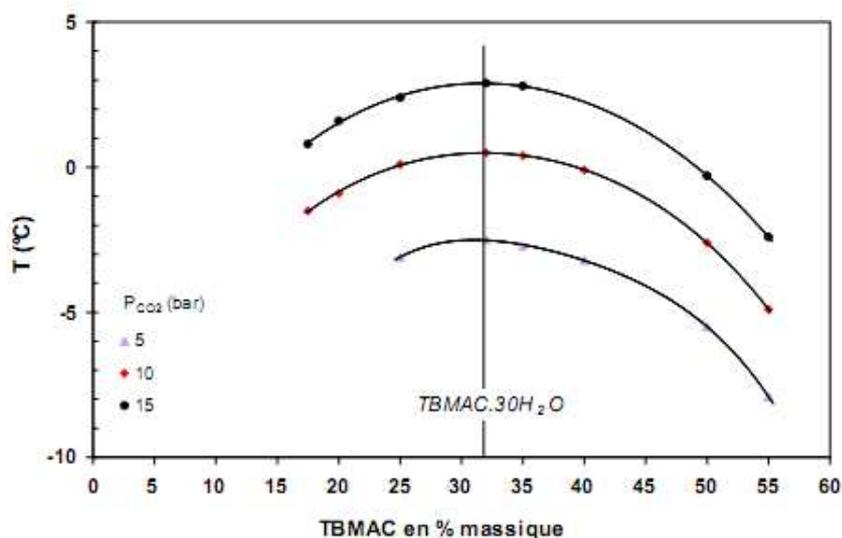


Figure 1.23 – Données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes de TBMAC avec CO<sub>2</sub> (Mayoufi 2010).

Deschamps et Dalmazzone (2009) ainsi que Mayoufi *et al.* (2010) ont étudié la capacité des ammoniums quaternaires comme additifs pour le captage et stockage du CO<sub>2</sub>. Ils ont obtenus des données d'équilibre pour les hydrates mixtes de CO<sub>2</sub> avec TBAB, TBACl, TBANO<sub>3</sub>, et TBPB ainsi que l'énergie de dissociation des semiclathrates respectifs. Mayoufi (2010) a aussi étudié le chlorure de tri-n-butylméthylammonium (TBAMC) pendant ses travaux de thèse. La fraction massique des sels utilisés est de 40,00 % pour le TBAB, 36,18 % pour le TBACl, 39,41% pour le TBANO<sub>3</sub> et 37,07 % pour le TBPB. Les valeurs obtenues à 0 bars correspondent à la dissociation de l'hydrate du sel sans gaz.

Leurs résultats sont respectivement présentés dans les figures 1.22 et 1.23 et les tableaux 1.15 et 1.16 pour les données de dissociation des hydrates mixtes et les enthalpies de dissociation. Les hydrates obtenus sont plus stables que l'hydrate de CO<sub>2</sub> pur, facteur qui montre l'influence de ces additifs dans la thermodynamique de la formation des hydrates mixtes.

Les courbes des hydrates de TBAB, TBACl et TBANO<sub>3</sub> ont un comportement similaire par rapport à l'influence de la température. Par contre pour le cas des hydrates mixtes de TBPB il semble y avoir une similarité plutôt avec les hydrates purs de CO<sub>2</sub>. On observe que l'hydrate de TBACl est le plus stable, suivi par les hydrates de TBAB et TBPB qui sont très similaires à haute température et finalement l'hydrate de TBANO<sub>3</sub>.

Les données obtenues concernant l'hydrate de TBMAC sont la première confirmation que ce sel puisse former des hydrates mixtes avec du CO<sub>2</sub>. La figure 1.23 montre que la température de dissociation des hydrates mixtes augmente avec la pression du gaz, signe que la structure devient plus stable avec la présence de CO<sub>2</sub> et/ou que la structure formée est plus stable sous l'effet de la pression. Les courbes observées ont de comportements similaires avec un décalage

dû à la pression du système ; ceci correspond au fait que la structure formée est la même pour les trois expériences réalisées.

Tableau 1.15 – Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de TBAB avec du CO<sub>2</sub> (Deschamps et Dalmazzone 2009).

P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bars)	Δ <sub>diss</sub> H (kJ.kg <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub>O</sub> )
0,0	324,30
8,3	346,03
12,9	377,17
18,6	394,37
22,5	395,80

Les valeurs obtenues pour les enthalpies de dissociation montrent que dans le cas sans gaz, les hydrates de TBAMC et TBANO<sub>3</sub> ont les enthalpies plus faibles et que les hydrates de TBACl et TBPB ont des enthalpies proches de celles des hydrates de TBAB. Avec la présence du CO<sub>2</sub> dans le système, les hydrates mixtes obtenus ont des enthalpies plus importantes par rapport aux hydrates purs respectifs. L'augmentation de la pression du gaz a un effet positif dans la valeur de l'enthalpie. L'hydrate mixte de TBPB et CO<sub>2</sub> présente des valeurs plus élevées d'enthalpie de dissociation comparées aux autres semiclathrates de gaz avec des valeurs proches de celui de la glace (333 kJ.kg<sup>-1</sup>).

Tableau 1.16 – Enthalpies de dissociation des hydrates mixtes de TBACl, TBANO<sub>3</sub>, TBPB et TBAMC avec du CO<sub>2</sub> (Mayoufi *et al.* 2010 et Mayoufi 2010).

P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bars)	Δ <sub>diss</sub> H (kJ.kg <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub>O</sub> )			
	TBACl	TBANO <sub>3</sub>	TBPB	TBAMC
0	321,3 ± 3,2	288,4 ± 2,9	323,9 ± 3,2	250,2
10	346,6 ± 3,5	319,8 ± 3,2	369,2 ± 3,7	-
15	355,7 ± 3,6	323,2 ± 3,2	405,7 ± 4,1	-
17	-	-	423,0 ± 4,2	-

En 2010 Makino *et al.* ont étudié des systèmes avec TBACl et plusieurs gaz : H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Ils ont utilisé une concentration de sel de 32,6 % (fraction massique) pour ces expériences et leurs résultats sont présentés dans la figure 1.24. La courbe d'équilibre pour les hydrates de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est constante avec une valeur de température comprise entre 15,1 et 15,2 °C.

Ceci montre que la présence du gaz n'a pas d'influence sur l'hydrate et qu'il n'y a pas de molécules de gaz piégées dans l'hydrate de TBACl. Par rapport aux autres gaz, pour une pression donnée, les semiclathrates de CO<sub>2</sub> se dissocient à une température supérieure suivie par les hydrates de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Ceci indique que dans un mélange gazeux contenant ces gaz, il aura une quantité supérieure de CO<sub>2</sub> dans l'hydrate en comparaison aux autres gaz, parce que le semiclathrate mixte TBACl – CO<sub>2</sub> est plus stable due à une plus grande affinité entre ces deux espèces que entre le sel et les autres gaz. Néanmoins, il est nécessaire de faire des expériences pour confirmer ce raisonnement, spécifiquement des expériences avec un mélange gazeux avec du sel pour confirmer la sélectivité des différents gaz avec la présence de l'additif.

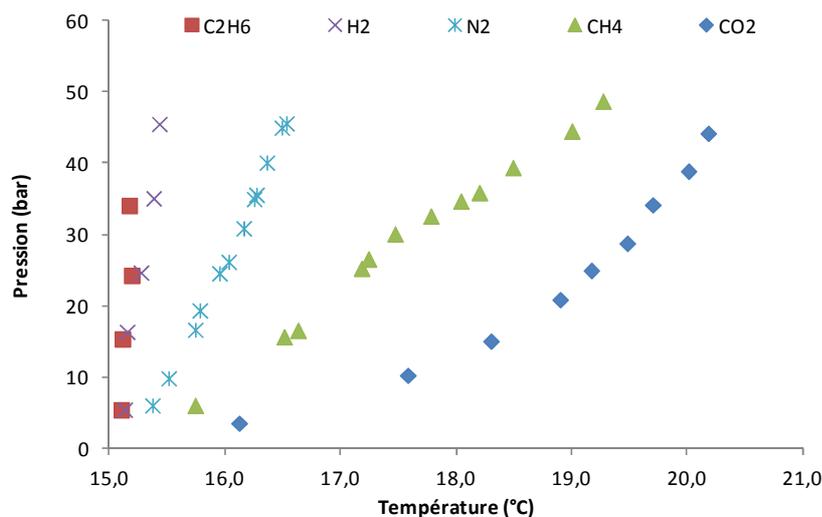


Figure 1.24 – Données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes de TBACl avec C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (Makino *et al.* 2010).

Li *et al.* (2010) ont analysé les conditions d'équilibre des hydrates mixtes de TBAB, TBACl et TBAF avec du CO<sub>2</sub>. Ils ont fait des expériences avec deux différentes concentrations de sel comme il est précisé dans la figure 1.26. Quand on compare les résultats entre les trois types de sel avec une concentration proche de 5 %, ils montrent que l'hydrate le plus stable est l'hydrate de TBAF, suivi par l'hydrate de TBAB et finalement l'hydrate de TBACl. Par contre, pour des concentrations dans la gamme de 10 %, les hydrates mixtes de TBAB et TBACl se ressemblent avec une pente et une pression de dissociation similaires ; alors que l'hydrate de TBAF est toujours le plus stable. Ces résultats semblent discorder avec les données présentées précédemment, où l'hydrate mixte CO<sub>2</sub> + TBACl se dissocie à des températures supérieures à l'hydrate respectif de TBAB. Comme les concentrations investiguées sont très différentes, il est possible que l'effet de la présence du TBACl dans la stabilisation de la structure de l'hydrate mixte soit réduit à de faibles concentrations de sel. Néanmoins, Li *et al.* (2010) sont parmi les seuls à avoir réalisé des expériences avec du TBAF dans des conditions de formation des hydrates mixtes de CO<sub>2</sub>.

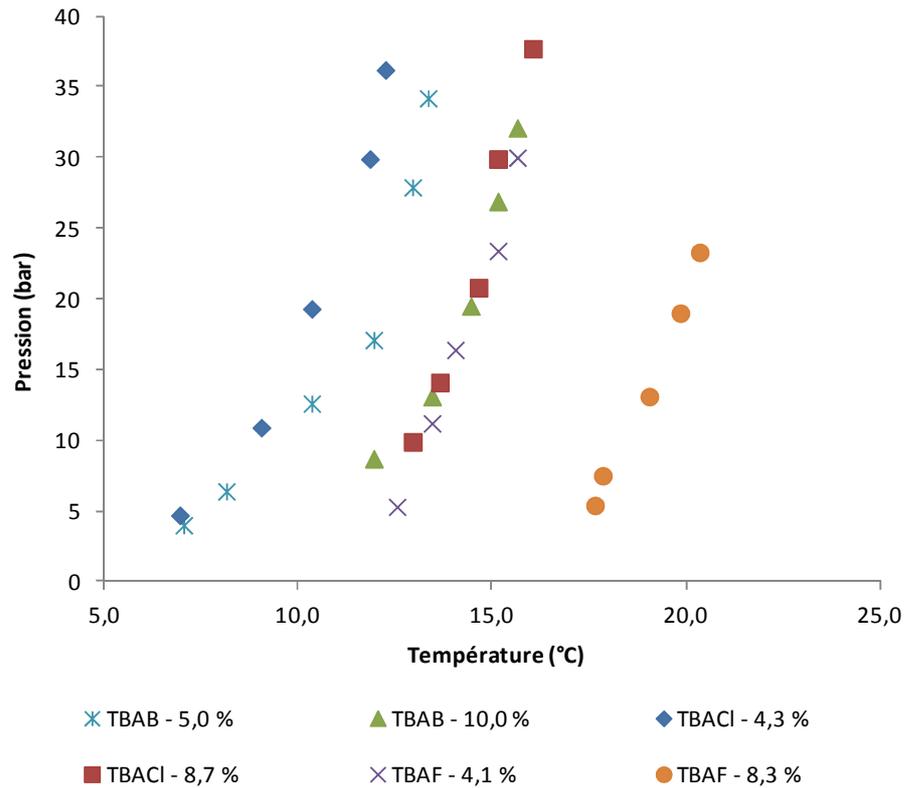


Figure 1.25 – Données d'équilibre pour les semiclathrates mixtes de CO<sub>2</sub> avec TBAB, TBACl et TBAF avec leur concentration en fraction massique (Li *et al.* 2010).

## 1.4 Utilisations des hydrates de gaz

Les hydrates de gaz et les semiclathrates peuvent être utilisés pour le transport et le stockage du gaz naturel, pour le captage, séparation et purification de différents gaz, mais aussi comme fluide frigoporteur pour la climatisation et enfin pour la désalinisation de l'eau de la mer. (Lee *et al.* 2008; Ogawa *et al.* 2006 ; Kamata *et al.* 2005 ; Matsuo *et al.* 2008 ; Nakata *et al.* 2005)

Les avantages de l'utilisation des hydrates pour le transport et le stockage du gaz naturel proviennent du fait qu'il est plus facile de stocker un produit solide qu'un gaz liquéfié. Les conditions de stockage sont plus économiques puisque les hydrates peuvent même être parfois stockés à la pression atmosphérique lorsqu'ils ont une vitesse de dissociation très lente. C'est notamment le cas au Japon : une usine fabrique 5000 kg/jour d'hydrates de méthane sous forme de pellets facilement transportables dans des cuves à pression atmosphérique (Nakata *et al.* 2005).

## 1.4.1 Procédés de captage du dioxyde de carbone avec hydrates de gaz

Dans cette section on fera une brève description des procédés de captage du dioxyde de carbone par voie hydrate avec un focus dans les dimensions du procédé. Il y a différents moyens de capturer le dioxyde de carbone par une voie hydrate suivant le type de réacteur, les conditions de formation (température et pression), l'utilisation d'additifs, et la géométrie de la phase principale, homogène ou en état dispersé. Le tableau 1.17 montre un bref résumé de la littérature concernant la technologie du captage de CO<sub>2</sub> par la voie hydrate. Le volume des réacteurs utilisés dépend de l'état d'avancement des études : on commence par l'échelle du laboratoire, qui correspond à de petits volumes (moins de 10 litres), puis le niveau pilote de laboratoire avec une taille intermédiaire (généralement comprise entre 10 et 100 litres). On ne trouve pas de données à des échelles supérieures, qui correspondraient au pilote industriel de plusieurs dizaines de m<sup>3</sup>, ou au prototype dont le volume sera d'un ordre de grandeur entre 10000 et 20000 m<sup>3</sup>.

Tableau 1.17 – Comparatif de la technologie de capture de CO<sub>2</sub> sur forme d'hydrate.

Type de Réacteur	Volume (cm <sup>3</sup> )	Température (°C)	Pression (bar)	Notes	Référence
Lit fixe	5000	0,5 – 3	10 – 40	Vitesse de Formation : 2.1 – 2.7 m <sup>3</sup> /min.m <sup>2</sup>	Fan <i>et al.</i> 2008
Agité	600	4,5	40,1	TBAB en solution (5%)	Li <i>et al.</i> 2009
Agité avec agitateur à entraînement de gaz	1892,7	0,6 – 1	12 – 22	THF (1% mol)	Linga <i>et al.</i> 2010
Non agité avec an bec de pulvérisation	17500	-90 – -30	7 – 21	Temps de réaction 24 heures	Tanaka <i>et al.</i> 2005
Cellule de haute pression	2	-60 – -20	24 – 94	Débit de gaz : 10 ml/min	Yamamoto <i>et al.</i> 2005

Agité	500	0 – 10	40 – 120	Utilisation d'hélium	Ota <i>et al.</i> 2005
Agité	1000	2,2 – 6,3	20,14 – 30,47	-	Bergeron et Servio 2008
Agité	500	1 – 10	30	Avec protéine antigel	Tokunaga <i>et al.</i> 2008
Agité	500	1 – 10	30	Avec protéine antigel	Tokunaga <i>et al.</i> 2008
Agité et avec an jet	Aucune information	4	37,5 – 117,2	CO <sub>2</sub> liquide	Taboada-Serrano <i>et al.</i> 2008
Haute pression avec an jet	72000	1,9 – 5,1	48 – 117	CO <sub>2</sub> liquide	Szymcek <i>et al.</i> 2008
Aucune information	Aucune information	0,5	35 – 38	Utilisation de propane et THF	Linga <i>et al.</i> 2010
Agité	2510	5 – 13	6 – 17	Utilisation de TBAB, TBACl et TBPB	Bouchemoua <i>et al.</i> 2011
Colonne à bulles	50000	15	20	TBAB en solution (40 %)	Douzet <i>et al.</i> 2011

On peut voir que la plupart des réacteurs sont agités et que tous sont à l'échelle de laboratoire (moins de 1,9 litre). Les conditions de formation sont différentes dans tous les cas. Aux plus basses pressions correspondent les plus basses températures. La gamme des températures existantes sont toutes basses, inférieures à 10 °C ; et pour les pressions il y a un minimum de 10 bars, même si la plupart sont dans l'intervalle de 20 à 40 bars. Nous pouvons conclure que dans la majorité des cas présentés, les conditions de formation restent proches de celles des hydrates purs de CO<sub>2</sub> : 1 – 9 °C et 14 – 43 bars (Sloan et Koh 2007).

## 1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les clathrates hydrates ont été présentés. Après une brève introduction aux hydrates de gaz, les semiclathrates ont été montrés de façon plus détaillée vu qu'ils sont les promoteurs utilisés dans ce travail de recherche. Après une présentation de la variété des structures que les semiclathrates peuvent former, leurs propriétés ont été discutées ainsi comme leurs diagrammes de phase.

Un état de l'art a été fait concernant les systèmes gazeux avec du  $\text{CO}_2$  et des sels d'ammonium et phosphonium quaternaires. Il a été constaté que ces additifs améliorent les conditions de formation (plus basses pressions et plus hautes températures) des semiclathrates avec du gaz par rapport aux hydrates de gaz respectifs. On observe aussi que les différents sels ont une influence caractéristique dans les semiclathrates mixtes formés et que la stabilité de leurs structures dépend de la concentration du sel en solution.

Ce chapitre a été finalisé avec une petite section concernant les utilisations des hydrates de gaz et des semiclathrates avec un focus dans la technologie utilisée au niveau des différents procédés de captage de  $\text{CO}_2$  par voie hydrate. Il a été présenté que dans la majorité de la littérature les réacteurs utilisés sont à l'échelle de laboratoire et que les conditions opératoires sont proches de ceux des hydrates de gaz purs.

Dans le chapitre suivant des notions de thermodynamique des hydrates de gaz et des semiclathrates seront présentés avec un focus dans le modèle eNRTL pour décrire l'activité de l'eau dans la solution en présence des électrolytes (comme les sels d'ammonium et phosphonium quaternaires). Un modèle sera aussi montré pour prédire les conditions d'équilibre des hydrates de gaz et des semiclathrates avec du gaz à partir du modèle eNRTL.



# 2 Etude thermodynamique

## 2.1 Introduction

Après avoir découvert la structure de nombreux hydrates au début des années 50, il a été possible d'établir les théories pour décrire les équilibres des propriétés macroscopiques basés sur des propriétés microscopiques. L'originalité des clathrates hydrates est que leur équilibre thermodynamique peut être en partie décrit par une approche statistique de la répartition des molécules invitées dans les cavités. Actuellement, la détermination des conditions d'équilibre des hydrates de gaz est le meilleur exemple de l'utilisation systématique de la thermodynamique statistique au niveau industriel (Sloan et Koh 2007).

Afin d'établir l'équilibre triphasé gaz-liquide-hydrate, chaque phase doit être décrite thermodynamiquement. La phase clathrate hydrate est décrite en utilisant le modèle de (van der Waals et Platteeuw, 1959) qui considère l'égalité du potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide et de l'eau dans la phase hydrate. Dans ce modèle, la phase hydrate est décrite comme un adsorbant dans lequel les cavités sont des sites pouvant piéger des molécules sur lesquels se distribuent statistiquement les gaz. La phase liquide est modélisée de façon plus classique, en utilisant l'équation de Gibbs – Duhem. Le gaz est généralement modélisé par des équations d'état cubique : van der Waals, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, ou Pavel-Teja. Dans le cas des mélanges de gaz, ces équations doivent être combinées avec des « règles de mélange ».

Dans certains cas, la phase liquide ne peut pas être décrite comme une phase idéale, en raison de la solubilité élevée du gaz, ou bien en raison de la présence d'inhibiteurs ou de la présence des électrolytes comme les sels d'ammonium quaternaires ou de phosphonium quaternaires. Dans le cas des semiclathrates de ces sels, un modèle thermodynamique est nécessaire pour déterminer le comportement non idéal de ces solutions avec suffisamment de précision. Les solutions d'électrolytes sont fortement non idéales à cause de la présence additionnelle des forces électrostatiques entre les espèces chargées. La modélisation thermodynamique de ces solutions est ainsi plus compliquée par rapport aux systèmes sans électrolytes (Clarke et Bishnoi 2004) ; (Luckas et Krissmann 2001) ; Kwaterski et Herri 2013). Il existe trois façons de modéliser des solutions d'électrolytes : la phase liquide est décrite par 1) une équation d'état pour les électrolytes ou 2) un modèle basé sur l'énergie molaire d'excès de Gibbs donc par des coefficients d'activité (Clarke et Bishnoi 2004) ou 3) une combinaison des stratégies 1) et 2). Plusieurs équations d'état pour les électrolytes comme l'équation modifiée de Trebble-Bishnoi (Clarke et Bishnoi 2004) ou l'équation d'état de la théorie d'association statistique des fluides (SAFT-VRE – “statistical associating fluid theory with variable range electrolytes” – (Galindo *et al.* 1999) ou bien de nombreuses expressions semi-empiriques de l'énergie d'excès de Gibbs

(Chen et Song 2004) ont été proposées pour définir les non-idéalités des systèmes électrolytes (Bollas *et al.* 2008 ; Bromley 1973 ; Chen et Evans 1986 ; Chen et Song 2004 ; Chen *et al.* 2001, 1982 ; Papaiconomou *et al.* 2002 ; Pitzer 1980, 1973).

L'approche typique pour modéliser le système triphasique hydrate-liquide-gaz avec des électrolytes est tout d'abord de proposer une équation d'état et/ou une approche des coefficients d'activité pour les phases fluides, puis de combiner avec le modèle de (van der Waals et Platteeuw, 1959) pour la phase solide. Englezos et Bishnoi (1988) ont présenté un modèle pour la prédiction des conditions thermodynamiques de la formation des hydrates de gaz avec des solutions d'électrolyte dans des systèmes contenant des hydrocarbures légers (comme le méthane) et des électrolytes simples ou mélangés. Ils ont utilisé le modèle représentant les coefficients d'activité de Pitzer (1973) et de Meissner (Meissner et Kusik 1972) pour définir la non-idéalité de la phase liquide. Contrairement à Englezos et Bishnoi (1988), Hsieh *et al.* (2012) ont élaboré un modèle permettant de décrire le changement des conditions de formation des hydrates dans des mélanges comportant des électrolytes et des molécules inhibitrices. Les auteurs ont combiné le modèle de van der Waals et Platteeuw avec l'équation d'état de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (Stryjek et Vera 1986), en utilisant la règle de mélange de Huron-Vidal (Michelsen 1990) avec deux modèles différents de coefficients d'activité : les modèles UNIQUAC (Yan *et al.* 1999) et COSMO-SAC (Hsieh *et al.* 2010 ; Hsieh et Lin 2011).

Kwaterski et Herri (2013) ont quant à eux choisi de décrire l'énergie d'excès de Gibbs pour les électrolytes selon une approche d'un modèle de solution contenant deux liquides non aléatoires avec la présence des électrolytes (eNRTL en anglais, (Bollas *et al.* 2008 ; Chen *et al.* 2001). Ce modèle permet de définir les non-idéalités dans la phase liquide des systèmes aqueux, avec des électrolytes forts comme le NaCl, KCl et CaCl<sub>2</sub> mais aussi des molécules non chargées comme le méthane ou le CO<sub>2</sub>. La version du modèle eNRTL avec un seul solvant représente l'énergie d'excès de Gibbs  $G_m^E$  comme la somme des contributions à courte et longue distance. La phase gazeuse dans les conditions du système gaz-liquide-hydrate est décrite par l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (Soave 1972), en prenant l'hypothèse que l'eau dans l'état vapeur est négligeable. Ils ont utilisé les constantes d'Henry pour déterminer la solubilité des gaz dans l'eau mais en considérant que le coefficient d'activité de l'eau n'était pas influencé par la présence de ces gaz dissous (Herri *et al.* 2011). Kwaterski et Herri (2013) ont par ailleurs utilisé le modèle de van der Waals et Platteeuw pour modéliser la phase hydrate.

## 2.2 Phase hydrate : Modèle de van der Waals et Platteeuw

Afin d'établir le modèle de van der Waals et de Platteeuw (1959) certaines hypothèses ont été posées au niveau de la structure de l'hydrate :

- a) La contribution des molécules hôtes à l'énergie libre totale est indépendante de l'occupation des cavités. Cette hypothèse implique également que les molécules piégées ne déforment pas la cavité.
- b) Les molécules piégées sont dans les cavités et chaque cavité ne peut pas contenir plus d'une molécule invitée.
- c) Il n'y a aucune interaction entre les molécules piégées, ce qui implique que l'énergie de chaque molécule invitée engagée est indépendante du nombre et du type de molécules invitées.
- d) La thermodynamique statistique classique est applicable à ces composants.

Van der Waals et Platteeuw (1959) ont indiqué que les hypothèses (a) – (d) sont suffisantes pour définir la majorité des hydrates. L'hypothèse (a) implique que le réseau cristallin n'est pas affecté par la présence des molécules invitées. Comme généralement la structure d'un hydrate est rigide, l'influence des molécules piégées sera petite dans les modes électronique et vibrationnel des molécules hôtes. La deuxième hypothèse est valable pour la grande majorité des hydrates connus, sauf si les hydrates formés ont des grandes cavités et de petites molécules incluses. Les hydrates qui contiennent de l'hélium He et de l'hydrogène H<sub>2</sub> peuvent violer les hypothèses (b) et (d). Bien que l'hypothèse (d) ne puisse pas être strictement vraie, les calculs numériques et les valeurs expérimentales montrent que la contribution des interactions entre les molécules incluses pour l'énergie totale est seulement de quelques pourcents (van der Waals et Platteeuw 1959).

À partir de ces hypothèses, van der Waals et Platteeuw (1959) ont obtenu l'équation 2.1 qui relie les propriétés microscopiques du système aux propriétés macroscopiques, comme la température, le volume de l'hydrate, et le potentiel chimique (Thiam 2008). La figure 2.1 permet de décrire l'équilibre comme une égalité de potentiels chimiques entre la phase hydrate et la phase liquide, mais en prenant en référence une phase hypothétique correspondant à la structure d'un hydrate vide (c'est-à-dire sans gaz piégé). Cette phase hypothétique est nommée phase  $\beta$ . La différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et dans la phase de référence  $\beta$  ( $\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}$ ) est :

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-H} = \bar{R}T \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_j \theta_j^i \right) \quad \text{Équation 2.1}$$

où  $\bar{R}$  est la constante universelle des gaz parfaits (8,3145 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), T est la température en Kelvin,  $v_i$  est le nombre de cavités de type  $i$  dans la structure de l'hydrate et  $\theta_j^i$  est le taux d'occupation des cavités de type  $i$  par molécule  $j$  de gaz, (van der Waals et Platteeuw 1959 ; Sloan et Koh 2007).

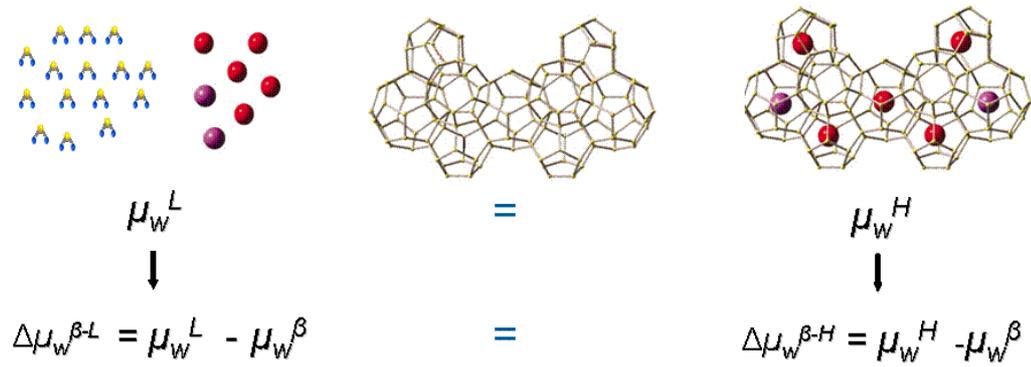


Figure 2.1 – Schéma représentatif de l'égalité des potentiels chimiques entre la phase hydrate et la phase liquide avec la phase  $\beta$  de référence au centre.

Pour déterminer le taux d'occupation, il est possible de faire une analogie entre l'adsorption d'un gaz sur une surface suivant un modèle de Langmuir et le processus de capture dans la cavité de l'hydrate. Les hypothèses pour l'adsorption isotherme de Langmuir sont (Sloan et Koh 2007) :

- L'adsorption des molécules de gaz se produit en des emplacements discrets sur la surface ;
- L'énergie d'adsorption sur la surface est indépendante de la présence d'autres molécules adsorbées ;
- Au plus, une molécule par emplacement peut être adsorbée. ;
- La vitesse d'adsorption est la conséquence des collisions des molécules de la phase gazeuse avec les sites vides ;
- Le taux de désorption dépend seulement de la quantité de molécules adsorbées sur la surface.

En remplaçant les mots « adsorption ou désorption » par « enclathration ou déclathration », le mot « emplacement » par « cavité », et le mot « surface » par « la cellule unité du cristal », on passe de l'adsorption de type Langmuir à la formation des hydrates.

La différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et dans la phase de référence  $\beta$  peut être définie en fonction de la constante de Langmuir ( $C_j^i$ ) et de la fugacité du gaz  $f_j$  :

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-H} = \bar{R}T \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_j C_j^i f_j(T,P) \right) \quad \text{Équation 2.2}$$

La constante de Langmuir pour la molécule  $j$  dans la cavité  $i$  caractérise l'interaction des forces intermoléculaires entre les molécules de la cavité et la molécule piégée, à une fugacité donnée : plus la valeur de cette constante est élevée, plus stable sera l'hydrate (Sloan et Koh 2007). L'équation 2.3 donne l'expression de la constante de Langmuir en fonction du potentiel d'interaction entre la molécule et la cavité  $w(r)$  :

$$C_j^i = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^R \exp\left(-\frac{w_j^i(r)}{k_B RT}\right) r^2 dr \quad \text{Équation 2.3}$$

où  $k_B$  ( $1,38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>) est la constante de Boltzmann,  $r$  est le rayon de la cavité, et  $w$  est le potentiel d'interaction existant entre la cavité et la molécule, fonction de la distance ( $r$ ) du centre de la cavité à la molécule invitée.

Le taux d'occupation des cavités peut être défini comme :

$$\theta_j^i = \frac{C_j^i f_j(T, P, x_j)}{1 + \sum_j C_j^i f_j(T, P, x_j)} \quad \text{Équation 2.4}$$

Dans les conditions d'équilibre du système, les fugacités des molécules invitées sont égales dans toutes les phases, donc  $f_j^H = f_j^L = f_j^G$ . Ainsi n'importe quelle valeur de fugacité peut être utilisée pour l'équation 2.4. Pour des questions pratiques, les valeurs de fugacité de la phase gazeuse seront utilisées car elles peuvent être calculées simplement à partir d'une équation d'état.

Le potentiel d'interaction  $w(r)$  d'une molécule emprisonnée à l'intérieur d'une cavité d'eau est calculé (équation 2.5) avec le modèle de Lennard-Jones et Devonshire (Lennard-Jones et Devonshire 1937) basé sur le potentiel d'interaction de Lennard-Jones entre la molécule piégée et les molécules d'eau de la cavité.

$$w(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad \text{Équation 2.5}$$

où  $\epsilon$  est le potentiel d'attraction maximal entre la molécule invitée et le réseau hôte,  $\sigma$  est la distance entre le centre de la molécule invitée et le centre de la cavité ayant un potentiel égal à zéro (lorsque les forces attractives sont égales aux forces répulsives).

McKoy et Sinanoğlu (1963) ont suggéré que le potentiel de Kihara (1951) est adapté aux molécules plus grandes et non-sphériques :

$$w(r) = 2\epsilon \left[ \frac{\sigma_{Kih}^{12}}{R^{11} r} \left( \delta^{10} + \frac{a_{Kih}}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma_{Kih}^6}{R^5 r} \left( \delta^4 + \frac{a_{Kih}}{R} \delta^5 \right) \right] \quad \text{Équation 2.6}$$

avec

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R} + \frac{a_{Kih}}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} + \frac{a_{Kih}}{R} \right)^{-N} \right] \quad \text{Équation 2.7}$$

où  $z$  est le nombre de coordination de la cavité,  $R$  est le rayon de la cavité (voir le tableau 1.1),  $a_{Kih}$  est le rayon du noyau sphérique de la molécule invitée, et  $N = 4, 5, 10, 11$  selon le  $\delta$ .

Les paramètres  $\varepsilon_{Kih}$ ,  $a_{Kih}$ , et  $\sigma_{Kih}$  s'appellent les paramètres de Kihara. Ils sont spécifiques pour chaque molécule invitée et indépendants du type de cavité. Les propriétés caractéristiques de la cavité sont le nombre de coordination et le rayon (Kihara 1951). Les paramètres de Kihara sont obtenus par régression des données expérimentales sur l'équilibre des hydrates. Dans le tableau 2.1, on peut observer les paramètres de Kihara pour l'azote, le dioxyde de carbone et le méthane. Les paramètres de Kihara sont spécifiques pour chaque molécule et ne changent pas selon le type de cavité. Par contre,  $z$  et  $R$  sont dépendants des propriétés des cavités. Les règles de combinaison suivantes sont employées pour calculer les paramètres de Kihara pour l'équation 2.8 basée sur les paramètres de Kihara de l'eau (eau) et du gaz (G) (Kihara 1951).

$$a_{Kih} = \frac{a_G + a_{eau}}{2} \quad \varepsilon_{Kih} = \sqrt{\varepsilon_G + \varepsilon_{eau}} \quad \sigma_{Kih} = \frac{\sigma_G + \sigma_{eau}}{2} \quad \text{Équation 2.8}$$

Tableau 2.1 – Paramètres de Kihara pour les hydrates d'azote, de dioxyde carbone et de méthane (Herri et Chassefiere 2012)

Component	$\varepsilon_{Kih}/k$ K	$\sigma_{Kih}$ Å	$a_{Kih}$ Å
N <sub>2</sub>	133,13	3,0993	0,3526
CO <sub>2</sub>	178,21	2,873	0,6805
CH <sub>4</sub>	166,36	3,05	0,3834

## 2.3 Phase liquide : Potentiel chimique de l'eau

Le potentiel chimique de l'eau dans la phase aqueuse est obtenu par la thermodynamique classique avec l'expression de Gibbs-Duhem, qui donne la variation de l'enthalpie libre en fonction de la pression et de la température. Les conditions de référence sont une température  $T^0$  égale à 273.15 K et une pression  $P^0$  égale à 0 (Herri *et al.* 2011). La différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide et dans la phase hypothétique  $\beta$  est :

$$\frac{\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau} (T, P, x)}{\bar{R}T} = \frac{\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}^{\circ} (T^0, P^0)}{\bar{R}T^0} - \int_{T^0}^T \frac{\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T, P^0)}{\bar{R}T^2} dT + \int_{P^0}^P \frac{\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^{\circ} (T, P^0)}{\bar{R}T} dP + \ln a_{eau}^{L_{eau}} (T, P, x) \quad \text{Équation 2.9}$$

où  $x$  est le vecteur des fractions molaires et  $a_{eau}^{L_{eau}} = a_{x,eau}^{L_{eau}}$  est l'activité de l'eau dans la phase liquide. L'activité de l'eau est une fonction du coefficient d'activité de l'eau,  $\gamma_{x,eau}^{L_{eau}}$ , et de la fraction molaire de l'eau dans la phase liquide  $x_{eau}^{L_{eau}}$  :  $a_{eau}^{L_{eau}} = x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{x,eau}^{L_{eau}}$ .

Le premier terme de l'équation 2.9 est la différence entre le potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase de référence  $\beta$ . Sa valeur peut être obtenue à partir des données expérimentales. Le deuxième terme représente la variation du potentiel chimique due à la température. La différence d'enthalpie  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$  est également une fonction de la température. Sloan et Koh (2007) ont proposé une expression pour l'enthalpie qui exprime l'influence de la température au moyen d'une relation thermodynamique connue :

$$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T, P^0) = \Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \Delta_{\beta}^{L_{eau}} C_{p,m,eau}^{\circ} (T, P^0) dT \quad \text{Équation 2.10}$$

avec

$$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} C_{p,m,eau}^{\circ} (T, P^0) = \Delta_{\beta}^{L_{eau}} C_{p,m,eau}^{\circ} (T^0, P^0) + b(T - T^0) \quad \text{Équation 2.11}$$

Les paramètres  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ ,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} C_{p,m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ , et  $b$  sont déterminés à partir des valeurs expérimentales. L'équation 2.11 est donc une relation empirique linéaire définissant une capacité calorifique isobarique. Le paramètre de l'enthalpie ( $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ ) est un paramètre de premier ordre pour la détermination du potentiel chimique de l'eau.

Le troisième terme de l'équation 2.9 correspond à la variation du potentiel chimique due à la pression. Si on considère que le volume molaire ne change pas avec la pression,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^{\circ}$  peut être remplacé par une propriété de référence comme  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ , et être obtenu à partir de valeurs expérimentales.  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$  est un paramètre de premier ordre. Il a été mesuré avec une grande précision par von Stackelberg (1951) par diffraction par rayons X.

Il est donc important de déterminer les propriétés de référence :  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ ,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} C_{p,m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ ,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ ,  $b$  et  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^{\circ} (T^0, P^0)$ , pour obtenir la différence de potentiel chimique entre la phase liquide et la phase hypothétique, et pouvoir employer l'équation 2.9. Pour simplifier la lecture, nous noterons ces grandeurs de la manière suivante,

respectivement :  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}^0$ ,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} Cp_{m,eau}^0$ ,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^0$ ,  $b$  et  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^0$ . Les conditions de référence sont indépendantes de la nature de la molécule invitée emprisonnée, en raison de l'hypothèse de non déformation des cavités par l'emprisonnement de la molécule invitée. Ainsi elles dépendent seulement des propriétés de l'hydrate formé. Les propriétés de référence doivent être précises afin d'avoir des paramètres de Kihara fiables. Les propriétés de référence varient d'un auteur à l'autre en raison des techniques de mesure, des méthodes expérimentales, et des hypothèses de calcul employées. Sur le tableau 2.2, on peut noter la grande variabilité de ces valeurs. Il est donc important d'utiliser des valeurs de paramètres de Kihara qui ont été déterminées à partir d'un modèle dont on connaît les valeurs des paramètres de référence.

Tableau 2.2 – Paramètres macroscopiques des hydrates de gaz et de la glace (Sloan et Koh 2007)

Structure I		Structure II		Références
$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}^0$ (J/mol)	$\Delta_I^{\beta} H_{m,eau}^0$ (J/mol)	$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}^0$ (J/mol)	$\Delta_I^{\beta} H_{m,eau}^0$ (J/mol)	
699	0	820	0	van der Waals et Platteeuw (1959)
1255,2	753	795	837	Child (1964)
1297	1389	937	1025	Dharmawardhana (1980)
1120	931	1714	1400	John <i>et al.</i> (1985)
1287	931	1068	764	Handa et Tse (1986)
$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^0 = \Delta_I^{\beta} H_{m,eau}^0 - 6011$ où 6011 est l'enthalpie de fusion de la glace (J/mol)				

Le tableau 2.3 montre les paramètres de référence pour les hydrates de gaz répertoriés par Sloan pour la Structure I et la Structure II.

Tableau 2.3 – Paramètres de référence des hydrates de gaz de Sloan (Sloan et Koh 2007)

	Unité	Structure I	Structure II
$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^0$	$10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	4,5959	4,99644
$\Delta_{\beta}^{L_{eau}} Cp_{m,eau}^0$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-38,12	-38,12
$b$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	0,141	0,141

En première approximation, on peut considérer que la phase liquide est une phase idéale et ainsi que le coefficient d'activité prend la valeur de 1, et définir la valeur de l'activité de l'eau comme égale à sa fraction molaire :  $a_{x,eau}^{L_{eau}} = x_{eau}^{L_{eau}}$ . D'un point de vue pratique,  $a_{x,eau}^{L_{eau}}$  est un paramètre de deuxième ordre par rapport aux paramètres suivants :  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} V_{m,eau}^0$ ,  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} H_{m,eau}^0$  et  $\Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}^0$ .

Par contre, la présence de molécules polaires ou des sels dans la phase aqueuse provoque des déviations fortes à l'idéalité. Il est alors nécessaire d'évaluer le coefficient d'activité de l'eau de façon rigoureuse. Le coefficient d'activité de l'eau peut être calculée à partir d'un modèle de Pitzer-Debye-Hückel pour les interactions électrostatiques à longue distance et le modèle eNRTL (Chen *et al.* 1982 ; Chen et Evans 1986) ou le modèle de Pitzer (1973, 1980) pour définir les interactions à courte distance. Nous avons choisi le modèle eNRTL pour définir le comportement de l'eau et des autres composants de la phase aqueuse car la bibliographie présentait des données précises pour décrire les équilibres de sels d'ammonium quaternaires. Ce modèle a été implémenté dans notre logiciel GasHyDyn de façon à pouvoir calculer les conditions d'équilibre des hydrates de gaz en présence de sels simples tels que NaCl, ou de sels de peralkylonium qui peuvent aussi former des semiclathrates. Ainsi, un calcul des coefficients d'activité de toutes les espèces chimiques est implémenté dans le logiciel pour le cas plus général de plusieurs composants, suivant une première méthode (Chen et Evans 1986) et une amélioration de cette première méthode (Bollas *et al.* 2008). Comme les expressions du modèle eNRTL pour les coefficients d'activité sont complexes, le logiciel a été testé par rapport aux données de la littérature (Chen et Evans 1986), puis sur des équilibres de clathrates hydrates (Kwaterski et Herri 2013).

### 2.3.1 Introduction au modèle eNRTL

Le modèle eNRTL (Chen *et al.* 1982, 1986, 2001 ; Chen et Song 2004 ; Bollas *et al.* 2008) décrit l'énergie molaire d'excès de Gibbs dans un système électrolyte avec plusieurs constituants pour un cas général, en utilisant les caractéristiques élémentaires des solutions électrolytes. Le modèle prend en compte les interactions à longues distances (indice LD) et à courtes distances (indice CD) des forces inter-ioniques entre les différentes espèces présentes en solution, en séparant l'énergie molaire d'excès de Gibbs  $G_m^{E*}$  en deux termes  $G_{m,LD}^{E*}$  et  $G_{m,CD}^{E*}$  (Chen *et al.* 1982) respectivement :

$$G_m^{E*} = G_{m,LD}^{E*} + G_{m,CD}^{E*} \quad \text{Équation 2.12}$$

où  $G_{m,LD}^{E*}$  est la contribution à longue distance et  $G_{m,CD}^{E*}$  est la contribution à courte distance. L'astérisque correspond à l'état de référence non symétrique, dont la définition est donnée plus

loin. Lorsque  $G_m^E$  ou  $G_m^{E*}$  sont décrits individuellement, des expressions pour les coefficients d'activité symétriques  $\gamma_{x,j}$  et pour les coefficients d'activité non symétriques  $\gamma_{x,j}^*$  peuvent être dérivées de façon usuelle à partir des relations thermodynamiques habituelles.

Le coefficient d'activité  $\gamma_{x,j}$  décrit la déviation d'une phase donnée par rapport à une solution idéale. Il se calcule à partir d'énergie molaire d'excès de Gibbs  $G_m^E$  suivant l'équation suivante :

$$\ln \gamma_{x,j} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial (n G_m^E)}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq j} \quad \text{Équation 2.13}$$

où  $n$  est la quantité totale des moles des espèces présentes dans le système et  $n_j$  est la quantité d'une espèce  $j$  en moles. À partir du coefficient d'activité symétrique  $\gamma_{x,j}$ , le coefficient d'activité non symétriques  $\gamma_{x,j}^*$  peut être déterminé par :

$$\gamma_{x,j}^* = \frac{\gamma_{x,j}}{\gamma_{x,j}^\infty} \quad (\text{pour tout les } j \in \{S_m \cup S_C \cup S_A\} \setminus \{\text{eau}\}) \quad \text{Équation 2.14}$$

où  $\gamma_{x,j}^\infty$  est le coefficient d'activité à dilution infinie qui correspond à :

$$\gamma_{x,j}^\infty = \lim_{x_{\text{eau}} \rightarrow 1} \gamma_{x,j} \quad \text{Équation 2.15}$$

Quand on dérive les coefficients d'activité des ions à dilution infinie dans des systèmes multi composants électrolytes, il faut agir avec précaution et vérifier si cette valeur limite existe ou pas au sens mathématique. Nous aborderons ce problème dans la section IV concernant les interactions à courte distance.

Le coefficient d'activité s'exprime en fonction de la fraction molaire (symbole «  $x$  ») et il est une fonction de la composition. En terme de molalité (indice «  $m$  »), le coefficient d'activité se décompose selon :

$$\gamma_{m,j}^* = \gamma_{x,j}^* x_{\text{eau}} \quad (\text{pour tous les } j \in \{S_m \cup S_C \cup S_A\} \setminus \{\text{eau}\}) \quad \text{Équation 2.16}$$

Avec les équations 2.12, 2.13 et 2.14, le logarithme du coefficient d'activité pour l'espèce  $j$   $\ln \gamma_{x,j}$  pour toutes les espèces en solution est donné par (le raisonnement pour  $\gamma_{x,j}^*$  est analogue) :

$$\ln \gamma_{x,j} = \ln \gamma_{x,j,LD} + \ln \gamma_{x,j,CD} \quad \text{Équation 2.17}$$

où  $\gamma_{x,j,LD}$  et  $\gamma_{x,j,CD}$  sont les contributions respectives dans le calcul de  $\ln \gamma_{x,j}$ . Dans les sections suivantes, nous avons seulement retenu la plus récente modification de Bolla *et al.* (2008) de la version originale du modèle eNRTL de Chen et Evans (1984) pour décrire le modèle.

## 2.3.2 Composition du système

Le système est une solution comportant de nombreuses espèces électrolytes constituée de  $N_m + 1$  composants moléculaires  $m_0, m_1, \dots, m_{N_m}$ .  $m_0$  est le composant moléculaire « solvant » (dans notre cas : eau).  $m_1, \dots, m_{N_m}$  sont les solutés présents comportant  $N_C$  espèces cationiques  $C_1, \dots, C_{N_C}$  et  $N_A$  espèces anioniques  $A_1, \dots, A_{N_A}$ . Les différents groupes d'espèces sont notés  $S_m, S_C$  et  $S_A$ , c.-à-d. :

$$S_m = \{m_0, m_1, \dots, m_{N_m}\} \quad \text{Équation 2.18}$$

$$S_C = \{C_1, \dots, C_{N_C}\} \quad \text{Équation 2.19}$$

$$S_A = \{A_1, \dots, A_{N_A}\} \quad \text{Équation 2.20}$$

Plus spécifiquement, les systèmes traités sont composés par des électrolytes forts  $C_{v_{C,CA}} A_{v_{A,CA}}$  (nommés CA) qui se dissocient complètement en  $v_{C,CA}$  cations  $C^{z_C+}$  et en  $v_{A,CA}$  anions  $A^{|z_A| -}$  :



Ainsi, la composition du système peut être décrite au moyen de la fraction molaire  $x_j$  pour n'importe quelle espèce  $j$ , obtenue à partir du nombre de moles totales de chaque espèce  $n_j$  selon la relation suivante :

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_{j \in S_m \cup S_C \cup S_A} n_j} \quad (\text{pour tous les } j \in \{S_m \cup S_C \cup S_A\}) \quad \text{Équation 2.22}$$

## 2.3.3 Contribution des interactions à longue distance

Dans le modèle eNRTL, la contribution des interactions à longue distance dans  $G_m^{E*}$ ,  $G_{m,LD}^{E*}$ , est exprimée à partir de l'expression de Debye-Hückel modifiée par Pitzer (1973, 1980), indiqué par l'indice « PDH »,  $G_{m,LD}^{E*} = G_{m,PDH}^{E*}$ , où le solvant est considéré comme un continuum diélectrique. Les variables thermodynamiques indépendantes les unes des autres utilisées dans l'équation sont la température, le volume molaire, le potentiel chimique du solvant et les nombres de moles de toutes les espèces dissoutes (McMillan et Mayer 1945). Ainsi l'équation de Pitzer-Debye-Hückel est basée dans un état de référence non symétrique où  $G_{m,PDH}^{E*}$  disparaît quand la fraction molaire du solvant approche l'unité.

$$\lim_{x_{eau} \rightarrow 1} G_{m,PDH}^{E*} = 0 \quad \text{Équation 2.23}$$

où  $x_{eau}$  est la fraction molaire du solvant.  $x_{eau} \rightarrow 1$  est équivalent à la condition  $\sum_{j \neq eau} x_j \rightarrow 0$ . L'expression est donc bien non symétrique.  $G_{m,PDH}^{E*}$  disparaît si la concentration du solvant tend vers l'unité. Par contre, de la même manière, les espèces solutés approchent de leur valeur à dissolution infinie. L'équation proposée par Pitzer (1980) pour  $G_{m,PDH}^{E*}$  est :

$$\frac{G_{m,LD}^{E*}}{RT} = \frac{G_{m,PDH}^{E*}}{RT} = -4 A_\varphi (MM_{eau} m^\circ)^{-1/2} \frac{I_x}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{-1/2}) \quad \text{Équation 2.24}$$

Dans l'équation 2.24,  $T$  est la température absolue,  $MM_{eau}$  est la masse molaire de l'eau,  $A_\varphi$  est le paramètre de Debye-Hückel,  $m^\circ$  est la valeur standard de molalité (1 mol/kg),  $\rho$  est le paramètre de « closest approach » (un paramètre qui prend en compte les interactions des ions, c.-à-d., un paramètre de proximité des ions), et  $I_x$  est la force ionique définie par rapport aux fractions molaires des composants de la solution selon la relation suivante :

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{j \in S_C \cup S_A} z_j^2 x_j \quad \text{Équation 2.25}$$

La somme dans l'expression 2.25 prend en compte tous les ions en solution. Comme pour les espèces moléculaires  $z_j = 0$ , on peut aussi agrandir la somme à toutes les espèces présentes dans la phase aqueuse.

Le paramètre de Debye-Hückel ( $A_\varphi$ ) est exprimé selon :

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_{Av} \rho_{eau}^\circ}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\varepsilon_{eau}^\circ k_B T} \right)^{3/2} \quad \text{Équation 2.26}$$

où  $N_{Av}$  est le nombre d'Avogadro,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $e$  est la charge élémentaire, et  $\rho_{eau}^\circ$  et  $\varepsilon_{eau}^\circ$  sont respectivement la masse volumique et la constante diélectrique du solvant pur. Pour le cas où l'eau est le solvant,  $A_\varphi$  devient une fonction empirique de la température comme définie par Chen *et al.* (1982) : cette expression a été utilisée dans notre modèle.

Le paramètre de « closest approach » prend la valeur de 14,9 comme recommandé par Chen *et al.* (1982, 1986).

L'expression générale donnant la contribution des interactions à longue distance pour le coefficient d'activité est dérivée de l'équation 2.24 par la relation 2.13 :

$$\ln \gamma_{x,j,LD}^* = -A_\varphi (MM_{eau} m^\circ)^{-1/2} \left( \left( \frac{2z_j^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_j^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right) \quad \text{Équation 2.27}$$

Cette expression est valable pour toutes les espèces ioniques et moléculaires présentes au sein de la solution, c.-à-d.,  $j \in \{S_m \cup S_C \cup S_A\}$ .

### 2.3.4 Contribution des interactions à courte distance

Une version modifiée du modèle NRTL de Renon et Prausnitz (1968) est utilisée pour définir la contribution des interactions à courte distance  $G_{m,CD}^{E*}$ . Le modèle est basé sur la définition de composition locale (indice CL),  $G_{m,CD}^{E*} = G_{m,CL}^{E*}$ . En opposition au modèle de Pitzer-Debye-Hückel, le modèle NRTL modifié est basé sur un état de référence symétrique. Le modèle donne une expression pour  $G_{m,CD}^E$ , l'énergie molaire d'excès de Gibbs dans un état de référence symétrique plutôt que pour  $G_{m,CD}^{E*}$ . Le modèle considère les états de référence pour les différents constituants du système suivants :

- pour le solvant, l'état de référence est l'état liquide pure ;
- pour les solutés moléculaires, leur état de référence est un liquide hypothétique, où la concentration du solvant est égale à zéro, c'est-à-dire une phase exclusivement composée par des solutés moléculaires ;
- et finalement, pour les électrolytes, leur état de référence est similaire aux composants moléculaires, une phase liquide hypothétique composée par les solutés électrolytes mélangés de façon homogène.

$$\lim_{\bar{x}_{eau} \rightarrow 1} G_{m,CD}^E = 0 \quad \text{Équation 2.28}$$

$$\lim_{\bar{x}_m \rightarrow 1} G_{m,CD}^E = 0 \quad (\text{pour tout les } m \in S_m \setminus \{\text{eau}\}) \quad \text{Équation 2.29}$$

$$\lim_{\bar{x}_{CA} \rightarrow 1} G_{m,CD}^E = 0 \quad (\text{pour tout les } CA \in S_{CA}) \quad \text{Équation 2.30}$$

où  $\bar{x}_{eau}$ ,  $\bar{x}_m$  et  $\bar{x}_{CA}$  sont les fractions molaires du solvant, du soluté moléculaire et des composants solutés électrolytes, respectivement.

La valeur de référence pour définir la contribution à courte distance de l'énergie molaire d'excès de Gibbs est l'énergie molaire résiduelle de Gibbs des composants moléculaires purs pour chaque  $m \in S_m$ . Pour les espèces électrolytes,  $C \in S_C$  et  $A \in S_A$ , la référence pour l'énergie molaire résiduelle de Gibbs est la phase liquide hypothétique composée exclusivement par un mélange homogène de solutés électrolytes (Chen et Evans 1986).

$$G_{m,m-cellule}^{R^o} = g_{mm} \quad (\text{pour tout les } m \in S_m) \quad \text{Équation 2.31}$$

$$G_{m,C-cellule}^{R,ref} = \sum_{A \in S_A} Y_A g_{AC} \quad (\text{pour tout les } C \in S_C) \quad \text{Équation 2.32}$$

$$G_{m,A-cellule}^{R,ref} = |z_A| \sum_{C \in S_C} Y_C g_{CA} \quad (\text{pour tout les } A \in S_A) \quad \text{Équation 2.33}$$

Dans les expressions 2.31 à 2.33,  $g_{mm}$ ,  $g_{AC}$  et  $g_{CA}$  sont les énergies d'interactions existant entre les molécules (m-m), entre anion et cation (A-C) et entre cation et anion (C-A). L'indice « i-cellule » (où  $i$  correspond  $m$  pour les molécules, à  $C$  pour les cations et à  $A$  pour les anions) indique pour quelle type de espèce l'énergie d'excès de Gibbs est déterminée. Pour les coefficients d'activité des espèces ioniques, la référence symétrique implique que les coefficients d'activité tendent vers l'unité, si pour chaque  $C \in S_C$  (ou  $A \in S_A$ ) tous les autres ions disparaissent à l'exception du contre ion  $A \in S_A$  (ou  $C \in S_C$ ). Il s'agit donc de l'état de référence du composant électrolyte CA.

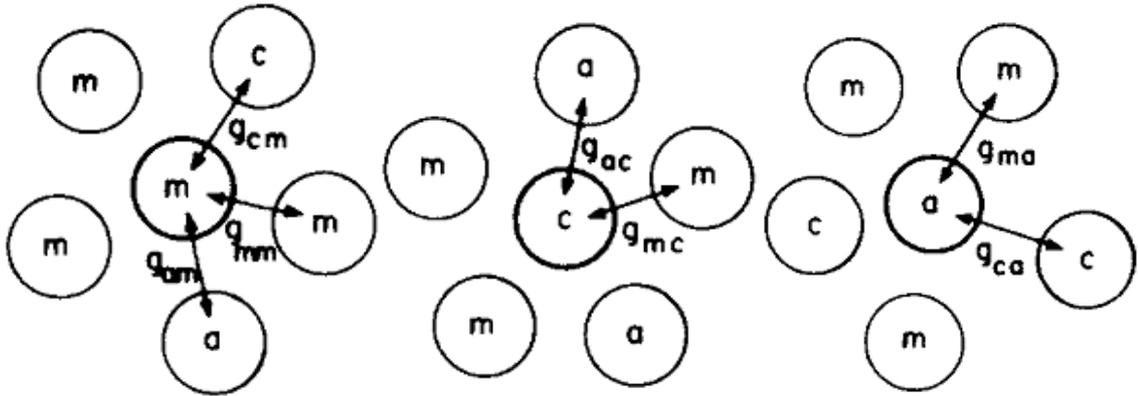


Figure 2.2 – Trois types de cellule considérés par Chen *et al.* (1982) pour les interactions à courte distance.

On considère que, dans notre système, les trois types de cellules montrés dans la figure 2.2 sont les cellules présentes dans notre système. Le premier cas correspond à une molécule centrale entourée par des molécules, des cations et des anions avec l'hypothèse d'électroneutralité. Les deux autres cas correspondent à un cation central ou un anion central avec un voisinage composé par des molécules et des espèces de charge opposée, mais sans ions ayant la même charge. L'hypothèse de répulsion entre des ions de même charge est équivalente à dire que les interactions anion-anion et cation-cation sont plus grandes que toutes les autres interactions à courte distance (Chen *et al.* 1982).

Dans les équations 2.32 et 2.33,  $Y_A$  et  $Y_C$  correspondent à des fractions de charge ionique définies selon Chen et Song (2004) par :

$$Y_A = \frac{X_A}{\sum_{A' \in S_A} X_{A'}} \quad \text{Équation 2.34}$$

$$Y_C = \frac{X_C}{\sum_{C \in \mathcal{S}_C} X_C} \quad \text{Équation 2.35}$$

Dans les équations 2.34 et 2.35,  $X_j$  est la fraction molaire effective de l'espèce  $j$  qui est définie par (Chen et Evans 1986) :

$$X_j = x_j \epsilon_j \quad \text{avec} \quad \epsilon_j = \begin{cases} 1 & \text{pour } j \in \mathcal{S}_m \\ \tilde{x}_j & \text{pour } j \in \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A \end{cases} \quad \text{Équation 2.36}$$

D'une manière analogue à la procédure de dérivation de l'expression de  $G_{m,CD}^{E*}$  pour les mélanges binaires de Chen *et al.* (1982), l'équation suivante pour les systèmes multi-constituants est écrite (Chen et Evans 1986) :

$$\begin{aligned} \frac{G_{m,CD}^{E*}}{RT} = & \sum_{m \in \mathcal{S}_m} X_m \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_{j'} G_{j'm}} + \sum_{C \in \mathcal{S}_C} X_C \sum_{A \in \mathcal{S}_A} Y_A \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_A} X_j G_{jC,CA} \tau_{jC,CA}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_A} X_{j'} G_{j',AC}} \\ & + \sum_{A \in \mathcal{S}_A} X_A \sum_{C \in \mathcal{S}_C} Y_C \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_j G_{jA,CA} \tau_{jA,CA}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_{j'} G_{j',AC}} \end{aligned} \quad \text{Équation 2.37}$$

où  $G_{jm}$ ,  $G_{jC,AC}$  et  $G_{jA,CA}$  sont les facteurs de type Boltzmann décrit ci-après et  $\tau_{jm}$ ,  $\tau_{jC,CA}$  et  $\tau_{jA,AC}$  sont les paramètres (isothermes) d'énergie d'interaction adimensionnels (Chen et Evans 1986 ; Chen et Song 2004). Les facteurs de type Boltzmann  $G_{jm}$  pour  $j = m, C$  et  $A$  sont calculés pour tous les  $m \in \mathcal{S}_m$  en accord avec les définitions proposées par Chen et Evans (1986) et par Chen et Song (2004) :

$$G_{m'm} = \exp(-a_{m'm} \tau_{m'm}) \quad (\text{pour tous les } m' \in \mathcal{S}_m, m \in \mathcal{S}_m) \quad \text{Équation 2.38}$$

$$G_{Cm} = \sum_{A \in \mathcal{S}_A} Y_A G_{CA,m} \quad (\text{pour tous les } C \in \mathcal{S}_C, m \in \mathcal{S}_m) \quad \text{Équation 2.39}$$

$$G_{Am} = \sum_{C \in \mathcal{S}_C} Y_C G_{CA,m} \quad (\text{pour tous les } A \in \mathcal{S}_A, m \in \mathcal{S}_m) \quad \text{Équation 2.40}$$

Le facteur  $G_{CA,m}$  est calculé à partir d'une expression suggéré par Augsten *et al.* (1989) :

$$G_{CA,m} = \exp(-a_{CA,m} \tau_{CA,m}) \quad (\text{pour tout les } m \in \mathcal{S}_m, C \in \mathcal{S}_C, A \in \mathcal{S}_A) \quad \text{Équation 2.41}$$

où  $a_{CA,m}$  et  $\tau_{CA,m}$  sont les paramètres basiques du modèle. Les facteurs de type Boltzmann  $G_{jC,AC}$  pour  $j = m$  et  $A$ , et  $G_{jA,CA}$  pour  $j = m$  et  $C$ , sont définis de manière analogue aux équations 2.38 et 2.41 par (Augsten *et al.* 1989) :

$$G_{jC,AC} = \exp(-a_{jC,AC} \tau_{jC,AC}) \quad (\text{pour tous les } j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_A) \quad \text{Équation 2.42}$$

$$G_{j,A,CA} = \exp(-a_{j,A,CA}\tau_{j,A,CA}) \text{ (pour tous les } j \in S_m \cup S_C) \quad \text{Équation 2.43}$$

Les facteurs de type Boltzmann sont appelés de cette manière parce qu'ils sont exprimés suivant une expression de type exponentiel comme dans les équations 2.38 et 2.41-2.43. De plus, dans ces expressions, les quantités adimensionnelles  $a_{m'm}$ ,  $a_{jC,AC}$  et  $a_{jA,CA}$  sont appelées les facteurs non-aléatoires, définis par tous les  $m \in S_m$ .

Les paramètres d'énergie d'interaction adimensionnels  $\tau_{jm}$  sont obtenus pour tous les  $m \in S_m$  selon Chen et Song (2004) :

$$\tau_{Cm} = -\frac{\ln G_{Cm}}{a_{Cm}} \text{ (pour tout les } C \in S_C) \quad \text{Équation 2.44}$$

$$\tau_{Am} = -\frac{\ln G_{Am}}{a_{Am}} \text{ (pour tout les } A \in S_A) \quad \text{Équation 2.45}$$

où les facteurs non-aléatoires  $a_{jm}$  sont calculés par la même règle de mélange utilisée pour  $G_{jm}$  dans les expressions 2.39 et 2.40 (Chen et Evans 1986, Chen et Song 2004), sachant que  $a_{CA,m} \equiv a_{m,CA}$  :

$$a_{Cm} = \sum_{A \in S_A} Y_A a_{CA,m} \text{ (pour tout les } C \in S_C, m \in S_m) \quad \text{Équation 2.46}$$

$$a_{Am} = \sum_{C \in S_C} Y_C a_{CA,m} \text{ (pour tout les } A \in S_A, m \in S_m) \quad \text{Équation 2.47}$$

Puisque les facteurs non-aléatoires  $a_{A'C,AC} \equiv a_{AC,A'C}$  et  $a_{C'A,CA} \equiv a_{CA,C'A}$  ainsi que les paramètres d'énergie d'interaction adimensionnels  $\tau_{A'C,AC}$ ,  $\tau_{AC,A'C}$ ,  $\tau_{C'A,CA}$  et  $\tau_{CA,C'A}$  appartiennent aux paramètres basiques du modèle,  $\tau_{mC,AC}$  et  $\tau_{mA,CA}$  sont des quantités dépendantes de la composition et sont dérivées par les relations suivantes (Bollas *et al.* 2008, Chen et Song 2004) :

$$\tau_{mC,AC} = \tau_{Cm} - \frac{a_{CA,m}}{a_{mC,AC}} (\tau_{CA,m} - \tau_{m,CA}) \text{ (pour tous les } m \in S_m, C \in S_C, A \in S_A) \quad \text{Équation 2.48}$$

$$\tau_{mA,CA} = \tau_{Am} - \frac{a_{CA,m}}{a_{mA,CA}} (\tau_{CA,m} - \tau_{m,CA}) \text{ (pour tous les } m \in S_m, C \in S_C, A \in S_A) \quad \text{Équation 2.49}$$

Comme pour  $\tau_{m'm}$  et  $\tau_{CA,m}$  introduits dans les équations 2.38 et 2.41,  $\tau_{m,CA}$  représente encore un autre paramètre indépendant du modèle. Au contraire de  $a_{mC,AC}$  et  $a_{mA,CA}$  qui ne sont pas des valeurs indépendantes et sont données par (Bollas *et al.* 2008, Chen et Evans 1986) :

$$a_{mC,AC} = a_{Cm} \text{ (pour tous les } m \in S_m, C \in S_C, A \in S_A) \quad \text{Équation 2.50}$$

$$a_{mA,CA} = a_{Am} \quad (\text{pour tous les } m \in S_m, C \in S_C, A \in S_A) \quad \text{Équation 2.51}$$

Le coefficient d'activité du solvant dans la phase liquide,  $\gamma_{x, eau}^{L_{eau}}$ , est d'une importance fondamentale pour la détermination de l'activité de l'eau,  $a_{x, eau}^{L_{eau}}$ , qui apparaît dans l'équation 2.9. Nous présentons donc ici explicitement l'expression de  $\ln \gamma_{x, m, CD}$ . Avec l'application de l'équation 2.13 à  $G_{m, CD}^E$  comme définie par la relation 2.37, et après avoir différencié cette expression par rapport à  $n_j$  pour  $j = m$  ( $m \in S_m$ ), on arrive à l'expression voulue pour la contribution à courte distance pour le coefficient d'activité dans un état de référence symétrique  $\gamma_{x, m, CD}$  pour l'espèce moléculaire  $m$  :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{x, m, CD} = & \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_{j'} G_{j'm}} + \sum_{m' \in S_m} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_{j'} G_{j'm}} \left( \tau_{mm'} - \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_{j'} G_{j'm'}} \right) \\ & + \sum_{C \in S_C} \sum_{A' \in S_A} \frac{Y_{A'} X_C G_{mC, A'C}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_A} X_{j'} G_{j'C, A'C}} \left( \tau_{mC, A'C} - \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_A} X_j G_{jC, A'C} \tau_{jC, A'C}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_{j'} G_{j'C, A'C}} \right) \\ & + \sum_{A \in S_A} \sum_{C' \in S_C} \frac{Y_{C'} X_A G_{mA, C'A}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C} X_{j'} G_{j'A, C'A}} \left( \tau_{mA, C'A} - \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_C} X_j G_{jA, C'A} \tau_{jA, C'A}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C} X_{j'} G_{j'A, C'A}} \right) \end{aligned} \quad \text{Équation 2.52}$$

L'équation 2.52 est valable pour tous les  $m \in S_m$ . Puisque le coefficient d'activité pour le solvant  $m = m_0 = eau$  est normalisé par rapport à l'état de référence pour un constituant pur, en accord avec la convention non symétrique, on n'as pas besoin d'ajuster la valeur trouvée par l'équation 2.46 pour  $\ln \gamma_{x, m, CD}$  avec  $m = eau$ . Par contre, pour calculer les coefficients d'activité des espèces solutés moléculaires (supercritiques) ( $m \in S_m \setminus \{eau\}$ ), qui sont obtenus avec la loi de Henry en concordance avec la convention non symétrique, il est nécessaire de normaliser le coefficient d'activité pour l'état de dilution infinie pour dériver correctement l'expression de  $\ln \gamma_{x, m, CD}^*$ . Même si la présence des solutés moléculaires dans la phase liquide a été négligée dans le cas de nos calculs et qu'ainsi la normalisation en accord avec la loi de Henry n'est pas nécessaire, la relation pour  $\ln \gamma_{x, m, CD}^\infty$  (Chen et Song 2004) est donnée ici pour des raisons d'exhaustivité. Elle est dérivée à partir de l'expression 2.15 :

$$\ln \gamma_{x, m, CD}^\infty = \tau_{eau m} + G_{m eau} \tau_{m eau} \quad (\text{pour tous les } m \in S_m \setminus \{eau\}) \quad \text{Équation 2.53}$$

Les expressions pour les contributions à courte distance du coefficient d'activité des espèces ioniques ne sont pas explicitement requises pour la modélisation des hydrates de gaz parce que seul le coefficient d'activité du solvant  $\gamma_{x, eau}^{L_{eau}}$  est nécessaire. Cependant, elle seront tout de

même présentées pour deux raisons : premièrement, les expressions de  $\ln \gamma_{x,C,CD}$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}$  sont en accord avec la version la plus récente du modèle eNRTL, et  $\ln \gamma_{x,C,\pm,CD}^*$  et  $\ln \gamma_{x,A,\pm,CD}^*$  ont été implémentées dans notre logiciel ; deuxièmement, les équations pour  $\ln \gamma_{x,C,CD}$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}$  présentes dans la littérature Bollas *et al.* (2008) présentent une faute d'écriture et les relations pour  $\ln \gamma_{x,C,CD}^\infty$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}^\infty$  données dans la version du modèle de Bollas *et al.* (2008) sont ainsi fausses.

Le coefficient d'activité ionique moyen est, en opposition aux coefficients d'activités individuels, une quantité qui est directement obtenue à partir des données expérimentales. Il est défini en fonction des coefficients d'activité individuels du cation et de l'anion qui constituent le couple ionique, et correspond à la relation suivante :

$$\ln \gamma_{x,CA,\pm} = \frac{v_{C,CA} \ln \gamma_{x,C} + v_{A,CA} \ln \gamma_{x,A}}{v_{C,CA} + v_{A,CA}} = \frac{z_C \ln \gamma_{x,A} + |z_A| \ln \gamma_{x,C}}{z_C + |z_A|} \quad \text{Équation 2.54}$$

où  $v_{C,CA}$  et  $v_{A,CA}$  sont respectivement les coefficients stœchiométriques cationique et anionique de la combinaison cation-anion et  $z_C$  et  $z_A$  sont les nombres de charge du cation et de l'anion.

De façon à dériver les expressions des coefficients d'activité des espèces ioniques, la détermination de la première dérivée partielle de la fonction  $G_{CD}^E$  par rapport à  $n_j$ , le nombre de moles de  $j$ , est requise. Comme les fractions de charge ionique  $Y_C$  et  $Y_A$  apparaissent dans l'expression de  $G_{CD}^E$  (explicitement et implicitement à cause des règles de mélange pour les paramètres dépendants de la concentration), cette étape contient le calcul de  $(\partial Y_C / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}}$  et de  $(\partial Y_A / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}}$ . La différenciation de l'expression avec  $j = C$ , que implique  $j'' = C''$ , ou  $j = A$ , qui implique  $j'' = A''$  donne :

$$\left( \frac{\partial Y_C}{\partial n_{j'}} \right)_{T,P,n_{i \neq j'}} = \begin{cases} z_C Y_C (1 - Y_C) / (n X_C) \text{ pour } j' = C \\ -z_{j''} Y_{j''} Y_C / (n X_{j''}) \text{ pour } j' = j'' (\neq C) \\ 0 \text{ pour } j' \neq C, j'' \end{cases} \quad \text{Équation 2.55}$$

$$\left( \frac{\partial Y_A}{\partial n_{j'}} \right)_{T,P,n_{i \neq j'}} = \begin{cases} z_A Y_A (1 - Y_A) / (n X_A) \text{ pour } j' = A \\ -z_{j''} Y_{j''} Y_A / (n X_{j''}) \text{ pour } j' = j'' (\neq A) \\ 0 \text{ pour } j' \neq A, j'' \end{cases} \quad \text{Équation 2.56}$$

où les indices  $j'$  et  $j''$  sont pris dans le même groupe des indices des espèces ioniques, c.-à-d., soit une espèce cationique ou anionique, mais avec  $C \neq j''$  ou  $A \neq j''$ . Ceci signifie que le calcul donne que  $(\partial Y_C / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}}$  est nulle pour  $j' = m$ , mais non pour  $j' = C$ . La dérivée est toujours nulle si elle est réalisée par rapport au nombre de moles d'une espèce moléculaire ( $n_m$ ). Elle a une valeur non nulle si la dérivée de la fraction de charge ionique ( $Y_j$ ) pour un ion donné est

calculée par rapport à un ion avec le même signe de charge ionique. Désormais, sans faire d'hypothèse dans les dérivées  $(\partial Y_C / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}}$  et  $(\partial Y_A / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}}$ , mais en les prenant en compte, on peut déterminer les expressions de  $\ln \gamma_{x,C,CD}$  et de  $\ln \gamma_{x,A,CD}$ . Ces expressions sont plus compliquées que celles trouvées pour  $\ln \gamma_{x,m,CD}$ . Dans le premier article de la version multi-constituants du modèle eNRTL, Chen et Evans (1986) ont posé  $(\partial Y_C / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}} = (\partial Y_A / \partial n_{j'})_{T,P,n_{i \neq j'}} = 0$ , de façon à simplifier la dérivée de  $\ln \gamma_{x,C,CD}$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}$ . Seulement, en 2008, Bollas *et al.* (2008) ont présenté une version actualisée du modèle, dans laquelle la simplification a été enlevée sans la justifier. L'expression pour  $\ln \gamma_{x,C,CD}$  est ainsi donnée dans l'équation 2.57, dérivée à partir de la version du modèle de Bollas *et al.* (2008). L'équation comme elle apparaît dans la publication de la version actualisée, a été corrigée par nos soins d'une erreur d'écriture et se présente sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{\ln \gamma_{x,C,CD}}{\tilde{z}_C} &= \sum_{A \in \mathcal{S}_A} Y_A \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_A} X_j G_{jC,AC} \tau_{jC,AC}}{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_A} X_{j'} G_{j'C,AC}} \\
&+ \sum_{m \in \mathcal{S}_m} \frac{X_m}{\sum_{k \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_{k'} G_{k'm}} \left[ \begin{aligned} &G_{Cm} \left( \tau_{Cm} - \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_{j'} G_{j'm}} \right) + \\ &\sum_{A \in \mathcal{S}_A} \frac{X_A}{\sum_{C' \in \mathcal{S}_C} X_{C'}} \frac{(a_{Am} G_{CA,m} - a_{CAm} G_{Am}) \tau_{Am} - (G_{CA,m} - G_{Am})}{a_{Am}} \\ &- \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C \cup \mathcal{S}_A} X_{j'} G_{j'm}} \sum_{A \in \mathcal{S}_A} \frac{X_A}{\sum_{C' \in \mathcal{S}_C} X_{C'}} (G_{CA,m} - G_{Am}) \end{aligned} \right] \\
&+ \sum_{A \in \mathcal{S}_A} X_A \left[ \begin{aligned} &\sum_{C' \in \mathcal{S}_C} \frac{Y_C}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_{j'} G_{j'A,C'A}} \left( G_{CA,C'A} \left( \tau_{CA,C'A} - \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_j G_{jA,C'A} \tau_{jA,C'A}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_{j'} G_{j'A,C'A}} \right) \right. \\ &+ \sum_{m \in \mathcal{S}_m} \frac{X_m G_{mA,C'A}}{\sum_{C'' \in \mathcal{S}_C} X_{C''}} \frac{(a_{Am} G_{CA,m} - a_{CA,m} G_{Am}) \tau_{mA,C'A} - (G_{CA,m} - G_{Am})}{a_{Am} G_{Am}} \\ &\left. - \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_j G_{jA,C'A} \tau_{jA,C'A}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_{j'} G_{j'A,C'A}} \sum_{m \in \mathcal{S}_m} \frac{X_m G_{mA,C'A}}{\sum_{C'' \in \mathcal{S}_C} X_{C''}} \frac{G_{CA,m} - G_{Am}}{G_{Am}} \right) \\ &+ \frac{1}{\sum_{C'' \in \mathcal{S}_C} X_{C''}} \left( \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_j G_{jA,CA} \tau_{jA,CA}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_{j'} G_{j'A,CA}} - \sum_{C' \in \mathcal{S}_C} Y_{C'} \frac{\sum_{j \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_j G_{jA,C'A} \tau_{jA,C'A}}{\sum_{j' \in \mathcal{S}_m \cup \mathcal{S}_C} X_{j'} G_{j'A,C'A}} \right) \end{aligned} \right]
\end{aligned}$$

Équation 2.57

De façon similaire, par application de l'équation 2.13 pour  $j = A$ , dans l'expression 2.37, on explicite la relation de  $\ln \gamma_{x,A,CD}$  sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{\ln \gamma_{x,A,CD}}{|\bar{z}_A|} &= \sum_{C \in S_C} Y_C \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_C} X_j G_{jC,CA} \tau_{jC,CA}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C} X_{j'} G_{j',CA}} \\
&+ \sum_{m \in S_m} \frac{X_m}{\sum_{k \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_k G_{km}} \left[ \begin{aligned} &G_{Am} \left( \tau_{Am} - \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_{j'} G_{j'm}} \right) + \\ &\sum_{C \in S_C} \frac{X_C}{\sum_{A' \in S_A} X_{A'}} \frac{(a_{Cm} G_{CA,m} - a_{CA,m} G_{Cm}) \tau_{Cm} - (G_{CA,m} - G_{Cm})}{a_{Cm}} \\ &- \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C \cup S_A} X_{j'} G_{j'm}} \sum_{C \in S_C} \frac{X_C}{\sum_{A' \in S_A} X_{A'}} (G_{CA,m} - G_{Cm}) \end{aligned} \right] \\
&+ \sum_{C \in S_C} X_C \left[ \begin{aligned} &\sum_{A' \in S_A} \frac{Y_{A'}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_C} X_{j'} G_{j',A'C'}} + \sum_{m \in S_m} \frac{X_m G_{mC,A'C}}{\sum_{A'' \in S_C} X_{A''}} \frac{(a_{Cm} G_{CA,m} - a_{CA,m} G_{Cm}) \tau_{mC,A'C} - (G_{CA,m} - G_{Cm})}{a_{Cm} G_{Cm}} \\ &- \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_A} X_j G_{jC,A'C} \tau_{jC,A'C}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_A} X_{j'} G_{j',A'C}} \sum_{m \in S_m} \frac{X_m G_{mC,A'C}}{\sum_{A'' \in S_A} X_{A''}} \frac{G_{CA,m} - G_{Cm}}{G_{Cm}} \end{aligned} \right] \\
&+ \frac{1}{\sum_{A'' \in S_A} X_{A''}} \left( \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_A} X_j G_{jC,AC} \tau_{jC,AC}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_A} X_{j'} G_{j',AC}} - \sum_{A' \in S_A} Y_{A'} \frac{\sum_{j \in S_m \cup S_A} X_j G_{jC,A'C} \tau_{jC,A'C}}{\sum_{j' \in S_m \cup S_A} X_{j'} G_{j',A'C}} \right)
\end{aligned}$$

Équation 2.58

L'implémentation de ces expressions de  $\ln \gamma_{x,C,CD}$  et de  $\ln \gamma_{x,A,CD}$  (équations 2.57 et 2.58 respectivement) dans le logiciel GasHyDyn est réalisée dans le cas le plus général possible de façon à être capable d'utiliser des valeurs individuelles pour les facteurs non-aléatoires.

Avec les expressions 2.57 et 2.58, les coefficients d'activité à dilution infinie correspondant à  $\ln \gamma_{x,C,CD}^\infty$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}^\infty$  sont dérivés par application de l'équation 2.15. Ceci nous permet de calculer respectivement les coefficients d'activité dans l'état de référence non symétrique,  $\ln \gamma_{x,C,CD}^*$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}^*$ , avec la relation 2.14. Nous avons remarqué que les dérivées de  $\ln \gamma_{x,C,CD}^\infty$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}^\infty$  qui sont données par l'article de Bollas *et al.* (2008) sont fausses pour le cas

générale des paramètres non-aléatoires. De plus, il faut noter que le calcul de la valeur limite de l'expression 2.15 n'a pas été donné dans cette publication. En effet, pour le cas d'une solution comportant plusieurs électrolytes, quand le nombre d'espèces ioniques est supérieur à 2, les valeurs limites pour  $x_{eau} \rightarrow 1$  des quelques variables dépendants directement ou indirectement des fractions de charge ionique ( $Y_j$ ) n'ont pas de signification mathématique. Certaines de ces variables divergent. Nous avons remarqué que, si plus d'un ion est présent dans la solution, alors l'expression pour  $Y_C$  ou  $Y_A$  ne peut être calculée lorsque  $x_{eau} \rightarrow 1$  que si les fractions molaires de toutes les autres espèces sauf le solvant disparaissent. Ce problème peut-être partiellement résolu si on assume que la composition relative de toutes les espèces solutés reste constante lorsque  $x_{eau} \rightarrow 1$ . Néanmoins, en dépit de cette complication, deux commentaires peuvent être émis. Le premier est que cette complication n'est pas présente pour le cas d'une solution comportant un seul électrolyte, qui se dissocie en seulement deux ions, un solvant et n'importe quel nombre de solutés moléculaires. Le deuxième commentaire concerne le cas où  $x_{eau} \rightarrow 1$ , la divergence de certaines variables n'implique pas que les valeurs limites de  $\ln \gamma_{x,C,CD}^*$  et  $\ln \gamma_{x,A,CD}^*$  n'existent pas. On observe, en effet, une compensation des termes divergents dans leur calcul par les équations 2.15 et 2.14. Il est ainsi possible d'obtenir un résultat égal à  $\gamma_{x,C,CD}^{*,\infty} = \gamma_{x,A,CD}^{*,\infty} = 1$  pour tous les  $C \in S_C$  et  $A \in S_A$  en accord avec l'état de référence de la loi de Henry.

L'expression corrigée de  $\ln \gamma_{x,C,CD}^\infty$  par rapport à la littérature (Bollas *et al.* 2008) est donc :

$$\begin{aligned}
\frac{\ln \gamma_{x,C,CD}^\infty}{\tilde{\chi}_C} &= \frac{1}{\tilde{\chi}_C} \lim_{x_{eau} \rightarrow 1} (\ln \gamma_{x,C,CD}) = \sum_{A \in S_A} Y_A^\infty \tau_{eauC,AC}^\infty + G_{Ceau}^\infty + \tau_{Ceau}^\infty \\
&+ \sum_{A \in S_A} \frac{X_A^\infty}{\sum_{C' \in S_C} X_{C'}^\infty} \frac{(a_{Aeau}^\infty G_{CA,eau} - a_{CA,eau} G_{Aeau}^\infty) \tau_{Aeau}^\infty - ((G_{CA,eau} - G_{Aeau}^\infty))}{a_{Aeau}^\infty} \quad \text{Équation 2.59} \\
&+ \sum_{A \in S_A} X_A^\infty \left( \sum_{C' \in S_C} \frac{Y_{C'}^\infty}{\sum_{C'' \in S_C} X_{C''}^\infty} \left( \frac{(a_{Aeau}^\infty - a_{CA,eau}) G_{Aeau}^\infty \tau_{eauA,C'A}^\infty - ((G_{CA,eau} - G_{Aeau}^\infty))}{a_{Aeau}^\infty G_{Aeau}^\infty} \right) \right) \\
&\left( + \frac{1}{\sum_{C'' \in S_C} X_{C''}^\infty} \left( \tau_{eauA,CA}^\infty - \sum_{C \in S_C} Y_C^\infty \tau_{eauA,C'A}^\infty \right) \right)
\end{aligned}$$

et l'expression pour  $\ln \gamma_{x,A,CD}^\infty$  est :

$$\begin{aligned}
\frac{\ln \gamma_{x,A,CD}^{\infty}}{|\tilde{\chi}_A|} &= \frac{1}{|\tilde{\chi}_A|} \lim_{x_{eau} \rightarrow 1} (\ln \gamma_{x,A,CD}) = \sum_{C \in \mathcal{S}_C} Y_C^{\infty} \tau_{eau,A,CA}^{\infty} + G_{Aeau}^{\infty} + \tau_{Aeau}^{\infty} \\
&+ \sum_{C \in \mathcal{S}_C} \frac{X_C^{\infty}}{\sum_{A' \in \mathcal{S}_A} X_{A'}^{\infty}} \frac{(a_{Ceau}^{\infty} G_{CA,eau} - a_{CA,eau} G_{Ceau}^{\infty}) \tau_{Ceau}^{\infty} - ((G_{CA,eau} - G_{Ceau}^{\infty}))}{a_{Ceau}^{\infty}} \\
&+ \sum_{C \in \mathcal{S}_C} X_C^{\infty} \left( \sum_{A' \in \mathcal{S}_A} \frac{Y_{A'}^{\infty}}{\sum_{A'' \in \mathcal{S}_A} X_{A''}^{\infty}} \frac{(a_{Ceau}^{\infty} - a_{CA,eau}) G_{Ceau}^{\infty} \tau_{eau,A,C'A}^{\infty} - ((G_{CA,eau} - G_{Ceau}^{\infty}))}{a_{Ceau}^{\infty} G_{Ceau}^{\infty}} \right) \\
&\left( + \frac{1}{\sum_{A'' \in \mathcal{S}_A} X_{A''}^{\infty}} \left( \tau_{eauC,AC}^{\infty} - \sum_{A \in \mathcal{S}_A} Y_{A'}^{\infty} \tau_{eauC,A'C}^{\infty} \right) \right)
\end{aligned} \tag{Équation 2.60}$$

### 2.3.5 L'influence de la température dans les paramètres du modèle

Les paramètres du modèle qui sont ajustés aux systèmes binaires solvant – électrolyte sont le facteur non-aléatoire  $a_{eau,CA}$  et les paramètres adimensionnels d'interaction énergétique  $\tau_{eau,CA}$  et  $\tau_{CA,eau}$ . En effet, le facteur non-aléatoire prend normalement une valeur fixe (0,2 pour le couple électrolyte - solvant). Ainsi, on n'a besoin que de deux paramètres pour définir la solution d'un seul électrolyte (Chen *et al.* 1982 ; Chen et Evans 1986). Pour le cas général d'un système multi composants, le nombre de paramètres sera déterminé par une analyse combinatoire.

Les coefficients suivants doivent être considérés pour le modèle : un groupe  $\mathcal{S}_m = \{m_1, \dots, m_{N_m}\}$  avec différents constituants moléculaires  $N_m = |\mathcal{S}_m|$ , un groupe  $\mathcal{S}_C = \{C_1, \dots, C_{N_C}\}$  avec différents cations  $N_C = |\mathcal{S}_C|$  et un groupe  $\mathcal{S}_A = \{A_1, \dots, A_{N_A}\}$  avec différents anions  $N_A = |\mathcal{S}_A|$ . Les variables qui sont nécessaires et qui doivent être prises dans une base de données sont les suivantes: 1)  $a_{mm'}$ ,  $\tau_{mm'}$ ,  $\tau_{m'm}$  avec  $m < m'$  pour tous les  $m, m' \in \mathcal{S}_m$ , 2)  $a_{m,CA}$ ,  $\tau_{m,CA}$ ,  $\tau_{CA,m}$  pour tous les  $m \in \mathcal{S}_m, C \in \mathcal{S}_C$  et  $A \in \mathcal{S}_A$ , 3)  $a_{CA,C'A}$ ,  $\tau_{CA,C'A}$ ,  $\tau_{C'A,CA}$  pour tous les  $C, C' \in \mathcal{S}_C$  avec  $C < C'$  et  $A \in \mathcal{S}_A$ , et 4)  $a_{AC,A'C}$ ,  $\tau_{AC,A'C}$ ,  $\tau_{A'C,AC}$  pour tous les  $A, A' \in \mathcal{S}_A$  avec  $A < A'$  et  $C \in \mathcal{S}_C$ . Avec une analyse combinatoire, on détermine le nombre total de coefficients nécessaires pour définir notre système multi composants. Cela est donné par :

$$\begin{aligned}
N_{\text{coeff, total}} &= \left\{ a_{mm'}, \tau_{mm'}, \tau_{m'm} \right\} + \left\{ a_{m,CA}, \tau_{m,CA}, \tau_{CA,m} \right\} \\
&+ \left\{ a_{CA,C'A}, \tau_{CA,C'A}, \tau_{C'A,CA} \right\} + \left\{ a_{AC,A'C}, \tau_{AC,A'C}, \tau_{A'C,AC} \right\} \\
&= \frac{3}{2} (N_m (N_m - 1) + N_C N_A (2N_m + N_C + N_A - 2))
\end{aligned} \tag{Équation 2.61}$$

Si on retient l'approximation suivante, souvent utilisée pour le modèle eNRTL pour les paramètres d'interaction sel-sel :

$$\tau_{CA,C'A} = -\tau_{C'A,CA} \tag{Équation 2.62}$$

$$\tau_{AC,A'C} = -\tau_{A'C,AC} \tag{Équation 2.63}$$

et pour les facteurs non-aléatoires  $a_{mm'}$ , (pour le cas  $N_m > 1$ )

$$\forall_{\substack{m \in S_m \\ m' \in S_m \\ m' > m}} \quad \forall (a_{mm'} = a_0 = \text{constant}) \tag{Équation 2.64}$$

et pour les facteurs non-aléatoires  $a_{m_i, c_j a_k}$ ,  $a_{c_i a_k, c_j a_k}$  et  $a_{a_i c_k, a_j c_k}$  la relation  $a_{m,CA} = a_1$  est vraie pour tous les espèces ; et  $a_{AC,A'C} = a_1$  est valable pour tous les  $A, A'$  avec  $A < A'$ . Le nombre de paramètres devient :

$$N_{\text{coeff, total}} = N_m (N_m - 1) + N_C N_A \left( 2N_m + \frac{1}{2} N_C + \frac{1}{2} N_A - 1 \right) + 2 - \delta_{1N_m} \tag{Équation 2.65}$$

où  $\delta_{1N_m}$  est la fonction delta de Kronecker définie par :

$$\delta_{1N_m} = \begin{cases} 0 & \text{pour } N_m \neq 1 \\ 1 & \text{pour } N_m = 1 \end{cases} \tag{Équation 2.66}$$

Si on considère que  $\tau_{m_i, c_j a_k} = \tau_{c_i a_k, c_j a_k} = \tau_{a_i c_k, a_j c_k} = \tau_{a_i c_k, a_j c_k} = 0$  et  $a_{mm'} = a_0 = \text{constant}$  pour tous les  $m$  et  $m'$  avec  $m' > m$ , en combinaison avec  $a_{m,CA} = a_1$  pour tous les  $m, C$  et  $A$ , comme pour  $a_{AC,A'C}$  pour tous les  $A$  et  $A'$  avec  $A < A'$  et  $C$ , ne prennent que des valeurs fixes (comme ils ne sont pas requis), le nombre de paramètres nécessaires pour définir le système devient :

$$N_{\text{coeff, total}} = N_m (N_m + 2N_C N_A - 1) + 2 - \delta_{1N_m} \tag{Équation 2.67}$$

Dans des systèmes multi constituants comportant des composants moléculaires en plus du solvant et des espèces ioniques, les paramètres indépendants du modèle sont :  $a_{mm'}$ ,  $a_{m,CA}$ ,  $a_{CA,C'A}$ ,  $a_{AC,A'C}$ ,  $\tau_{mm'}$ ,  $\tau_{m'm}$ ,  $\tau_{m,CA}$ ,  $\tau_{CA,m}$ ,  $\tau_{AC,AC'}$ ,  $\tau_{AC',AC}$ ,  $\tau_{CA,CA'}$ ,  $\tau_{CA',CA}$ . De plus, les paramètres non-aléatoires sont normalement fixés à une valeur constante.  $\tau_{mm'}$ ,  $\tau_{m'm}$  (et possiblement  $a_{mm'}$ ) sont ajustés aux systèmes binaires molécule-molécule (ces valeurs peuvent être prises dans des bases de données du modèle eNRTL initial).  $\tau_{AC,AC'}$ ,  $\tau_{AC',AC}$ ,  $\tau_{CA,CA'}$ , et  $\tau_{CA',CA}$  (et éventuellement  $a_{CA,C'A}$  et  $a_{AC,A'C}$ ) peuvent être ajustés aux systèmes ternaires

solvant+sel<sub>1</sub>+sel<sub>2</sub> en tenant compte des électrolytes avec un ion en commun. En effet, on peut définir  $\tau_{AC,AC'} = -\tau_{AC',AC}$  et  $\tau_{CA,CA'} = -\tau_{CA',CA}$  en accord avec Chen et Evans (1986). On peut aussi trouver des bons résultats si on prend les valeurs égales à 0 (Chen et Evans 1986). Ceci est un exemple des capacités prédictives du modèle.

Alors que la valeur  $a_{mm'} = 0,3$  est utilisée pour les interactions molécule-molécule (on n'utilise pas ce paramètre dans notre modèle parce qu'on considère qu'on n'a pas d'interaction molécule-molécule dans notre système puisque le solvant est considéré sans autre molécule que les ions), une valeur de 0,2 est souvent utilisée pour  $a_{m,CA}$ ,  $a_{CA,CA'}$  et  $a_{AC,AC'}$  (ASPEN Technology, Inc. 2009). De plus, en accord avec ce manuel, la valeur de 0,2 pour  $a_{m,CA}$  a été utilisée tout au long de ce travail.

Les paramètres adimensionnels d'interaction énergétique, les paramètres binaires molécule-molécule  $\tau_{mm'}$ , les paramètres de couple électrolyte-molécule  $\tau_{m,CA}$  et  $\tau_{CA,m}$ , et les paramètres de couple électrolyte-électrolyte  $\tau_{CA,C'A}$  et  $\tau_{AC,AC'}$  sont des fonctions de la température, puisque les variables correspondent à des déviations de la phase liquide idéale. Ces déviations sont généralement dépendantes de la température. On utilise des fonctions empiriques pour prendre en compte la dépendance de la température. Les paramètres d'interaction molécule-molécule sont définis de la façon suivante :

$$\tau_{mm'}(T) = A_{mm',0} + \frac{A_{mm',1}}{T} + A_{mm',2} \ln(T) + A_{mm',3}T \quad \text{Équation 2.68}$$

Les paramètres  $\tau_{m,CA}(T)$  et  $\tau_{CA,m}(T)$  sont définis par les équations :

$$\tau_{m,CA}(T) = B_{m,CA,0} + \frac{B_{m,CA,1}}{T} + B_{m,CA,2} \left( \frac{T - T^{ref}}{T} + \ln \left( \frac{T}{T^{ref}} \right) \right) \quad \text{Équation 2.69}$$

$$\tau_{CA,m}(T) = B_{CA,m,0} + \frac{B_{CA,m,1}}{T} + B_{CA,m,2} \left( \frac{T - T^{ref}}{T} + \ln \left( \frac{T}{T^{ref}} \right) \right) \quad \text{Équation 2.70}$$

Tandis que  $\tau_{CA,C'A}(T)$  et  $\tau_{AC,AC'}(T)$  sont déterminés par :

$$\tau_{CA,C'A}(T) = B_{CA,C'A,0} + \frac{B_{CA,C'A,1}}{T} + B_{CA,C'A,2} \left( \frac{T - T^{ref}}{T} + \ln \left( \frac{T}{T^{ref}} \right) \right) \quad \text{Équation 2.71}$$

$$\tau_{AC,AC'}(T) = B_{AC,AC',0} + \frac{B_{AC,AC',1}}{T} + B_{AC,AC',2} \left( \frac{T - T^{ref}}{T} + \ln \left( \frac{T}{T^{ref}} \right) \right) \quad \text{Équation 2.72}$$

Les expressions pour des paramètres de couple électrolyte-électrolyte des deux électrolytes  $\tau_{CA,C'A}(T)$  et  $\tau_{AC,AC'}(T)$  doivent avoir le même cation ou le même anion. Bien souvent, comme dans nos calculs, les valeurs pour les paramètres sel-sel sont nulles.  $T^{ref}$  prend la valeur de 298,15 K (ASPEN Technology, Inc 2009).

## 2.3.6 Commentaires sur l'implémentation du modèle dans le logiciel GasHyDyn

Le logiciel GasHyDyn (Herri *et al.* 2011) réalisé au sein de notre équipe utilise JAVA comme plateforme de programmation. Il permet le calcul des conditions de formation des hydrates pour un système avec du gaz, tel que le CO<sub>2</sub> ou le CH<sub>4</sub>, en équilibre avec une solution contenant un ou deux électrolytes forts.

Nous avons effectué la mise à jour de notre logiciel avec la dernière version du modèle eNRTL, publiée par Bollas *et al.* (2008). Nous avons également ajoutée la version originale publiée par Chen et Evans (1986). L'implémentation des sous-programmes (appelés « méthodes » dans le langage de programmation par objet JAVA) permet la détermination des coefficients d'activités individuels ioniques et moléculaires ainsi que les coefficients d'activité moyens ioniques, les deux en fonction de la fraction molaire et de la molalité. Une méthode permet aussi de calculer le coefficient osmotique du solvant. Le cas spécial des coefficients d'activité à dilution infinie pour les différents types de coefficients nommés ci-dessus est aussi calculé dans nos sous-programmes. Tous les types de coefficients d'activité à dilution infinie pour les espèces solutés sont déterminés par rapport à l'état de référence de la loi de Henry. Par contre, pour le cas du solvant, le coefficient d'activité est normalisé en accord avec l'état de référence de Lewis-Randall et calculé en fonction de la fraction molaire. Cependant, la convention non symétrique a été choisie pour le calcul des coefficients d'activité. Toutes les variables implémentées dans les sous-programmes du modèle eNRTL sont basées dans la forme la plus générale des équations, c.-à-d., pour le cas de systèmes multi-composants avec l'eau comme solvant et n'importe quel nombre d'espèces solutés moléculaires, cationiques et anioniques. Le cas des systèmes avec plus d'un solvant n'est pas considéré comme l'extension du modèle proposé par Mock *et al.* (1986). De plus, seulement des électrolytes forts sont présents dans notre modèle, c'est-à-dire que les ions sont considérés comme totalement dissociés. Les paramètres basiques du modèle eNRTL utilisés pour représenter les paramètres énergétiques d'interaction comme fonction de la température ont été pris dans la base de données du logiciel Aspen Engineering (version 2006.5) et sont implémentés dans notre logiciel par un fichier « xml-data ».

L'algorithme pour calculer l'équilibre des phases est celui présenté par Sloan et Koh (2007). L'élément principal est la solution de la condition d'équilibre qui correspond à  $\Delta_{\beta}^H \mu_{eau} = \Delta_{\beta}^{L_{eau}} \mu_{eau}$ . Dans la détermination de l'activité de l'eau, l'influence des gaz dissous (spécialement CO<sub>2</sub>) est négligée dans les écarts à l'idéalité de la phase liquide. Par contre, la fraction molaire du gaz dissous a été estimée avec la loi de Henry. Dans le calcul du coefficient d'activité de l'eau, l'influence des gaz dissous a été aussi négligée avec  $\tau_{eau,CO_2} = \tau_{CO_2,eau} = 0$ . Les paramètres d'interaction gaz-sel sont aussi mis à zéro. Les valeurs pour les paramètres de

Kihara  $\sigma_{Kib}$  et  $\varepsilon_{Kib}$  pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> sont les mêmes que dans la publication de Herri *et al.* (2011). Cela a été suffisant pour avoir une bonne performance du logiciel pour la détermination des conditions d'équilibre des hydrates de gaz comme on le montrera dans les résultats de la modélisation.

## 2.4 Phase gazeuse : fugacité et solubilité dans l'eau

Afin de calculer les paramètres d'équilibre, le coefficient de fugacité  $\varphi$  des composants de la phase gazeuse doit être déterminé. Il peut être calculé à partir d'un modèle d'équation d'état qui décrit la phase gazeuse à la pression P.

$$\ln \varphi = \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \text{Équation 2.73}$$

où Z est le facteur de compressibilité qui représente la déviation au gaz idéal. L'équation d'état du modèle de Soave-Redlich-Kwong - SRK (Soave 1972) est utilisée :

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{V} - b_{SRK}} - \frac{a_{SRK}}{\bar{V} \cdot (\bar{V} + b)} \quad \text{Équation 2.74}$$

où  $\bar{V}$  est le volume molaire et  $a_{SRK}$  et  $b_{SRK}$  sont des constantes qui dépendent de la nature et de la température du gaz. Le paramètre  $a_{SRK}$  peut être calculé à partir d'une équation modifiée de l'équation de van Der Waals :

$$a_{SRK} = 0,4278 \frac{\bar{R}^2 T_C^2}{P_C} \cdot \left[ 1 + (0,480 + 1,875w - 0,176w^2) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) \right]^2 \quad \text{Équation 2.75}$$

où T<sub>C</sub> et P<sub>C</sub> sont respectivement la température critique et la pression critique du gaz.

$$b_{SRK} = 0,08664 \frac{\bar{R}T_C}{P_C} \quad \text{Équation 2.76}$$

Pour résoudre l'équation d'état (équation 2.75), les constantes utilisées sont répertoriées dans le tableau 2.4 pour le cas du CO<sub>2</sub>, du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>.

Les paramètres doivent dépendre normalement de la température et du facteur acentrique  $\omega$  pour une meilleure description de la pression de vapeur saturante. Redlich et Kwong (1949) ont ainsi proposé une modification de leurs expressions ; puis, Soave a modifié le terme des forces d'attraction en insérant une fonction dépendante de la température (équation d'état de SRK – Soave 1972).

Tableau 2.4 – Constantes pour le calcul de la fugacité du gaz.

Gaz	P <sub>c</sub> (bar)	T <sub>c</sub> (K)	ω (-)
CO <sub>2</sub>	72.8	304.2	0.225
N <sub>2</sub>	33.5	126.2	0.040
CH <sub>4</sub>	45.4	190.6	0.008

Après réarrangement de l'équation d'état de SRK, on arrive à la conclusion que le facteur de compressibilité est la solution d'une fonction cubique :

$$Z^3 - Z^2 + (A_Z - B_Z^2 - B_Z)Z - A_Z B_Z = 0 \quad \text{Équation 2.77}$$

Les constantes A<sub>z</sub> et B<sub>z</sub> sont déterminées respectivement par :

$$A_Z = \frac{a_{SRK} P}{R^2 T^2} \quad \text{Équation 2.78}$$

$$B_Z = \frac{b_{SRK} P}{RT} \quad \text{Équation 2.79}$$

L'équation 2.77 peut être résolue par itération ou algébriquement. Dans le dernier cas, en définissant de nouvelles constantes (Bonnetoy 2005) :

$$m_Z = q_Z - \frac{p_Z^3}{3} \quad \text{Équation 2.80}$$

$$n_Z = r_Z + \frac{2p_Z^3 - 9p_Z q_Z}{27} \quad \text{Équation 2.81}$$

$$\Delta_Z = \frac{n_Z^2}{4} + \frac{m_Z^3}{27} \quad \text{Équation 2.82}$$

L'équation 2.83 est ainsi obtenue à partir des équations 2.77, 2.80, 2.81 et 2.82.

$$Z^3 + p_Z Z^2 + q_Z Z + r_Z = 0 \quad \text{Équation 2.83}$$

Si Δ<sub>z</sub> > 0, alors Z est donné par :

$$Z = \frac{-p_Z}{3} + \left( \sqrt{\Delta_Z} - \frac{n_Z}{2} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( -\sqrt{\Delta_Z} - \frac{n_Z}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation 2.84}$$

Cette valeur est le facteur de compressibilité dans la phase vapeur à une température plus haute que la température critique. Autrement, elle correspond à la phase vapeur si n < 0, ou à la phase liquide si n > 0.

Si Δ<sub>z</sub> < 0, le facteur de compressibilité est obtenu à partir d'une expression différente, tel que (Bonnetoy 2005) :

$$Z = \frac{-p_z}{3} + 2\sqrt{\frac{-m_z}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3}\right) \quad \text{Équation 2.85}$$

où  $\Phi$  est l'angle calculé à partir de  $\cos(\Phi) = -\frac{n_z}{|n_z|} \cdot \sqrt{\frac{-27n_z^2}{4m_z^3}}$ .

Dans le cas de  $\Delta_z = 0$ , le coefficient de fugacité est donné par :

$$\ln \varphi = -\frac{A_z}{B_z} \ln\left(1 + \frac{B_z}{Z}\right) - \ln(Z - B_z) + Z - 1 \quad \text{Équation 2.86}$$

Ainsi, si on connaît le facteur acentrique, les propriétés critiques du gaz, la température et la pression, il est possible de déterminer le facteur de compressibilité,  $Z$ , suivi du coefficient de fugacité et, en conclusion, la fugacité de gaz.

La solubilité d'un gaz est obtenue en établissant l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide, selon l'égalité à l'équilibre en termes de fugacité :

$$f_i^L = f_i^V \quad \text{Équation 2.87}$$

Il y a deux façons de résoudre ce problème : la méthode classique ou non symétrique, ou la méthode symétrique. La méthode classique, appelée  $\gamma$ - $\varphi$ , consiste en une équation d'état pour la phase gazeuse et un modèle de solution pour la phase liquide :

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{L,0} \quad \text{Équation 2.88}$$

La fugacité du gaz dans la phase liquide ( $f_i^{L,0}$ ) est déterminée avec la pression de vapeur saturante du liquide.

$$f_i^{L,0} = P_i^{sat} \varphi_i^0(T, P_i^{sat}) \exp\left[\frac{v_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad \text{Équation 2.89}$$

où  $v_i^L$  est le volume molaire liquide du composant  $i$  aux conditions de saturation. Le terme exponentiel correspond au facteur correctif de Poynting et il mesure la différence entre la pression de vapeur saturante du gaz et la pression de travail.

La méthode symétrique, dénommée  $\gamma$ - $\gamma$ , décrit les deux phases avec une équation d'état en accord avec les règles de mélange.

$$\varphi_i^V y_i^V = \varphi_i^L x_i^L \quad \text{Équation 2.90}$$

Pour la solubilité de gaz, cette approche est combinée avec la convention non symétrique et le coefficient d'activité est égal à 1 dans le cas d'une dilution infinie du gaz. La condition d'équilibre est alors :

$$\varphi_i^V y_i^V P = \varphi_i^L x_i^L H_i \quad \text{Équation 2.91}$$

où  $H$  est la constante de Henry de l'espèce  $i$ .

$$H_i = H_{i,Psat} \exp\left[\frac{v_i^\infty (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad \text{Équation 2.92}$$

À partir de l'équation 2.92, la constante de Henry peut être calculée. Il est nécessaire de rappeler que les constantes de Henry sont obtenues à la pression de vapeur saturante  $H_{i,Psat}$  avec le facteur correctif de Poynting. La pression de vapeur saturante est considérée égale à zéro (Bonnefoy 2005). Le volume molaire à dilution infinie ( $v_i^\infty$ ) peut être calculé à partir de la corrélation présentée par Vidal (1997) – équation 2.93 ; ou en employant une valeur constante de  $32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les gaz idéaux.

$$\frac{v_i^\infty P_{C2}}{RT_{C2}} = -9.526 \left(T_{r2} \frac{P_{C2}}{C_1}\right)^2 + 2.976 \left(T_{r2} \frac{P_{C2}}{C_1}\right) + 0.086 \quad \text{Équation 2.93}$$

où  $T_{r2} = \frac{T}{T_{C2}}$  est la température réduite du gaz et  $C_1$  est la densité d'énergie cohésive du solvant soit 2308 MPa pour l'eau.

Si le gaz est très soluble dans l'eau, comme le dioxyde de carbone, l'approche utilisée est l'approche symétrique. Si le gaz est moins soluble dans l'eau, comme l'azote ou le méthane, le calcul de la solubilité est fait avec l'approche dissymétrique.

Pour le cas du  $\text{CO}_2$ , Diamond et Afinkiev (2003) ont proposé une équation pour calculer la constante de Henry, valide entre 0 et 20 °C :

$$\ln(H_i) = (1 + 0.088) \ln(f_{eau}^0) - 0.088 \ln\left(\frac{\bar{R}T}{MM_{eau}} \rho_{eau}^0\right) + 2\rho_{eau}^0 \left[-9.3134 + 11.5477 \left(\frac{1000}{T}\right)^{0.5}\right] \quad \text{Équation 2.94}$$

où  $H_i$  est en MPa,  $f_{eau}^0$  et  $\rho_{eau}^0$  sont la fugacité (MPa) et la densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de l'eau pure, respectivement, obtenues à partir de l'équation d'état de Hill (Hill, 1990) suivant la pression  $P$  et la température  $T$  ;  $MM_{eau}$  est le poids moléculaire de l'eau, considéré égale à 18.0 g/mol. La pression  $P$  et la température  $T$  sont données respectivement en MPa et en Kelvin.

Cette équation est fonction de la pression et le facteur correctif de Poynting n'est donc pas nécessaire. La solubilité est obtenue à partir de (Diamond et Afinkiev 2003) :

$$x_{\text{CO}_2(aq)} = \frac{y_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2}^0(P, T)}{H_i(P, T)} \quad \text{Équation 2.95}$$

où la fugacité du CO<sub>2</sub> ( $f_{CO_2}^0$ ) est obtenue à partir de l'expression proposée par Span et Wagner (Span et Wagner 1996) ;  $y$  est la composition en CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse et est donnée par deux équations différentes selon la pression (Diamond et Afinkiev 2003) :

si  $P < P_C$ , la pression étant en Pa et la température en °C :

$$y = 1 - \frac{P_{eau, sat}}{P} = 1 - \frac{0.04154T^3 + 1.2184T^2 + 45.376T + 610.13}{P} \quad \text{Équation 2.96}$$

si  $P > P_C$ , la pression étant en Pa et la température en °C :

$$y = 1 - (0.1256T - 0.0212) \times 10^{-3} - P(0.065T + 1.121) \times 10^{-11} \quad \text{Équation 2.97}$$

Le paramètre  $P_C$  est dépendant de la température et est obtenu à partir de l'équation  $P_C = 0.9295 + 6.351 \exp(-0.4788T)$ , avec la température  $T$  en °C et la pression  $P$  en MPa. Dans l'intervalle de 5 à 6 MPa et de 0 à 20 °C, la fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse est toujours au-dessus de 99,5 %.

Pour avoir des résultats plus proches des données expérimentales, Diamond et Afinkiev (Diamond et Afinkiev 2003) ont proposé un facteur correctif à l'équation 2.95 :

$$x_{corr} = x_{modèle} \cdot (1 + F) \quad \text{Équation 2.98}$$

où  $F$  est donné par :

$$F = 3.63579 \times 10^{-5} - 4.477820 \times 10^{-6} T + 1.18833 \times 10^{-4} T \cdot x_{modèle} + 5.41469 \times 10^{-5} T \cdot x_{modèle}^2 + 7.31010 \times 10^{-3} x_{modèle}^3 - 7.49356 \times 10^{-3} x_{modèle}^2 \quad \text{Équation 2.99}$$

Un logiciel gratuit pour déterminer la solubilité du CO<sub>2</sub> est disponible sur [www.geo.unibe.ch/diamond/publications](http://www.geo.unibe.ch/diamond/publications) (Diamond et Afinkiev 2003).

Holder *et al.* (1988) ont proposé l'expression suivante pour déterminer les constantes de Henry pour le cas des gaz moins solubles.

$$H_{i,Psat} = 1 \times 10^5 \exp\left(A_{Hol} + \frac{B_{Hol}}{T}\right) \quad \text{Équation 2.100}$$

où la température est en K et la constant de Henry en Pascal ;  $A_{Hol}$  et  $B_{Hol}$  sont des constantes qui dépendent de chaque gaz. Dans le tableau 2.5, on montre la valeur des constantes pour le méthane et l'azote.

Tableau 2.5 – Constantes nécessaires au calcul de la solubilité du gaz en eau pure (Bonnefoy 2005).

Gaz	$A_{Hol}$	$B_{Hol}$	$v_i^\infty$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	17.934347	-1933.381	32.0
CH <sub>4</sub>	15.826277	-1559.0631	32.0

## 2.5 Modifications du modèle de van der Waals et Platteeuw et autres approches

Holder *et al.* (1988) ont proposé quelques modifications du modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) afin de mieux définir la réalité. Une des hypothèses du modèle de van der Waals est de supposer que les molécules et les cavités sont sphériques. Il y a cependant un degré d'asymétrie (von Stackelberg et Müller 1954). A partir des données structurales de von Stackelberg, Holder *et al.* ont déterminé le potentiel exact pour une position radiale et angulaire d'une molécule de gaz en interaction avec les molécules d'eau. Ils ont obtenu le rayon efficace  $R$  et le nombre de coordination  $z$  qui permet une meilleure représentabilité du potentiel dans l'équation du modèle de van der Waals et Platteeuw.

Le modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) considère également que seules les molécules d'eau voisines (première couche) à la molécule de gaz contribuent à l'énergie d'emprisonnement du gaz. John et Holder (1981) ont conclu d'après leurs résultats expérimentaux que les molécules de la deuxième et de la troisième couche ont une influence significative dans l'énergie d'emprisonnement, même si elle est plus petite que la contribution des molécules de la première couche. Cette contribution est exprimée en rajoutant des termes de potentiel dans l'équation 2.101 :

$$C^* = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{w_1(r) + w_2(r) + w_3(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad \text{Équation 2.101}$$

Dans le cas des molécules non sphériques, Holder et John (1988) ont enfin ajouté un paramètre empirique ( $C$ ) pour corriger la valeur de la constante de Langmuir :

$$C = C^* \cdot Q^* \quad \text{Équation 2.102}$$

où  $Q^*$  est le terme empirique, qui dépend du quotient entre le diamètre de la molécule invitée et le rayon de la cavité :  $\sigma/(R-a)$ , et également des interactions entre les molécules :  $\varepsilon/kT$ . En conséquence, l'expression pour  $Q^*$  est :

$$Q^* = \exp\left(-a_0 \left[ w \left( \frac{\sigma_{Kib}}{R - a_{Kib}} \right) \left( \frac{\varepsilon_{Kib}}{kT^0} \right) \right]^{n_Q} \right) \quad \text{Équation 2.103}$$

où  $a_0$  et  $n_Q$  sont des paramètres empiriques qui dépendent du type de cavité, mais sont indépendants des espèces invitées. Les paramètres  $\sigma_{Kih}$ ,  $\varepsilon_{Kih}$  et  $a_{Kih}$  sont exprimés pour ressembler aux paramètres de Kihara, qui sont eux-mêmes théoriquement obtenus à partir du deuxième coefficient du viriel ou à partir de données de viscosité. Cependant, d'un point de vue pratique et après optimisation de  $\sigma_{Kih}$ ,  $\varepsilon_{Kih}$  et  $a_{Kih}$  sur des données expérimentales relatives aux équilibres des hydrates, on observe que ces valeurs diffèrent des paramètres obtenus à partir du

deuxième coefficient du viriel ou à partir des données de viscosité. La méthode est donc une amélioration considérable de la théorie (Sloan 1998), mais sa validité physique n'est pas encore complète.

D'autres auteurs ont proposé des modifications du modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) pour tenter d'améliorer sa précision. Au lieu d'employer l'équilibre de potentiel chimique, ils ont choisi de résoudre le problème en se basant sur l'égalité entre les fugacités :

$$f_{eau}^H = f_{eau}^V = f_{eau}^L \quad \text{Équation 2.104}$$

En première approche, ce modèle pourrait présenter l'avantage d'être indépendant des propriétés de référence, qui varient considérablement d'un auteur à l'autre. Klauda et Sandler (2000) ont proposé l'équation d'équilibre suivante à partir de l'égalité des fugacités :

$$f_{eau}^H = f_{eau}^\beta(T, P) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}(T, P)}{RT}\right) \quad \text{Équation 2.105}$$

où  $f_{eau}^\beta$  est la fugacité de l'eau dans la phase hypothétique  $\beta$  avec les cavités vides.

Klauda et Sandler (2000) ont contesté l'hypothèse de la non déformation des cavités par les molécules de gaz, et ils aboutissent à la définition d'une constante  $\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}$  qui dépend de la molécule de gaz emprisonnée.

La différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase d'hydrate et la phase hypothétique  $\beta$  est déterminée en se basant sur la constante de Langmuir définie par John et Holder (1985). Les paramètres de Kihara utilisés sur ce modèle sont ceux déterminés dans le travail de Tee *et al.* (1966) à partir du deuxième coefficient du viriel et des données expérimentales mesurant la viscosité du gaz. Ils n'ont pas été ajustés sur les données expérimentales d'équilibre (Thiam 2008).

La fugacité de l'eau dans la phase  $\beta$  est exprimée par l'équation classique des équilibres de phase, qui est fonction du coefficient de fugacité de l'eau dans la phase  $\beta$ , de la pression de vapeur saturante de l'eau et du facteur correctif de Poynting :

$$f_{eau}^\beta = \varphi_{eau}^{sat,\beta} P_{eau}^{sat,\beta} \exp\left[\frac{v_{eau}^\beta (P - P_{eau}^{sat,\beta})}{RT}\right] \quad \text{Équation 2.106}$$

Le problème réside ensuite dans la détermination des propriétés de la phase  $\beta$ , puisque cette phase n'existe pas. Par conséquent, Klauda et Sandler (2000) ont proposé des expressions empiriques pour obtenir la pression de vapeur saturante (équation 2.107) et le volume molaire de l'eau dans la phase  $\beta$  (équation 2.108).

$$\ln(P_{eau}^{sat,\beta} [Pa]) = A_{KSPV} \ln(T) + \frac{B_{KSPV}}{T} + C_{KSPV} + D_{KSPV} T \quad \text{Équation 2.107}$$

Les coefficients sont calculés à partir d'une régression des données expérimentales ou par des modèles de la mécanique quantique.

$$v_W^\beta [m^3/mol] = (A_{KSMV} + B_{KSMV}T + C_{KSMV}T^2) \frac{10^{-3}N_a}{N_{eau}^\beta} + D_{KSMV}P + E_{KSMV}P^2$$

Équation 2.108

où le  $N_{eau}^\beta$  est le nombre de molécules d'eau dans la structure vide.

Les constantes associées à la température sont ajustées par rapport aux données expérimentales de la dilatation thermique des hydrates obtenues par Tse (1987). Les constantes de compressibilité sont obtenues à partir des données thermodynamiques du méthane à haute pression et sont vraisemblablement valides pour tous les hydrates à haute pression (Thiam 2008).

Chen et Guo (1998) ont choisi de résoudre l'équilibre de fugacité entre la phase hydrate et la phase gazeuse. La phase gazeuse est calculée à partir d'une équation d'état comme fonction de la pression et de la température. Dans le cas de la phase hydrate, ils ont proposé une méthode à deux étapes :

La première étape consiste en la formation « de cavités de base » pour chaque molécule de gaz et les molécules d'eau avoisinantes. Cette étape se poursuit jusqu'à la formation et le remplissage de toutes les grandes cavités. Les petites cavités sont formées par l'association des grandes cavités ou « des cavités de base ». C'est un processus stœchiométrique (Thiam 2008) :



où  $\lambda_2$  est le nombre « de cavités de base » par molécule d'eau et  $gaz$  est le nombre de molécules de gaz. De l'équation 2.104, l'égalité de potentiel chimique devient :

$$\mu_{eau}(P, T) + \lambda_2 \cdot \mu_G(P, T) = \mu_B \quad \text{Équation 2.110}$$

Où  $\mu_G$  est le potentiel chimique du gaz dans la phase liquide, et  $\mu_B$  est le potentiel chimique « des cavités de base », et signifie que les molécules gaz dissous sont entourées par des molécules d'eau.

La seconde étape consiste au remplissage des cavités plus petites réalisées par raccordement entre les grandes cavités (Thiam 2008). Ces petites cavités peuvent seulement être occupées par des petites molécules (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, et CH<sub>4</sub>). La théorie de Langmuir est employée pour définir la formation de petites cavités menant à l'équation 2.111.

$$\mu_B(P, T) = \mu_B^0(P, T) + \lambda_1 \bar{R}T \ln \left( 1 - \sum_i \theta_i \right) \quad \text{Équation 2.111}$$

où  $\mu_B^0$  représente le potentiel chimique de l'hydrate « de base » pour un taux d'occupation de cavité égal à zéro et  $\lambda_1$  est le nombre de petites cavités par molécule d'eau. En utilisant la thermodynamique classique, le potentiel chimique du gaz ( $\mu_G$ ) est :

$$\mu_G(P, T) = \mu_G^0(T) + \bar{R}T \ln(f_G) \quad \text{Équation 2.112}$$

Par combinaison des équations 2.111 et 2.112, on trouve l'équation 2.113 :

$$\mu_B^0(P, T) + \lambda_1 RT \ln(1 - \theta) = \mu_{eau} + \lambda_2 [\mu_G^0(T) + \bar{R}T \ln f_G] \quad \text{Équation 2.113}$$

où

$$f_G^0 = \exp\left(\frac{\mu_B^0 - \mu_{eau} - \lambda_2 \mu_G^0(T)}{\lambda_2 \bar{R}T}\right) \quad \text{Équation 2.114}$$

puis

$$f_G = f_G^0 (1 - \theta)^a \quad \text{Équation 2.115}$$

où  $a = \lambda_1 / \lambda_2$  et  $f_G^0$  est la fugacité du gaz dans la phase hydrate en équilibre avec l'hydrate « de base » avec un taux d'occupation égal à zéro.

Dans l'équation 2.113, les termes  $\mu_B$ ,  $\mu_W$  et  $\mu_G$  dépendent de la température, de la pression et de la constante d'activité de l'eau. Par conséquent, Chen et Guo (1998) ont supposé que  $f_G^0$  pourrait être exprimée en fonction de ces trois paramètres.

$$f_G^0(T, P, a_{eau}) = f_G^0(T) \cdot f_G^0(P) \cdot f_G^0(a_{eau}) \quad \text{Équation 2.116}$$

avec

$$f_G^0(a_{eau}) = a_{eau}^{-1/\lambda_2} \quad \text{Équation 2.117}$$

$$f_G^0(P) = \exp\left(\frac{\beta P}{T}\right) \quad \text{Équation 2.118}$$

où  $\beta$  dépend de la structure de l'hydrate formé et de :

$$f_G^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T - C'}\right) \quad \text{Équation 2.119}$$

où les coefficients A, B et C sont déterminés par régression des données expérimentales des conditions d'équilibre des hydrates. En cas d'équilibre avec la glace, l'équation 2.120 est employée au lieu de l'équation 2.119.

$$f_G^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T - C'}\right) \exp\left[\frac{D'(T - 273,15)}{T}\right] \quad \text{Équation 2.120}$$

Les constantes de Langmuir sont obtenues à partir du modèle de Lennard-Jones (Lennard-Jones et Devonshire 1937). Pour une question de simplicité, Chen et Guo (Chen et Guo 1998) proposent l'expression suivante.

$$C = X \exp\left(\frac{Y}{T - Z}\right) \quad \text{Équation 2.121}$$

On peut cependant reprocher à ce modèle que les petites molécules de gaz occupent seulement les petites cavités créées par le raccordement des cavités « de base ».

## 2.6 Vérification du modèle eNRTL

L'implémentation du modèle eNRTL a été vérifiée pour plusieurs données, y compris pour des coefficients osmotiques de systèmes électrolytiques binaires ainsi que pour des coefficients d'activité et osmotiques et pour des données de solubilité de systèmes électrolytiques ternaires.

### 2.6.1 Systèmes binaires solvant-sel

Les exemples de cette section concernent la modélisation de données expérimentales des systèmes binaires solvant-sel. Les calculs réalisés ont été inspirés par les exemples utilisés dans les articles de Chen *et al.* (1982) et de Chen et Evans (1986) et leur objectif était d'évaluer la qualité du modèle. Le coefficient osmotique  $\varphi$  est utilisé pour des solutions avec un seul sel comme les chlorures d'alcalins et les halogènes de magnésium et calcium (Chen et Evans 1986).  $\varphi$  est calculé avec l'équation 2.122 en utilisant les résultats obtenus pour le coefficient d'activité du solvant ( $\gamma_{x, eau}$ ) obtenu selon les expressions 2.17, 2.27 et 2.52.

Le coefficient osmotique (molaire)  $\varphi$  est défini par rapport au coefficient d'activité du solvant  $\gamma_{x,j}$  (Luckas et Krissmann 2001) :

$$\varphi = - \frac{\ln x_{eau} + \ln \gamma_{x, eau}}{M_{eau} \sum_{j \in \{S_m \cup S_C \cup S_A\} \setminus \{eau\}} m_j} \quad \text{Équation 2.122}$$

où  $m_j$  est la molalité de l'espèce  $j$ .

La racine carrée moyenne des déviations relatives entre les données expérimentales et les données calculées, est définie selon :

$$\sigma_{\varphi, rel} = \sqrt{\frac{1}{N_{expdata}} \sum_{i=1}^{N_{expdata}} \left( \frac{\varphi_{exp,i} - \varphi_{calc,i}}{\varphi_{exp,i}} \right)^2} \quad \text{Équation 2.123}$$

Les résultats sont reportés dans le tableau 2.6 et les résultats obtenus par Chen et Evans (1986) sont aussi indiqués pour comparaison. Les données expérimentales sont celles de Robinson et Stokes (2002). L'exposant «  $a$  » correspond à nos résultats et l'exposant «  $b$  » à ceux de Chen et Evans (1986) et ils sont présentés dans le tableau 2.6.

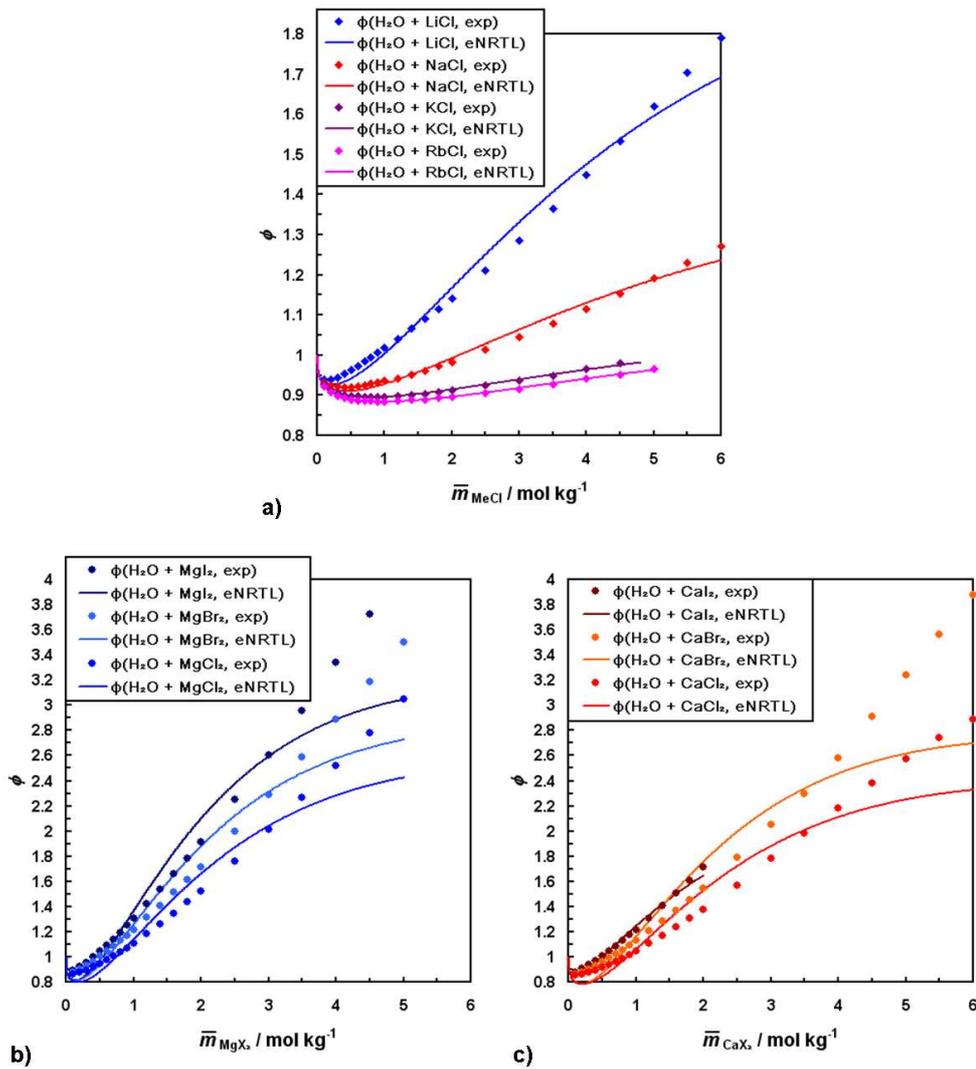


Figure 2.3 – Comparaison des résultats (—) déterminés pour le coefficient osmotique avec le modèle eNRTL avec des paramètres obtenus de Chen et Evans (1986) et les valeurs expérimentales (◆) et (●) de Robinson et Stokes (2002).

Les résultats de la modélisation sont montrés dans la figure 2.3 avec les données expérimentales de Robinson et Stokes (2002). Cette figure montre les coefficients osmotiques des solutions aqueuses à 25°C et à pression ambiante, des chlorures de métaux alcalins ACl (A = Li, Na, K, Rb) pour « a » ; des halogènes de magnésium MgH<sub>2</sub> (H = Cl, Br, I) sont représentés sur « b » ; des halogènes de calcium CaH<sub>2</sub> (H = Cl, Br, I) sont montrés sur le graphique « c ».

Tableau 2.6 – Comparaison de nos résultats avec ceux de Chen et Evans (1986)

Sel	$\sigma_{\varphi, re}^a$	$\sigma_{\varphi, re}^b$	$\bar{m}_{CA, \max}$
LiCl	0,0227	0,024	6
NaCl	0,0118	0,012	6
KCl	0,0023	0,002	4.8
RbCl	0,0015	0,002	5
CaCl <sub>2</sub>	0,0238	0,025	2.5
CaBr <sub>2</sub>	0,1235	0,130	6
CaI <sub>2</sub>	0,0220	0,024	2
MgCl <sub>2</sub>	0,0838	0,090	5
MgBr <sub>2</sub>	0,0896	0,090	5
MgI <sub>2</sub>	0,1036	0,110	5

## 2.6.2 Systèmes ternaires solvant-sel<sub>1</sub>-sel<sub>2</sub>

Des calculs ont été réalisés de façon à valider le modèle pour le cas de systèmes multi composants. Les deux différents sels dans chaque système analysé ont un des leurs ions en commun, c.-à-d., ils sont de type H<sub>2</sub>O-C<sub>1</sub>A-C<sub>2</sub>A ou H<sub>2</sub>O-CA<sub>1</sub>-CA<sub>2</sub>. Les coefficients osmotiques  $\varphi$ , les coefficients moyens d'activité molaires  $\gamma_{m, \pm, CA}^*$  et les solubilités des sels ont été déterminés et comparés avec les valeurs correspondantes de la littérature.

Dans le premier exemple, le coefficient osmotique  $\varphi$  (Figure 2.4) a été calculé pour le système H<sub>2</sub>O-NaCl-LiCl à 25°C avec une molalité totale constante et égale à  $\bar{m}_{NaCl+LiCl} = 2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  comme fonction de la quantité relative de LiCl dans la mélange des sels. Il est exprimé en fonction de la fraction molaire globale de LiCl,  $\bar{x} = \bar{m}_{LiCl} / (\bar{m}_{NaCl} + \bar{m}_{LiCl})$ , dans le sous-système binaire NaCl+LiCl sans présence de solvant. Cet exemple a été sélectionné de façon à reproduire le graphique « b » dans la figure 2.4 donnés par Chen et Evans (1986).

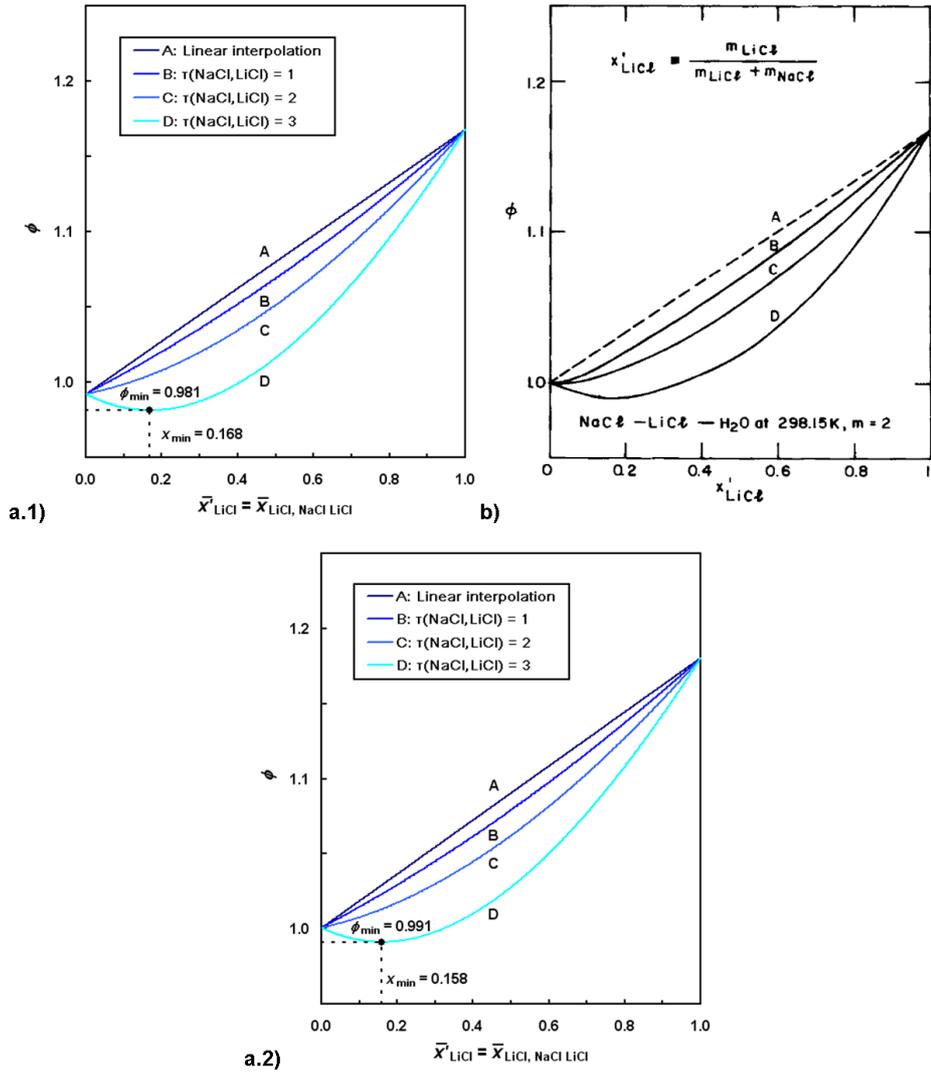
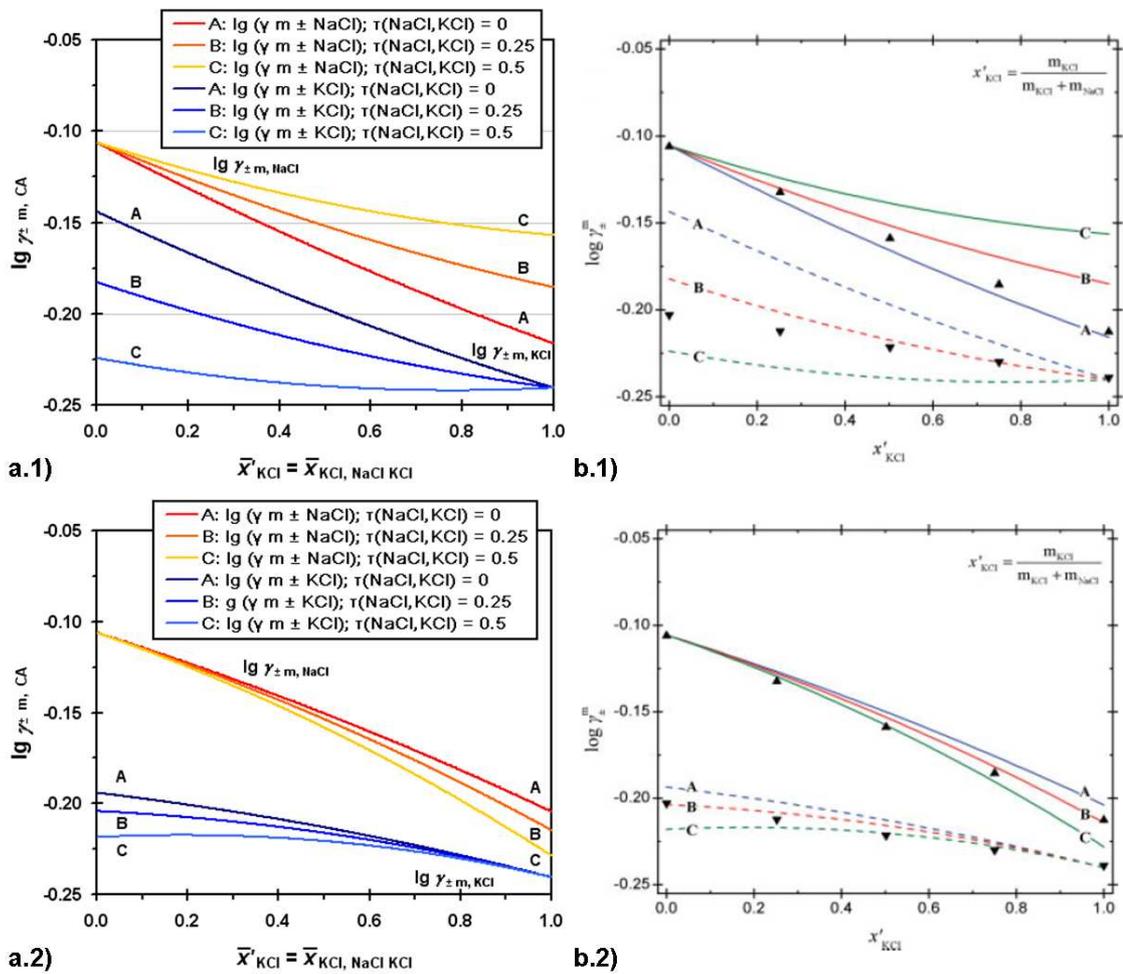


Figure 2.4 – Coefficient osmotique du système H<sub>2</sub>O-NaCl-LiCl en fonction de la fraction molaire de LiCl. a.1) et a.2) correspondent aux résultats du modèle avec les paramètres solvant-sel de Chen *et al.* (1982) et de Chen et Evans (1968) respectivement, et des paramètres sel-sel  $\tau_{NaCl, LiCl} = -\tau_{LiCl, NaCl} = 1, 2, 3$  pour les courbes B, C et D, respectivement. b) : les courbes de l'article de Chen et Evans (1986) avec les valeurs  $\tau_{NaCl, LiCl} = -\tau_{LiCl, NaCl} = 0, 1, 2$ . Les courbes A correspondent à des interpolations linéaires.

Pour vérifier la validité de notre logiciel, les coefficients moyens d'activité molaires  $\gamma_{m, \pm, CA}^*$  de NaCl et KCl dans une solution H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl ont été modélisés à 25°C en utilisant les équations 2.14-2.16, 2.54 avec l'équation 2.27 pour la contribution à longue distance et les expressions 2.57-2.60 pour la contribution à courte distance. Les résultats sont montrés dans la Figure 2.5. Les calculs se sont inspirés du travail de Bollas *et al.* (2002). Dans cette publication,

les auteurs ont déterminé  $\gamma_{m,\pm,NaCl}^*$  et  $\gamma_{m,\pm,KCl}^*$  pour différentes valeurs des paramètres d'interaction sel-sel  $\tau_{Na^+Cl^-,K^+Cl^-} = -\tau_{K^+Cl^-,Na^+Cl^-} = 0, 0,25, 0,50$  pour comparer la performance des équations simplifiées du modèle eNRTL pour  $\gamma_{x,j}^*$  ( $j \in S_A \cup S_C$ ) (version publiée précédemment par Chen et Evans (1986)) et la version actualisée (Bollas *et al.* 2008). La reproductibilité des courbes des deux versions du modèle dans les graphiques a.1 et a.2 de la Figure 2.4, comme présenté dans l'article de Bollas *et al.* (2008), est reproduite ici dans les graphiques b.1 et b.2. Cela montre que les équations du modèle actualisé (Bollas *et al.* 2008) et de la version précédente (Chen et Evans 1986) ont été bien implémentées dans notre logiciel.



Dans la figure 2.5, les graphiques « a » correspondent à notre travail et les graphiques « b » correspondent à la publication de Bollas *et al.* (2008) où ils ont pris la version de modèle de Chen et Evans (1986) pour le graphique b.1 et leur modèle pour le graphique b.2.

La figure 2.5 montre que le modèle proposé par Bollas *et al.* (2008) est plus performant parce que leurs courbes sont plus proches des points expérimentaux que les courbes du modèle simplifié de Chen et Evans (1986).

Un autre exemple de la capacité du modèle eNRTL de calculer les conditions d'équilibre est la courbe de solubilité du système H<sub>2</sub>O-KI-KCl à 25 °C et 1 bar montrée dans la figure 2.6.

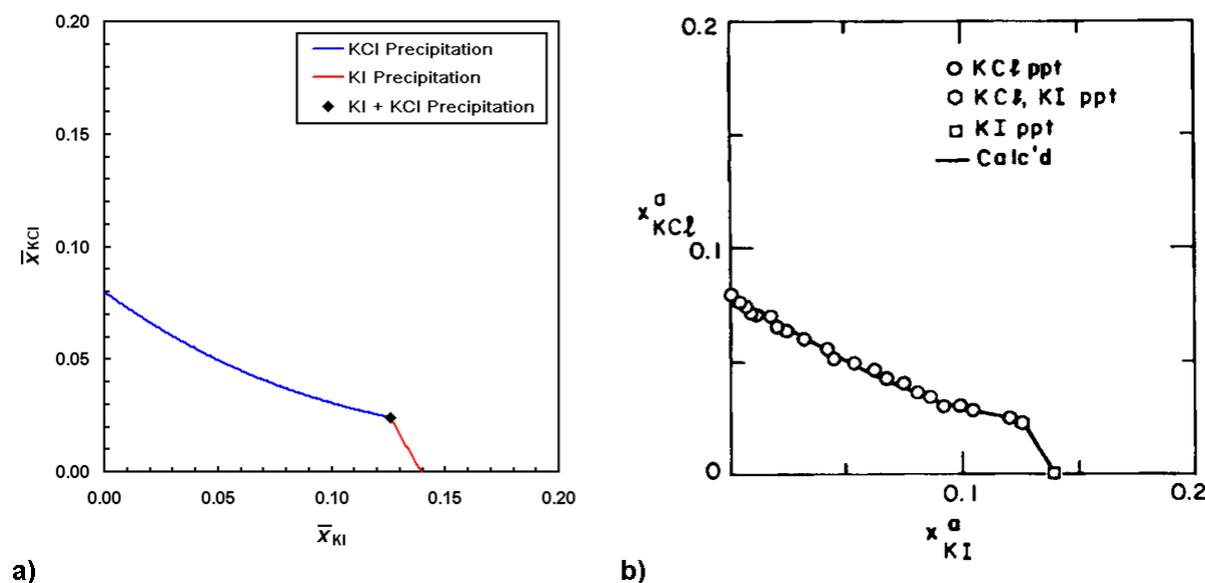


Figure 2.6 – Précipitation du sel dans le système H<sub>2</sub>O-KI-KCl à 25 °C et 1 bar. a) nos résultats avec l'équilibre S<sub>KI</sub>-L<sub>eau</sub> (-), l'équilibre S<sub>KCl</sub>-L<sub>eau</sub> (-) et l'équilibre S<sub>KCl</sub>-S<sub>KI</sub>-L<sub>eau</sub> (◆) ; b) représentation graphique correspondant à la publication de Chen et Evans (1986) avec les données expérimentales de Linke (1958).

De façon à modéliser les solubilités de ce système ternaire, les valeurs pour les produits de solubilité  $K_{ps,KI}$  et  $K_{ps,KCl}$ , qui caractérisent la solubilité des sels, sont nécessaires en addition aux paramètres du modèle. Avec  $K_{ps,KI} = -4,2346$  et  $K_{ps,KCl} = -5,9695$  (Chen et Evans 1986), qui proviennent d'une régression des données de solubilité de Linke (1965), les paramètres d'interaction sel-solvant  $\tau_{K^+I^-,eau} = 4,1217$ ,  $\tau_{eau,K^+I^-} = 7,9408$ ,  $\tau_{K^+Cl^-,eau} = -4,1341$ , et  $\tau_{eau,K^+Cl^-} = 8,1354$  (Chen et Evans 1986) et les paramètres sel-sel  $\tau_{K^+Cl^-,K^+I^-} = 0,109$  et  $\tau_{K^+I^-,K^+Cl^-} = 0,124$ , les solubilités ont été bien décrites comme on peut l'observer sur la figure 2.5.

## 2.7 Modélisation des hydrates de gaz

### 2.7.1 Introduction à la modélisation des systèmes en présence de gaz

Notre modèle utilise l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (Soave 1972) pour la détermination des fugacités des composants gazeux dans la phase vapeur. On a considéré que la présence de l'eau dans la phase vapeur pouvait être négligée (Herri *et al.* 2011). Les valeurs pour l'équation d'état sont prises dans le livre de Danesh (1998).

Pour être capable de déterminer les conditions d'équilibre des hydrates de gaz, il faut d'abord choisir les paramètres de Kihara à utiliser et aussi les paramètres de référence. Avec ces deux jeux de paramètres choisis à une température donnée, ou à une pression donnée, on estime une valeur pour la pression, ou pour la température : on calcule d'abord le potentiel d'interaction avec l'équation 2.7, puis les constantes de Langmuir (équation 2.3) et finalement  $\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}$  avec l'équation 2.2. La pression d'équilibre ( $P_{Calc}$ ) ou la température d'équilibre ( $T_{Calc}$ ), correspond à la valeur pour laquelle  $\Delta\mu_{eau}^{\beta-H} = \Delta\mu_{eau}^{L-H}$ .

Inversement, il est aussi possible de calculer les paramètres de Kihara à partir des paramètres de référence de façon à les ajuster aux résultats expérimentaux.

La première étape consiste à fixer les paramètres de référence. Comme il a été déjà dit, il faut être prudent avec les valeurs de  $\Delta\mu_{eau}^{L-\beta,0}$  et  $\Delta h_{eau}^{L-\beta,0}$  parce que leur valeurs sont très différentes entre les auteurs. Les valeurs ont été récapitulées par Sloan (2007), voir le tableau 2.2. Les autres paramètres :  $\Delta v_{eau}^{L-\beta,0}$ ,  $\Delta C_p_{eau}^{L-\beta,0}$  et  $b_{eau}^{L-\beta}$  sont pris dans le tableau 2.3.

La deuxième étape est l'optimisation des paramètres de Kihara par rapport aux données expérimentales. Les paramètres de Kihara sont :  $\varepsilon_{Kih}$ ,  $a_{Kih}$ , et  $\sigma_{Kih}$ .

Mehta et Sloan (1996) proposent de fixer le paramètre  $a_{Kih}$  en premier, en utilisant par exemple, l'expression de Tee *et al.* (1966). On effet,  $a_{Kih}$  est un paramètre géométrique et peut être considéré comme une valeur indépendante des modèles qui décrivent le potentiel d'interaction. Ensuite, il est possible d'évaluer la déviation entre le modèle et les données expérimentales suivant les paramètres  $\varepsilon_{Kih}$  et  $\sigma_{Kih}$  :

$$F(\varepsilon_{Kih}, \sigma_{Kih}) = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{Calc}}{P_{exp}} - 1 \right| \rightarrow \min \quad \text{Équation 2.124}$$

De la même façon, l'équation 2.124 peut être exprimée en fonction de la température au lieu de la pression. Dans l'équation 2.124, l'indice  $i$  correspond à un point de données et l'ensemble des données est représenté par N. Il correspond à une version simplifiée de la fonction de

déviations, basée sur les écarts entre la température et la pression à l'équilibre. Il est aussi possible d'améliorer l'équation précédente en exprimant une déviation de la composition de l'hydrate si on dispose de cette composition.

Finalement, les paramètres de Kihara sont des paramètres ajustables. Cela signifie que même si on a des paramètres de Kihara physiquement irréalistes et donc aussi des constantes de Langmuir irréalistes, des fausses constantes de Langmuir et de faux paramètres de référence, mais que l'ensemble des paramètres ont été régressés de façon à modéliser correctement les courbes d'équilibre (Pression, Température), alors on peut disposer tout de même d'un modèle, physiquement irréaliste, mais donnant de bonnes simulations comme John *et al.* (1985), Mehta et Sloan (1996) et aussi Herri *et al.* (2011) ont pu le constater.

Un algorithme de minimisation a été implémenté dans le logiciel GasHyDyn de façon à régresser les conditions d'équilibre : pression, température, composition des phases gaz et de la phase hydrate, par optimisation des paramètres de Kihara ou des paramètres de référence. Inversement, lorsque les paramètres ont été optimisés, le logiciel permet de donner des simulations des conditions d'équilibres en pression, température et composition des phases présents dans le système (Herri *et al.* 2011).

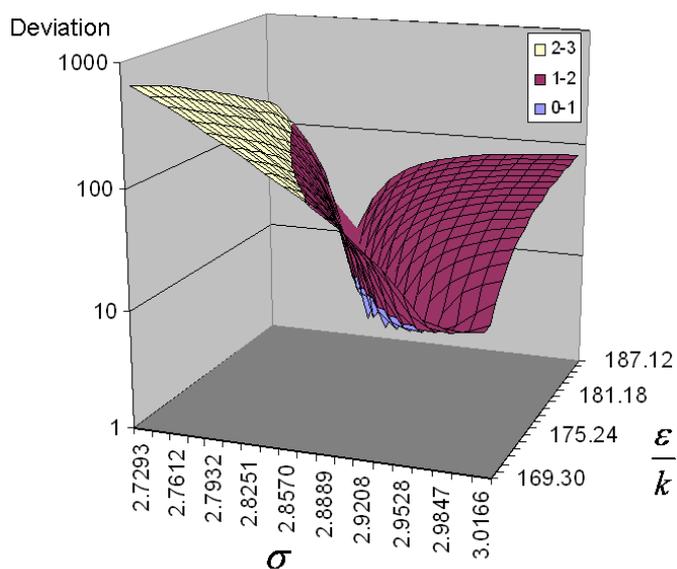


Figure 2.7 – Déviation (%) entre les valeurs expérimentales pour l'hydrate pur de CO<sub>2</sub> et le modèle GasHyDyn en fonction de  $\epsilon_{Kih}/k$  et  $\sigma_{Kih}$  (Herri et Chassefière 2012).

Dans le travail de Herri et Chassefière (2012), les paramètres de Kihara ont été optimisés pour les hydrates purs de CO<sub>2</sub>. Cela correspond aux valeurs qui minimisent l'expression 2.61. La figure 2.7 montre la distribution de la déviation en fonction de  $\epsilon_{Kih}/k$  et  $\sigma_{Kih}$  pour le cas de l'hydrate de CO<sub>2</sub>. Les auteurs ont choisi cet hydrate parce qu'il existe une grande quantité de données dans la littérature, et sur un très large intervalle de température. Leur étude a comparé 32 résultats expérimentaux de Yasuda et Ohmura (2008), Adisasmitho *et al.* (1991), Falabella et

Vanpee (1974), Miller et Smythe (1970) qui englobent une gamme de température entre -85,53 et 9,75 °C et une gamme de pression entre  $5,35 \times 10^{-3}$  et 43,7 bars. Dans la figure 2.8, on peut observer que les valeurs de  $\epsilon_{Kih}$  et  $\sigma_{Kih}$  qui minimisent la fonction de déviation forment une vallée (zone violet). La valeur d' $a_{Kih}$  que les auteurs ont utilisé pour cette modélisation est la valeur présentée dans le tableau 2.1. La figure 2.8 montre  $\epsilon_{Kih}/k$  en fonction de  $\sigma_{Kih}$  dans la vallée, ainsi que la fonction de déviation. On observe un minimum évident qui correspond aux meilleures valeurs de  $\epsilon_{Kih}$  et  $\sigma_{Kih}$ , présentées dans le tableau 2.7.

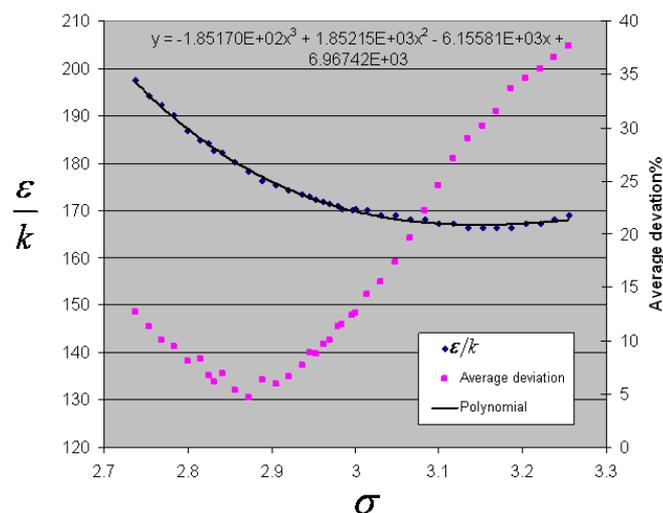


Figure 2.8 –  $\epsilon_{Kih}/k$  en fonction de  $\sigma_{Kih}$  dans la zone où la déviation est minimisée par rapport aux données expérimentales. (Herri et Chassefière 2012).

Tableau 2.7 – Paramètres de Kihara pour le CO<sub>2</sub> avec le modèle eNRTL mais avec différents jeux de données expérimentales.

Référence	$\epsilon_{Kih}/k$	$a_{Kih}$	$\sigma_{Kih}$
Herri et Chassefière (2012)	178,21	0,6805	2,8730
Herri <i>et al.</i> (2011)	171,41	0,6805	2,9830

## 2.7.2 Systèmes ternaires eau-sel-gaz et quaternaires eau-sel<sub>1</sub>-sel<sub>2</sub>-gaz

Différents types de systèmes aqueux ternaires ou quaternaires avec électrolytes de type H<sub>2</sub>O-CA-gaz ou H<sub>2</sub>O-C<sub>1</sub>A-C<sub>2</sub>A-gaz avec un ou deux différents sels ont été modélisés. L'influence des trois différents types d'électrolyte forts, NaCl, KCl et CaCl<sub>2</sub> dans l'équilibre des phases HL<sub>V</sub> pour le dioxyde de carbone et pour le méthane a été étudié.

Dans la description des déviations à l'idéalité de la phase liquide par le modèle eNRTL, il est nécessaire de comprendre que tous les paramètres sel-solvant ont été pris de la base de données de ASPEN Properties™ du logiciel Aspen Engineering Suite et que les paramètres d'interaction sel-sel ont été mis à zéro. Les valeurs des coefficients  $B_{CA,w,0}$ ,  $B_{CA,w,1}$ ,  $B_{CA,w,2}$  et  $B_{w,CA,0}$ ,  $B_{w,CA,1}$ ,  $B_{w,CA,2}$  pour les trois sels  $CA = \text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  sont donc présentés dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8 – Paramètres d'interaction sel-solvant pour NaCl, KCl et  $\text{CaCl}_2$  utilisés pour décrire la dépendance de la température de  $\tau_{CA,w}$  et  $\tau_{w,CA}$ .

Paramètres	NaCl	KCl	$\text{CaCl}_2$
$B_{CA,w,0}$	-3,789168	-4,060085	-5,06
$B_{CA,w,1}/K$	-216,3646	-30,93534	0,0
$B_{CA,w,2}$	-1,100418	1,42956	0,0
$B_{w,CA,0}/K$	5,980196	6,849537	10,472
$B_{w,CA,1}$	841,5181	402,9818	0,0
$B_{w,CA,2}$	7,4335	0,206522	0,0

L'influence de la présence du gaz dans la phase liquide dans le calcul du coefficient d'activité du solvant a été négligée. Avec l'expression eNRTL pour obtenir le coefficient d'activité d'une espèce solvant (équation 2.17 en combinaison avec l'équation 2.27 et l'équation 2.52 pour  $j \equiv w$ ), les calculs du modèle ont été faits dans les zones de limite des trois phases H-L<sub>eau</sub>-V des mélanges ternaires et quaternaires à différentes valeurs constantes de force ionique avec une phase hydrate de gaz.

Dans les calculs, le paramètre  $C_{ji}$  est exprimé selon les équations 2.3, 2.6 et 2.7 en fonction des variables microscopiques  $\sigma_{Kib}$ ,  $\varepsilon_{Kib}$ ,  $a_{Kib}$ ,  $z$  et  $R$ . Comme dans la publication de Herri *et al* (2011), les valeurs du paramètre  $a_{Kib}$  ont été prises de la littérature (Sloan 1998). Ces valeurs plus les données correspondantes pour  $\sigma_{Kib}$  et  $\varepsilon_{Kib}$  sont montrées dans le tableau 2.1. Le nombre de coordination,  $z$ , et le rayon des cavités,  $R$ , sont pris aussi de la littérature et ont été présentés dans le tableau 1.1 du Chapitre 1.

Les premiers calculs des conditions d'équilibre ont été réalisés pour le système ternaire  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{CH}_4$  et le système quaternaire  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ - $\text{CH}_4$ . Néanmoins, dans la gamme de pression élevée ( $2 < P < 10$  MPa) étudiée, le modèle montre une bonne performance avec une déviation moyenne relative de 2,8 % pour la mélange  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{CH}_4$  avec 0,94% NaCl ; et 7,0 % de déviation pour le système avec NaCl et KCl avec une concentration respective de 3,67 % et 3,54 %. Dans la figure 2.9, les résultats du modèle sont présentés pour les deux systèmes avec une comparaison avec des données de la littérature (Dholabhai *et al.* 1991). Les courbes montrent aussi le potentiel des sels comme inhibiteurs de formation des hydrates de gaz,

puisque les courbes sont déplacées vers les hautes pressions et les basses températures lorsque la teneur en sel est augmentée.

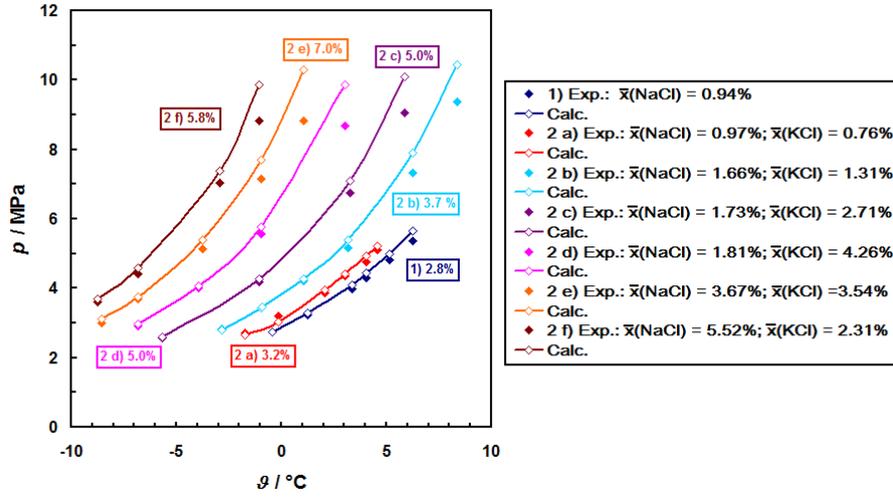


Figure 2.9 – Données d'équilibre du système ternaire  $H_2O-NaCl-CH_4$  (1) et le système quaternaire  $H_2O-NaCl-KCl-CH_4$  (2). Les courbes ( $\diamond$ ) correspondent au modèle et les points ( $\blacklozenge$ ) correspondent aux données de Dholabhai *et al.* (1991).

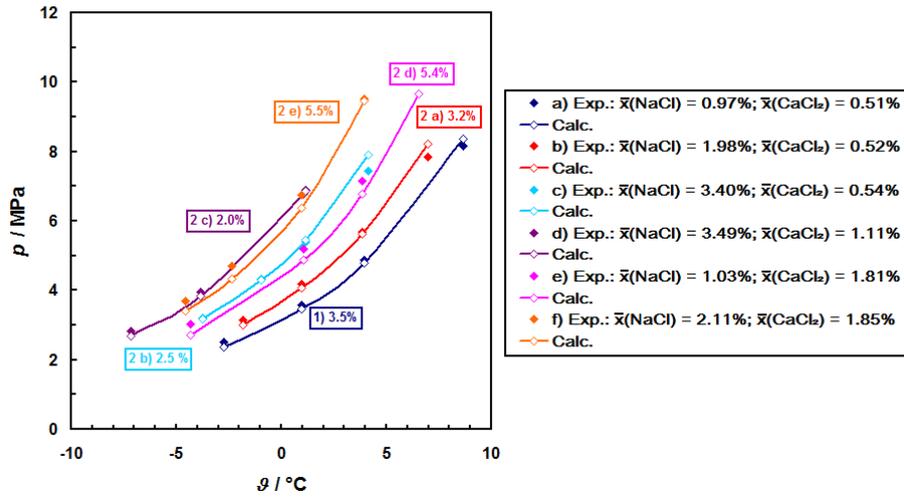


Figure 2.10 – Données d'équilibre du système quaternaire  $H_2O-NaCl-CaCl_2-CH_4$ . Les courbes ( $\diamond$ ) correspondent au modèle et les points ( $\blacklozenge$ ) sont les données de Dholabhai *et al.* (1991).

La déviation moyenne absolue relative, qui donne le résultat en pourcentage (%), a été déterminée entre les résultats expérimentaux et calculés pour la pression, de la façon suivante :

$$\left\langle \frac{|\Delta P|}{P} \right\rangle = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{q=1}^{N_{\text{exp}}} \frac{|P_{\text{exp},q} - P_{\text{calc},q}|}{P_{\text{exp},q}} \quad \text{Équation 2.125}$$

Le système quaternaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CH}_4$  a aussi été analysé, comme on peut l'observer dans la figure 2.10. Même si la gamme de pression et de température ( $-8 < T < 8$  °C,  $2 < P < 10$  MPa) et la déviation absolue entre les données expérimentales de Dholabhai *et al.* (1991) et les résultats du modèle (entre 2 et 6 %) sont dans le même ordre de grandeur que les systèmes précédents, la concentration d'électrolytes est inférieure. L'électrolyte  $\text{CaCl}_2$  possède le cation de calcium qui a une charge double et qui influence fortement la force ionique. Non seulement la dissociation de  $\text{CaCl}_2$  donnera trois ions en solution, mais l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  a une haute charge et une petite taille. Sa densité de charge est importante, et généralement sa force ionique est mal prise en compte par les modèles. Néanmoins, la performance du modèle eNRTL pour ce système reste toujours bonne.

Des systèmes comportant du  $\text{CO}_2$  ont aussi été analysés. Les mélanges étudiés sont  $\text{CO}_2$ -NaCl et  $\text{CO}_2$ -NaCl-KCl, présents dans la figure 2.11. Pour le système avec un seul sel, la fraction molaire maximale générale de NaCl est  $\bar{x}_{\text{NaCl}} = 0,04$ , alors que dans la mélange avec NaCl et KCl, la fraction molaire maximale approche 7%. Pour une gamme de pression de  $0 < P < 4$  MPa, le modèle eNRTL présente une bonne performance avec une déviation relative entre 1 et 2 %, comme illustrée sur la figure 2.11.

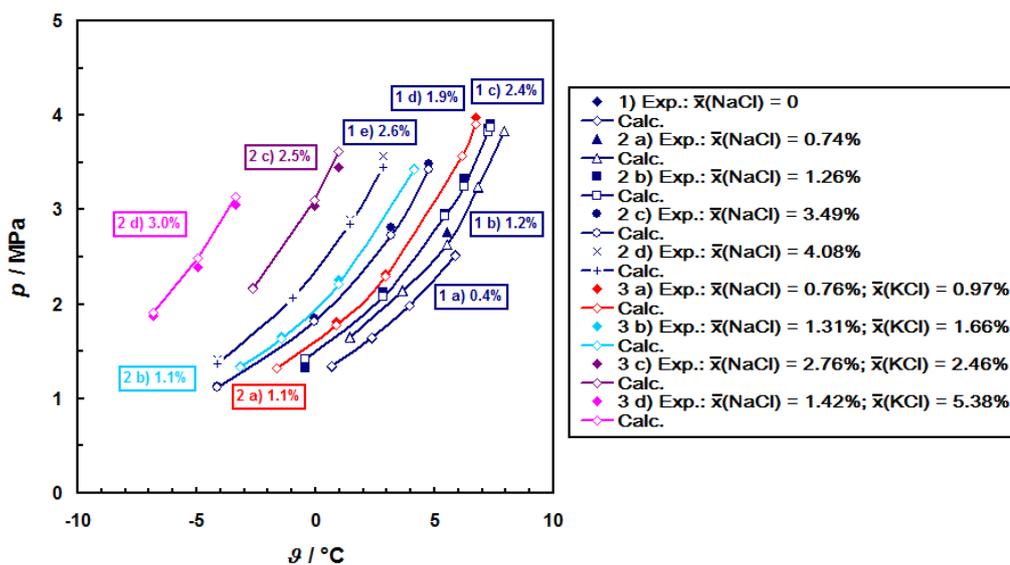


Figure 2.11 – Données d'équilibre des systèmes  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (1),  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$  (2) et  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CO}_2$  (3). Les courbes et symboles creux correspondent au modèle et les symboles pleins correspondent aux données de Dholabhai *et al.* (1991).

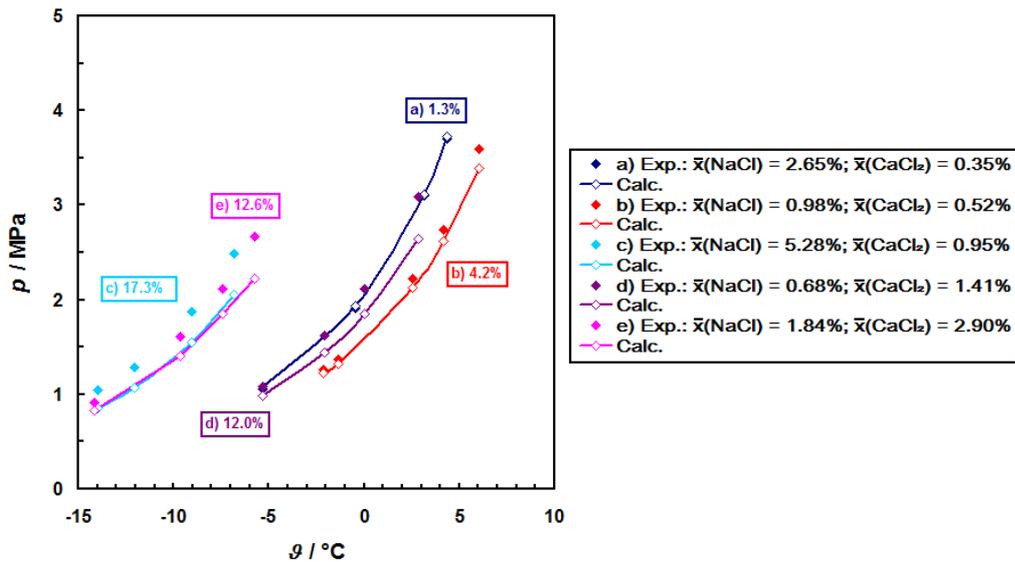


Figure 2.12 – Données d'équilibre des systèmes  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CO}_2$ . Les valeurs ( $\diamond$ ) correspondent au modèle et les points  $\blacklozenge$  sont les données de Dholabhai *et al.* (1991).

Les résultats du modèle pour le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CO}_2$  sont montrés dans la figure 2.12. Ils montrent que, pour une gamme de pression similaire aux systèmes présentés auparavant, les différences sont plus élevées entre les valeurs calculées et expérimentales. Alors que les résultats pour les plus faibles concentrations sont bonnes, avec une déviation moyenne de 1,3% pour une concentration de 2,65% de NaCl et 0,35% de  $\text{CaCl}_2$  et 4,2% pour une concentration de 0,98% de NaCl et 0,52% de  $\text{CaCl}_2$ , les déviations augmentent vers 12% et 18% pour les solutions les plus concentrées. Une cause possible est l'influence de l'hydratation de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  plutôt que l'approximation faite sur le non contribution du  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide dans le calcul du coefficient d'activité de l'espèce solvant. De plus, comme les paramètres d'interaction entre NaCl et  $\text{CaCl}_2$  sont inconnus, l'interaction entre les deux sels a été aussi négligée.

## 2.8 Modélisation des semiclathrates de gaz

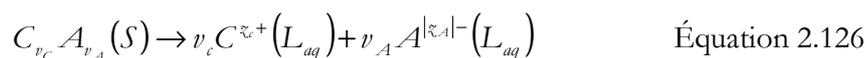
La simulation des semiclathrates a déjà été réalisée dans la littérature avec de bons résultats par Mohammadi *et al.* (2010) pour le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{TBAB}-\text{H}_2$ . Néanmoins, leur approche consiste dans un algorithme basé sur un réseau de neurones, sans considération physique. Par contre, le modèle proposé par Paricaud (2011) est le premier modèle basé une description thermodynamique. Paricaud (2011) reprend le modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) pour décrire la phase solide des hydrates de gaz. Pour la description de la phase liquide, il a

choisi d'utiliser la version « square-well » de l'équation d'état SAFT-VRE pour les électrolytes proposée par Galindo *et al.* (1999).

Dans cette section, nous reprendrons le formalisme de Paricaud pour décrire la phase solide, mais la phase liquide sera décrite par le modèle eNRTL de Chen *et al.* (1982) (section 2.3 de ce chapitre) pour décrire les non idéalités de la phase liquide.

Les équations du modèle eNRTL permettent la modélisation des phases solide-liquide, solide-vapeur-liquide, les équilibres de phases et le potentiel chimique dans les systèmes binaires H<sub>2</sub>O-CA (où CA est un électrolyte binaire C<sub>v<sub>C,CA</sub></sub>A<sub>v<sub>A,CA</sub></sub> composé de cations v<sub>C,CA</sub> C<sup>z<sub>C</sub>+</sup> et d'anions v<sub>A,CA</sub> A<sup>|z<sub>A</sub>-</sup>). Il est ainsi possible par exemple de traiter le cas binaire H<sub>2</sub>O+TBAB, mais aussi le système ternaire H<sub>2</sub>O-TBAB-gaz.

Nous utiliserons  $T$ ,  $P$  et  $x$  comme variables indépendantes (intensives), c'est-à-dire la température, la pression et le vecteur de fractions molaires des espèces (ou composants) chimiques indépendantes. À l'équilibre, les phases stables sur des gammes de concentration définies sont caractérisées par un minimum dans la fonction de l'énergie de Gibbs totale. Pour tous les différents équilibres de phases qui sont analysés ici, on considère que l'électrolyte solide se dissout dans la phase liquide aqueuse par dissolution complète de ses ions :



et qu'il n'y a pas d'association entre les ions dans la phase liquide.

La présentation de ce modèle est un peu différente de la publication de Paricaud (2011) pour les équilibres solide-liquide des semiclathrates. Les équations sont dérivées directement à partir des conditions d'équilibre suivant les variables intensives du système : température, pression et potentiel chimique. Le formalisme du modèle expliqué se rapproche de la publication de Tumakaka *et al.* (2007). Ainsi, les variables thermodynamiques standards ont été utilisées (Ewing *et al.* 1995).

## 2.8.1 Équilibre isobarique entre une phase glace et une solution électrolyte

L'équilibre solide-liquide entre une phase glace I, H<sub>2</sub>O(I), et la solution liquide aqueuse d'un électrolyte (binaire) C<sub>v<sub>C</sub></sub>A<sub>v<sub>A</sub></sub> (aq) (=CA(L<sub>eau</sub>)) à température constante  $T$  et à pression  $P$  est observée expérimentalement dans la région de basse concentration globale de l'électrolyte. Les conditions thermodynamiques pour décrire l'équilibre I-L<sub>eau</sub> peuvent être écrites comme :

$$T^I = T^{L_{eau}} (= T) \quad \text{Équation 2.127}$$

$$P^I = P^{L_{eau}} (= P) \quad \text{Équation 2.128}$$

$$\mu_{eau}^I(T^I, P^I, x_{eau}^I = 1) = \mu_{eau}^{L_{eau}}(T^{L_{eau}}, P^{L_{eau}}, x_{eau}^{L_{eau}}) \quad \text{Équation 2.129}$$

En accord avec le groupe de variables indépendantes  $T$ ,  $P$  et  $x$ , l'équilibre des phases est décrit par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{eau}^I(T^I, P^I, x_{eau}^I = 1) = \mu_{eau}^{\circ, I}(T^I, P^I) \quad \text{Équation 2.130}$$

où l'exposant « ° » correspond à la propriété du composant pure. Contrairement à  $\mu_{eau}^I$ , le potentiel chimique de l'eau dans l'état liquide,  $\mu_{eau}^{L_{eau}}(T, P, x_{eau}^{L_{eau}})$  dépend de la composition de la phase et est donnée par :

$$\mu_{eau}^{L_{eau}}(T, P, x_{eau}^{L_{eau}}) = \mu_{eau}^{\circ, L_{eau}}(T, P) + \bar{R}T \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}}(T, P, x_{eau}^{L_{eau}}) \quad \text{Équation 2.131}$$

où  $\mu_{eau}^{\circ, L_{eau}}$  est le potentiel chimique de l'eau liquide pure à la température  $T$  et à la pression  $P$ ,  $\bar{R}$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $x_{eau}^{L_{eau}}$  est la fraction molaire de l'eau, et,  $\gamma_{eau}^{L_{eau}}$  est le coefficient d'activité de l'eau dans la phase liquide aqueuse. Le coefficient d'activité  $\gamma_{eau}^{L_{eau}}$  est défini par rapport à l'état de référence de la loi de Raoult, qui implique la convergence suivante :

$$\lim_{x_{eau} \rightarrow 1} \gamma_{eau}^{L_{eau}} = 1 \quad \text{Équation 2.132}$$

Après l'insertion des équations 2.130 et 2.131 dans l'expression 2.129, la condition d'équilibre devient :

$$\mu_{eau}^{\circ, I}(T, P) = \mu_{eau}^{\circ, L_{eau}}(T, P) + \bar{R}T \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} \quad \text{Équation 2.133}$$

Avec l'introduction du potentiel chimique standard de l'eau  $\mu_{eau}^{\Theta, \Pi}(T)$  en référence respective des phases  $\Pi = I$  et  $\Pi = L_{eau}$ , on a :

$$\mu_j^{\Theta, \Pi}(T) = \mu_j^{\circ, \Pi}(T, P) + \int_P^{P^\Theta} V_{m, j}^{\circ, \Pi}(T, P) dP \quad \text{Équation 2.134}$$

où  $V_{m, j}^{\circ, \Pi}$  est le volume molaire du composant  $j$  pur dans la phase condensée  $\Pi$  et  $P^\Theta = 1$  bar est la pression standard. Par application de l'équation 2.134 avec  $j = \text{eau}$  pour  $\Pi = I$  et  $\Pi = L_{eau}$ , respectivement,  $\mu_{eau}^{\circ, \Pi}(T, P)$  dans l'équation 2.133 peut être éliminé.

$$\ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} = -\frac{\mu_{eau}^{\Theta, L_{eau}}(T) - \mu_{eau}^{\Theta, I}(T)}{\bar{R}T} + \frac{1}{\bar{R}T} \int_P^{P^\Theta} (V_{m, eau}^{\circ, L_{eau}} - V_{m, eau}^{\circ, I}) dP \quad \text{Équation 2.135}$$

La dépendance à la température du potentiel chimique standard  $\mu_{eau}^{\Theta, \Pi}$  peut être exprimée par des variables calorifiques  $H_{m, eau}^{\Theta, \Pi}$  et  $Cp_{m, eau}^{\Theta, \Pi}$ , l'enthalpie de la phase  $\Pi$  et la capacité calorifique molaire isobarique dans des conditions standards, respectivement, de la façon suivante :

$$\frac{\mu_{eau}^{\Theta, \Pi}(T)}{T} = \frac{\mu_{eau}^{\Theta, \Pi}(T^\circ)}{T^\circ} + H_{m, eau}^{\Theta, \Pi}(T^\circ) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) - \int_{T^\circ}^T \left( \int_{T^\circ}^{T''} Cp_{m, eau}^{\Theta, \Pi}(T'') dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2} \quad \text{Équation 2.136}$$

où  $T^\circ$  est la température de référence appropriée.

Puis, en modifiant  $\mu_{eau}^{\Theta, \Pi}(T)/T$  avec l'expression 2.134 pour les phases  $\Pi = I$  et  $\Pi = L_{eau}$ , en utilisant la température de transition de la phase solide-liquide de l'eau pure à  $P = P^\Theta$ ,  $T^{I, L_{eau}} = T^{I, L_{eau}}(P^\Theta)$  comme température de référence, et après insertion des équations obtenues dans la relation 2.133, la condition d'équilibre de phases devient :

$$\begin{aligned} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} &= -\frac{H_{m, eau}^{\Theta, L_{eau}}(T^{I, L_{eau}}) - H_{m, eau}^{\Theta, I}(T^{I, L_{eau}})}{\bar{R}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{I, L_{eau}}} \right) \\ &+ \frac{1}{\bar{R}} \int_{T^{I, L_{eau}}}^T \left( \int_{T^{I, L_{eau}}}^{T'} (C_{p, m, eau}^{\Theta, L_{eau}}(T'') - C_{p, m, eau}^{\Theta, I}(T'')) dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2} \\ &+ \frac{1}{\bar{R}T} \int_P^{P^\Theta} (V_{m, eau}^{\circ, L_{eau}} - V_{m, eau}^{\circ, I}) dP \end{aligned} \quad \text{Équation 2.137}$$

Comme  $T^{I, L_{eau}}$  et  $P^\Theta$  représentent les conditions pour lesquelles l'eau liquide pure est en équilibre avec la phase glace, la différence de potentiels chimiques standards  $\mu_{eau}^{\Theta, L_{eau}}(T^{I, L_{eau}}) - \mu_{eau}^{\Theta, I}(T^{I, L_{eau}})$  disparaît en raison de l'hypothèse thermodynamique que les potentiels chimiques doivent être égaux. Après simplification des notations des variables qui décrivent la transition de phase I- $L_{eau}$  de l'eau pure, c.-à-d., les quantités molaires liées à la fusion de la glace à  $T^{I, L_{eau}}$  comme  $\Delta_I^{L_{eau}} H_{m, eau}^\Theta(T^{I, L_{eau}})$ ,  $\Delta_I^{L_{eau}} C_{p, m, eau}^\Theta(T)$  et  $\Delta_I^{L_{eau}} V_{m, eau}^\circ(T, P)$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} &= \frac{\Delta_I^{L_{eau}} H_{m, eau}^\Theta(T^{I, L_{eau}})}{\bar{R}T} \left( \frac{T}{T^{I, L_{eau}}} - 1 \right) \\ &+ \frac{1}{\bar{R}} \int_{T^{I, L_{eau}}}^T \left( \int_{T^{I, L_{eau}}}^{T'} \Delta_I^{L_{eau}} C_{p, m, eau}^\Theta(T'') dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2} \\ &+ \frac{1}{\bar{R}T} \int_P^{P^\Theta} \Delta_I^{L_{eau}} V_{m, eau}^\circ(T, P) dP \end{aligned} \quad \text{Équation 2.138}$$

On peut simplifier l'équation 2.138 en retenant l'hypothèse que la dépendance à la température de  $\Delta_I^{L_{eau}} C_{p, m, eau}^\Theta(T)$  et la dépendance à la pression de  $\Delta_I^{L_{eau}} V_{m, eau}^\circ(T, P)$  sont négligeables, et ne retenir que leurs valeurs  $T^{I, L_{eau}}$  et  $P^\Theta$ , on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} &= \frac{\Delta_I^{L_{eau}} H_{m, eau}^\Theta(T^{I, L_{eau}})}{\bar{R}T} \left( \frac{T}{T^{I, L_{eau}}} - 1 \right) \\ &+ \frac{\Delta_I^{L_{eau}} C_{p, m, eau}^\Theta(T^{I, L_{eau}})}{\bar{R}} \left( \frac{T^{I, L_{eau}}}{T} + \ln \left( \frac{T}{T^{I, L_{eau}}} \right) - 1 \right) \\ &+ \frac{\Delta_I^{L_{eau}} V_{m, eau}^\circ(T^{I, L_{eau}}, P^\Theta)}{\bar{R}T} (P^\Theta - P) \end{aligned} \quad \text{Équation 2.139}$$

Sous cette forme, l'équation représentant la condition d'équilibre ne contient que des quantités mesurables, ou bien des grandeurs qui peuvent être décrites avec un modèle approprié comme le coefficient d'activité  $\gamma_{eau}^{L_{eau}}(T, P, x_{eau}^{L_{eau}})$ . On obtient donc une équation implicite avec trois variables indépendantes  $T$ ,  $P$  et  $x_{eau}^{L_{eau}}$  qui peut être déterminée numériquement si deux propriétés sont définies. On rappellera que Paricaud (2011) a utilisé l'équation d'état SAFT (Galindo *et al.* 1999) comme modèle pour décrire le coefficient d'activité. De notre côté, nous avons choisi le modèle eNRTL de Chen *et al.* (1986).

## 2.8.2 L'équilibre entre une phase hydrate (sel ou semiclathrate) et une solution liquide électrolyte

La dissociation d'un sel ou bien d'un semiclathrate  $C_{v_C}A_{v_A} \cdot v_{eau}H_2O$  composé de  $v_{eau}$  molécules d'eau,  $v_C$  cations  $C^{z_C+}$  et  $v_A$  anions  $A^{|z_A| -}$  peut être considérée comme la combinaison d'une réaction chimique et d'un équilibre de phase, et peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} & C_{v_C}A_{v_A} \cdot v_{eau}H_2O(H) \\ & = v_{eau}H_2O(L_{eau}) + v_C C^{z_C+}(L_{eau}) + v_A A^{|z_A| -}(L_{eau}) \end{aligned} \quad \text{Équation 2.140}$$

On peut alors exprimer une constante d'équilibre en fonction de la composition :

$$\begin{aligned} K^\ominus(T) &= \frac{(a_{eau}^{L_{eau}})^{v_{eau}} (a_{x,C}^{*,L_{eau}})^{v_C} (a_{x,A}^{*,L_{eau}})^{v_A}}{a_b^H} \\ & \times \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_P^{P^\ominus} (v_{eau}V_{m,eau}^{\circ,L} + v_C V_{m,C}^{\infty,L} + v_A V_{m,A}^{\infty,L} - V_{m,b}^{\circ,H}) dP\right) \end{aligned} \quad \text{Équation 2.141}$$

où l'indice «  $b$  » correspond à l'espèce hydrate  $C_{v_C}A_{v_A} \cdot v_{eau}H_2O$ .  $a_b^H$  est l'activité de l'hydrate dans la phase solide.  $a_{eau}^{L_{eau}}$ ,  $a_{x,C}^{*,L_{eau}}$  et  $a_{x,A}^{*,L_{eau}}$  sont respectivement, l'activité de l'eau, du cation et de l'anion dans la phase liquide.

Puisque les activités des solutés sont normalisées en rapport à l'état de référence à dilution infinie, indiqué par des symboles avec un astérisque, l'activité de l'eau, considérée comme le solvant, est normalisée en rapport à l'état de référence d'un composant pure. Comme souvent, on utilise différentes échelles de concentration pour les solutés en solution. L'indice «  $x$  » a été attribué aux symboles des activités des ions (ou d'un sel neutre) de façon à mettre en évidence qu'ils sont définis ici en rapport à la fraction molaire pour quantifier la composition.  $V_{m,eau}^{\circ,L}$  et  $V_{m,b}^{\circ,H}$  correspondent aux volumes molaires partiels de l'eau liquide pure et de l'hydrate, alors

que  $V_{m,A}^{\infty,L}$  et  $V_{m,b}^{\circ,H}$  sont les volumes molaires partiels du cation et de l'anion à dilution infinie du sel.

La phase solide hydrate est une phase pure, ce qui implique que l'activité  $a_b^H$  est égale à l'unité :

$$a_b^H = 1 \quad \text{Équation 2.142}$$

Par contre, les activités des espèces dans la phase liquide dépendent de la composition, et peuvent être exprimées par le produit de la fraction molaire d'une espèce et son coefficient d'activité. L'activité de l'eau est définie comme :

$$a_{eau}^{L_{eau}} = x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} \quad \text{Équation 2.143}$$

où le coefficient d'activité de l'eau est normalisé en accord avec l'expression 2.131. Les activités  $a_{x,j}^{*,L_{eau}}$  des espèces ioniques sont définies d'une façon similaire :

$$a_{x,j}^{*,L_{eau}} = x_j^{L_{eau}} \gamma_{x,j}^{*,L_{eau}} \quad (j = C, A) \quad \text{Équation 2.144}$$

Néanmoins, en opposition à  $a_{eau}^{L_{eau}}$ , les coefficients  $a_{x,j}^{*,L_{eau}}$  des espèces solutés sont définis en référence à l'état hypothétique d'une espèce ionique pure à dilution infinie, ce que implique le comportement suivant pour le coefficient d'activité  $\gamma_{x,j}^{*,L_{eau}}$  des espèce solutés :

$$\lim_{x_{eau} \rightarrow 1} \gamma_{x,j}^{*,L_{eau}} = 1 \quad (j = C, A) \quad \text{Équation 2.145}$$

La normalisation de  $\gamma_{eau}^{L_{eau}}$  et  $\gamma_{x,j}^{*,L_{eau}}$  par les équations 2.131 et 2.145, correspond à la « convention non symétrique ».

Par introduction des équations 2.142-144 dans l'expression 2.141, la condition d'équilibre devient :

$$\begin{aligned} \ln K^\Theta(T) &= v_{eau} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} + v_C \ln x_C^{L_{eau}} \gamma_{x,C}^{*,L_{eau}} + v_A \ln x_A^{L_{eau}} \gamma_{x,A}^{*,L_{eau}} \\ &- \frac{1}{RT} \int_P^{P^\Theta} (v_{eau} V_{m,eau}^{\circ,L} + v_C V_{m,C}^{\infty,L} + v_A V_{m,A}^{\infty,L} - V_{m,b}^{\circ,H}) dP \end{aligned} \quad \text{Équation 2.146}$$

La substitution de  $\ln K^\Theta(T)$  dans l'équation précédente :

$$\begin{aligned} \bar{R}T \ln K^\Theta(T) &= -\Delta_{dis} G_m^\Theta(T) = \\ &\mu_b^{\Theta,H}(T) - v_{eau} \mu_{eau}^{\Theta,L_{eau}}(T) - v_C \mu_{x,C}^{\Theta,L_{eau}}(T) - v_A \mu_{x,A}^{\Theta,L_{eau}}(T) \end{aligned} \quad \text{Équation 2.147}$$

amène à

$$\begin{aligned}
& \frac{\mu_b^{\Theta,H}(T) - v_{\text{eau}} \mu_{\text{eau}}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T) - v_C \mu_{x,C}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T) - v_A \mu_{x,A}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T)}{\bar{R}T} \\
&= v_{\text{eau}} \ln x_{\text{eau}}^{L_{\text{eau}}} \gamma_{\text{eau}}^{L_{\text{eau}}} + v_C \ln x_C^{L_{\text{eau}}} \gamma_{x,C}^{*,L_{\text{eau}}} + v_A \ln x_A^{L_{\text{eau}}} \gamma_{x,A}^{*,L_{\text{eau}}} \quad \text{Équation 2.148} \\
& - \frac{1}{\bar{R}T} \int_P^{p^\Theta} \left( v_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}^{\circ,L} + v_C V_{m,C}^{\infty,L} + v_A V_{m,A}^{\infty,L} - V_{m,b}^{\circ,H} \right) dP
\end{aligned}$$

Dans l'équation 2.146, l'indice « dis » dans  $\Delta_{\text{dis}} G_m^\Theta(T) = \Delta_r G_m^\Theta(T)$  indique que la variation de l'énergie de Gibbs molaire standard est due à un type particulier de réaction chimique : la réaction d'équilibre de dissociation d'un hydrate. Pour l'hydrate dans la phase solide hydrate et pour l'eau liquide dans la phase liquide aqueuse, le potentiel chimique standard est défini par :

$$\mu_j^{\Theta,\Pi}(T) = \mu_j^{\circ,\Pi}(T, P) + \int_P^{p^\Theta} V_{m,j}^{\circ,\Pi} dP \quad \text{Équation 2.149}$$

pour  $j = \text{eau}$  et  $\Pi = L_{\text{eau}}$ , et  $j = h$  et  $\Pi = H$ , respectivement. Pour les espèces solutés  $j = C, A$  dans la phase liquide, le potentiel chimique standard est défini comme :

$$\mu_j^{\Theta,\Pi}(T) = \lim_{x_j^{L_{\text{eau}}}} \left( \mu_j^{L_{\text{eau}}}(T, P, x_j^{L_{\text{eau}}}) - \bar{R}T \ln x_j^{L_{\text{eau}}} \right) + \int_P^{p^\Theta} V_{m,j}^{\infty,L_{\text{eau}}} dP \quad \text{Équation 2.150}$$

Alors que les deux termes dans l'équation 2.150 divergent individuellement, leur somme reste finie (Soave 1972).

Si la dépendance à la température des potentiels chimiques standards dans l'équation 2.148 est considérée pour toutes les espèces au moyen de l'expression 2.137, comme il a été fait précédemment pour  $\mu_{\text{eau}}^{\Theta,\Pi}(T)/T$ , la relation 2.148 devient :

$$\begin{aligned}
& \frac{\mu_b^{\Theta,H}(T) - v_{\text{eau}} \mu_{\text{eau}}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T) - v_C \mu_{x,C}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T) - v_A \mu_{x,A}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T)}{\bar{R}T} = \\
& \frac{\mu_b^{\Theta,H}(T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}) - v_{\text{eau}} \mu_{\text{eau}}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}) - v_C \mu_{x,C}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}) - v_A \mu_{x,A}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}})}{\bar{R}T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}} + \\
& \frac{1}{\bar{R}} \left( H_{m,b}^{\Theta,H}(T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}) - v_{\text{eau}} H_{m,\text{eau}}^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}) \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}}} \right) + \\
& \frac{1}{\bar{R}} \int_{T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}} }^T \left( \int_{T_{\text{cgr}}^{H,L_{\text{eau}}} }^{T'} \left( v_{\text{eau}} C_p^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T'') + v_C C_p^{\Theta,L_{\text{eau}}}(T'') \right) \right) \frac{dT''}{T'^2} = \\
& v_{\text{eau}} \ln x_{\text{eau}}^{L_{\text{eau}}} \gamma_{\text{eau}}^{L_{\text{eau}}} + v_C \ln x_C^{L_{\text{eau}}} \gamma_{x,C}^{*,L_{\text{eau}}} + v_A \ln x_A^{L_{\text{eau}}} \gamma_{x,A}^{*,L_{\text{eau}}} \\
& - \frac{1}{\bar{R}T} \int_P^{p^\Theta} \left( v_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}^{\circ,L} + v_C V_{m,C}^{\infty,L} + v_A V_{m,A}^{\infty,L} - V_{m,b}^{\circ,H} \right) dP
\end{aligned} \quad \text{Équation 2.151}$$

$T_{egr}^{H,L_{eau}} = T_{egr}^{H,L_{eau}}(P^\ominus)$  est la température de fusion congruente de l'hydrate à  $P = P^\ominus$  et est pris à la température de référence  $T^\circ$ .

Les combinaisons linéaires de la quantité molaire standard  $Z_{m,i}^{\ominus,\Pi}$  ( $Z = H, Cp, i = b, eau, C, A$ ) ainsi que pour  $V_{m,eau}^{\circ,L}$ ,  $V_{m,C}^{\infty,L}$ ,  $V_{m,A}^{\infty,L}$  et  $V_{m,b}^{\circ,H}$  qui sont dans l'équation 2.151 ont une signification physique égale à  $\Delta_{dis} G_m^\ominus(T)$ , parce qu'ils représentent les variations dues à la réaction de dissociation de l'hydrate :

$$\Delta_{dis} Z_m^\ominus(T) = v_{eau} Z_{m,eau}^{\ominus,L_{eau}}(T) + v_C Z_{m,C}^{\ominus,L_{eau}}(T) + v_A Z_{m,A}^{\ominus,L_{eau}}(T) - H_{m,b}^{\ominus,H}(T) \quad \text{Équation 2.152}$$

$$\Delta_{dis} V_m^{ref}(T, P) = v_{eau} V_{m,eau}^{\circ,L_{eau}}(T, P) + v_C V_{m,C}^{\infty,L_{eau}}(T, P) + v_A V_{m,A}^{\infty,L_{eau}}(T, P) - V_{m,b}^{\circ,H}(T, P) \quad \text{Équation 2.153}$$

Avec les équations 2.147, 2.152 et 2.153, et avec les mêmes simplifications pour  $\Delta_{dis} Cp_m^\ominus(T)$  et  $\Delta_{dis} V_m^{ref}(T, P)$ , comme il a été fait pour  $\Delta_I^{L_{eau}} Cp_{m,eau}^\ominus(T)$  et  $\Delta_I^{L_{eau}} V_{m,eau}^\circ(T, P)$  dans le cas de l'équilibre I-L<sub>eau</sub>, l'équation 2.151 devient :

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_{dis} G_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})}{\bar{R} T_{egr}^{H,L_{eau}}} + \frac{\Delta_{dis} H_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})}{\bar{R} T_{egr}^{H,L_{eau}}} \left( 1 - \frac{T}{T_{egr}^{H,L_{eau}}} \right) \\ & + \frac{\Delta_{dis} Cp_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})}{\bar{R}} \left( 1 + \ln \left( \frac{T_{egr}^{H,L_{eau}}}{T} \right) - \frac{T_{egr}^{H,L_{eau}}}{T} \right) \\ & + \frac{\Delta_{dis} V_m^{ref}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, P)}{\bar{R} T} (P - P^\ominus) \\ & + v_{eau} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{eau}^{L_{eau}} + v_C \ln x_C^{L_{eau}} \gamma_{x,C}^{*,L_{eau}} + v_A \ln x_A^{L_{eau}} \gamma_{x,A}^{*,L_{eau}} = 0 \end{aligned} \quad \text{Équation 2.154}$$

Cela correspond à la version finale simplifiée de la condition à l'équilibre qui décrit la réaction couplée et l'équilibre solide-liquide entre une phase hydrate (semicathrate) et la solution électrolyte aqueuse correspondant au système binaire  $H_2O + C_{v_C} A_{v_A}$ . Dans la situation où  $P = P^\ominus$  et  $T = T_{egr}^{H,L_{eau}}$ , la composition de la phase liquide est égale à la composition stœchiométrique de la phase hydrate,  $\bar{x}^H = (x_{eau}^H, x_C^H)^T$  :

$$x_{eau}^{L_{eau}} = x_{eau}^H = \frac{v_{eau}}{v_{eau} + v_C + v_A} \quad \text{Équation 2.155}$$

$$x_C^{L_{eau}} = x_C^H = \frac{v_C}{v_{eau} + v_C + v_A} \quad \text{Équation 2.156}$$

Quand on insère ces valeurs dans l'équation 2.154 et comme  $x_A^H = 1 - x_{eau}^H - x_C^H$ , le calcul de  $\Delta_{dis} G_m^\ominus(T)$  devient alors possible (Paricaud 2011) :

$$\frac{\Delta_{dis} G_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})}{\bar{R} T_{egr}^{H,L_{eau}}} = v_{eau} \ln x_{eau}^H \gamma_{eau}^{L_{eau}}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, \bar{x}^H) \quad \text{Équation 2.157}$$

$$+ v_C \ln x_C^{L_{eau}} \gamma_{x,C}^{*,L_{eau}}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, \bar{x}^H) + v_A \ln x_A^{L_{eau}} \gamma_{x,A}^{*,L_{eau}}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, \bar{x}^H)$$

Dans l'expression 2.157,  $\gamma_{eau}^{L_{eau}}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, \bar{x}^H)$ ,  $\gamma_{x,C}^{*,L_{eau}}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, \bar{x}^H)$  et  $\gamma_{x,A}^{*,L_{eau}}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, \bar{x}^H)$  sont les valeurs des coefficients d'activité déterminés par le modèle eNRTL à  $T_{egr}^{H,L_{eau}}$  et  $\bar{x}^H$ .

Les valeurs numériques pour les quantités molaires standards  $\Delta_{dis} H_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  et  $\Delta_{dis} C_p_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  sont obtenues par des ajustements aux courbes de coexistence H-L<sub>eau</sub> ou directement par des enthalpies de dissociation. Si les valeurs de la capacité calorifique isobarique molaire standard à la dissociation de l'hydrate sont mesurées directement, elles peuvent être utilisées pour ajuster  $\Delta_{dis} C_p_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$ . En l'absence de données expérimentales, la valeur de  $\Delta_{dis} C_p_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  est mise à zéro.

$\Delta_{dis} V_m^{ref}$ , déterminé à  $P^\ominus$  et  $T_{egr}^{H,L_{eau}}$ , correspond à l'effet de la pression au point de fusion du système binaire eau- sel (Paricaud 2011). Paricaud (2011) indique que différentes valeurs de  $\Delta_{dis} V_m^{ref}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, P^\ominus)$ ,  $\Delta_{dis} H_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  et  $\Delta_{dis} C_p_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  doivent être utilisées pour différents types d'hydrates. Il en est de même pour  $v_{eau}$ .

L'application de l'équation 2.154 au système H<sub>2</sub>O-TBAB permet la détermination du diagramme de phase isobarique T-x (température-composition). La précision de ces équations est dépendante d'un modèle capable de représenter les non idéalités de la phase liquide. Les paramètres du modèle eNRTL publiés par Belvèze *et al.* (2004) ont été sélectionnés.

La dépendance à la température des coefficients d'activité a été négligée et les valeurs pour les coefficients d'interaction à 25 °C,  $\tau_{H_2O^*TBAB} = 8,3169$  et  $\tau_{TBAB,H_2O} = -3,6717$ , ont été prises dans l'article de Belvèze *et al.* (2004). Le facteur non-aléatoire a été mis à  $\alpha_{H_2O^*TBAB} = 0,2$ . Les valeurs publiées par Belvèze *et al.* (2004) ont été obtenues par ajustement des équations du modèle aux données du coefficient d'activité moyen molaire à température constante de (Lindenbaum et Boyd 1964).

A 25 °C, le coefficient d'activité moyen ionique est très bien représenté par le modèle, comme on peut le voir sur la figure 2.13. La description du coefficient osmotique est moins précise, mais encore acceptable (figure 2.14). Avec ces données, l'équilibre T-x pour les structures de type A et B du système H<sub>2</sub>O-TBAB ont été décrites avec succès par ajustement de  $T_{egr}^{H,L_{eau}}$  et  $\Delta_{dis} H_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  avec les données expérimentales de Oyama *et al.* (2005) et Lipkowski *et al.* (Lipkowski *et al.* 2002).

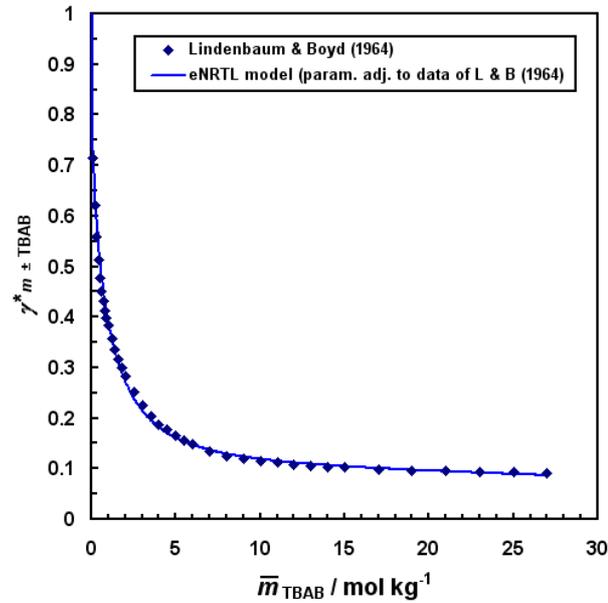


Figure 2.13 – Coefficient d’activité moyen molaire de TBAB dans une solution aqueuse à 25°C et 1 bar comme fonction de la molalité globale de TBAB, avec les paramètres d’interaction de Belvèze *et al.* (2004) du modèle eNRTL. Données expérimentales de Lindenbaum et Boyd (1964).

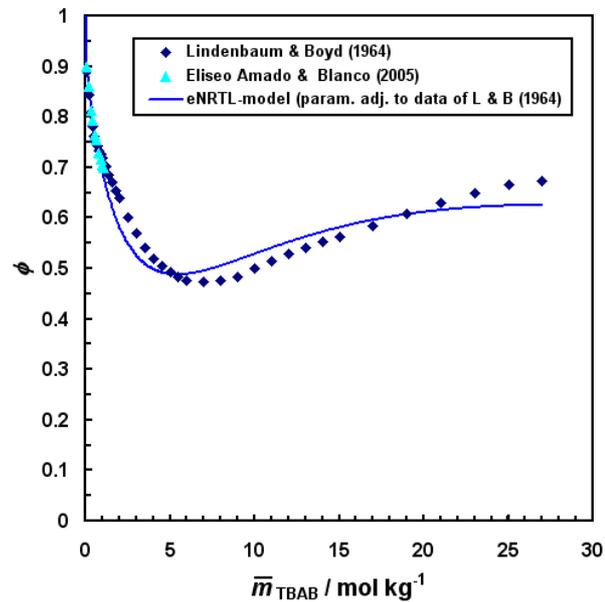


Figure 2.14 – Coefficient osmotique moyen molaire de TBAB dans une solution aqueuse à 25°C et 1 bar comme fonction de la molalité globale de TBAB avec les paramètres d’interaction de Belvèze *et al.* (2004) du modèle eNRTL. Données expérimentales de Lindenbaum et Boyd (1964) et Eliseo Amado et Blanco (2005).

## 2.8.3 Modélisation de l'équilibre des phases HLV avec un semiclathrate avec du gaz pour un système comportant de l'eau, du TBAB et du gaz

Dans cette section, nous considérons un système multi composants contenant de l'eau et un sel  $C_{v_C}A_{v_A}$  (abrégé CA), capable de former une phase hydrate (semiclathrate) avec l'eau dans des mélanges binaires eau + CA (par exemple TBAB) et  $N_{type,g}$  différents types de molécules de gaz. On considère aussi l'existence d'un état d'équilibre entre la phase semiclathrate de gaz (formée par un réseau d'eau et de molécules de sel où les molécules de gaz sont piégées, qui sera décrit par  $H_g$ ), une phase liquide aqueuse ( $L_{eau}$ ) et une phase vapeur (V) à une température  $T$  et une pression  $P$ .

Cette approche théorique reprend le modèle déjà présenté pour décrire l'équilibre dans des systèmes eau+CA et sera donc combinée avec le modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) pour les hydrates de gaz (section 2.2). Dans ce dernier, nous rappelons que la phase metastable  $\beta$  de la structure vide composée seulement par les molécules d'eau est utilisée comme état de référence pour la définition du potentiel chimique de ce même composant dans la phase hydrate (figure 2.1).

Dans l'approche pour l'équilibre du semiclathrate de gaz, le réseau cristallin de l'hydrate est formé par l'eau mais aussi par d'autres constituants, par exemple les sels. Par contre, chaque structure particulière est régulière, c.-à-d. le semiclathrate est stœchiométrique.

Pour la modélisation des équations thermodynamiques, la phase semiclathrate  $H_g$  est considérée comme constituées de  $N_{type,g}+1$  composants, un composant qui est le semiclathrate  $C_{v_C}A_{v_A} \cdot v_{eau}H_2O$  (c.-à-d. considéré comme un seul composant chimique et, donc, avec une quantité fixe de  $v_{eau}$  molécules de l'eau,  $v_C$  cations  $C^{z_C+}$  et  $v_A$  anions  $A^{|z_A|}$ ) dont l'abréviation sera « h », et  $N_{type,g}$  molécules de gaz  $j$  ( $j = 1, \dots, N_{type,g}$ ). Paricaud (2011) affirme que le point-clé dans le développement de son modèle est la considération que la phase métastable  $\beta$  peut avoir des différentes structures qui correspondent aux différentes phases observées dans le système binaire sel+H<sub>2</sub>O. Pour le système aqueux avec du TBAB, Paricaud a considéré deux hydrates, les hydrates de type A et B qui ont respectivement un nombre d'hydratation de  $v_{eau} = 26$  et  $v_{eau} = 28$ .

Le potentiel chimique du semiclathrate de gaz présente un terme qui prend en compte la dépendance de la composition, c.-à-d. le niveau d'occupation des molécules de gaz. Le potentiel chimique est dérivé de la thermodynamique statistique d'une expression dite de petite répartition canonique de la fonction de partition  $\Xi$  pour la phase hydrate.

À partir des considérations décrites ci-dessus, il semble que la grande fonction de partition globale  $\Xi$  aura la forme  $\Xi = \Xi(T, V, N_{eau}, N_C, N_A, \tilde{\mu}_1, \dots, \tilde{\mu}_{N_g})$ . Par contre, il faut noter que les

variables basiques utilisées pour caractériser la composition de l'hydrate vide, les nombres de particules  $N_{\text{eau}}$ ,  $N_C$ , et  $N_A$ , ne sont pas indépendants entre eux. Ils sont connectés par la restriction stœchiométrique définie par l'équation 2.158.

$$d\tilde{\xi} = \frac{dN_{\text{eau}}}{v_{\text{eau}}} = \frac{dN_C}{v_C} = \frac{dN_A}{v_A} = dN_{CA} \quad \text{Équation 2.158}$$

où  $\tilde{\xi}$  à la même signification qu'une variable utilisée pour décrire l'avancement d'une réaction chimique. Le différentiel est égal au différentiel du nombre de « molécules » de sel. Le « tilde » sur  $\xi$ , une variable normalement définie sur une base molaire, indique que la quantité est définie par rapport au nombre de particules (comme des molécules ou de ions) d'une espèce plutôt que par rapport à la quantité de cette espèce particulière. Les propriétés liées aux particules sont en relation avec les propriétés molaires au moyen de la constante d'Avogadro  $N_{Av}$ . Par dérivation de la petite fonction de partition pour le semiclathrate de gaz,  $\Xi$ , Paricaud (2011) suit la démarche originale de van der Waals et Platteeuw (1959). En fait, la seule différence entre la petite fonction de partition des semiclathrates de gaz et la grande fonction de partition originale dérivée par van der Waals et Platteeuw pour les phases des hydrates de gaz avec des hydrates avec un seul composant est que le nombre de cavités doit être relié à un nombre approprié de composants qui font partie de la maille. Par exemple, le nombre d'unités de sel « moléculaire »  $N_{C_{r_C}A_{r_A}\cdot H_2O}$  est identique au nombre d'unités «moléculaires» du semiclathrate.

$$N_h = N_{C_{r_C}A_{r_A}\cdot H_2O} = N_{CA} \quad \text{Équation 2.159}$$

où l'indice « h » correspond à l'unité moléculaire du semiclathrate.

Dans la dérivation de l'expression pour  $\Xi$  (van der Waals et Platteeuw 1959), l'équilibre de phases entre les espèces dans la phase vapeur et hydrate :

$$\forall_{j \in \{1, \dots, N_{\text{sp},g}\}} \left( \mu_j^{H_s} = \mu_j^V \Leftrightarrow f_j^{H_s} = f_j^V \right) \quad \text{Équation 2.160}$$

est implicitement considéré et incorporé dans l'équation dérivée de  $\Xi$  pour la fraction des sites de la maille  $\theta_j^i$  occupés par des molécules de gaz  $j$  dans la cavité  $i$  à la fugacité  $f_j^{\Pi}$  de  $j$  dans la phase vapeur.

L'expression pour  $\theta_j^i$  qui est dérivée de  $\Xi$  est :

$$\theta_j^i = \frac{C_j^i f_j(T, P)}{1 + \sum_{j=1}^{N_{\text{sp},g}} C_j^i f_j(T, P)} \quad \text{Équation 2.161}$$

Par conséquent, les valeurs des fugacités  $f_j$  ne sont pas seulement valables pour la phase hydrate mais aussi pour la phase vapeur, et peuvent donc être calculées avec une équation d'état appropriée pour la phase vapeur. Dans nos calculs, l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong

(Soave 1972) a été utilisée. On rappelle que les coefficients  $C_j^i$  sont appelés des coefficients de Langmuir (section 2.2).

L'équation suivante est dérivée de  $\Xi$  pour le potentiel chimique du semiclatrate de gaz  $\tilde{\mu}_b^{H_g}$  :

$$\mu_b^{H_g} = \mu_b^{\circ,\beta} + \bar{R}T \sum_{i=1}^{N_{type,car}} v_i \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^{N_{type,g}} \theta_j^i \right) \quad \text{Équation 2.162}$$

Comme la dépendance de la composition du potentiel chimique du semiclatrate de gaz n'est pas donnée en terme d'activité du semiclatrate mais selon l'expression dérivée du modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) avec  $\theta_j^i$  comme variable de composition, il n'est pas possible de commencer avec l'équation 2.141 pour dériver l'expression finale pour les conditions d'équilibre. Par contre, l'équation 2.140 est toujours valable, avec la différence que la phase hydrate H est maintenant une phase mixte de semiclatrate de gaz  $H_g$ . La condition d'équilibre qui décrit la combinaison de l'équilibre chimique et de l'équilibre de phase est donnée par :

$$\Delta_r G_m = \Delta_{dis} G_m = v_{eau} \mu_{eau}^{L_{eau}} + v_C \mu_C^{L_{eau}} + v_A \mu_A^{L_{eau}} - \mu_b^{H_g} = 0 \quad \text{Équation 2.163}$$

$\Delta_r G_m = \Delta_{dis} G_m$  est l'énergie libre de Gibbs molaire due à la réaction de dissociation. L'équation 2.162 est obtenue à la condition nécessaire, que l'énergie totale de Gibbs décrite en termes de variables indépendantes T, P et composition possède un minimum lorsque l'équilibre est atteint.

Pour les espèces ioniques, l'état des ions purs dans l'état hypothétique de dilution infinie dans l'eau est choisi comme état de référence pour les coefficients d'activité définis en termes de fraction molaire comme variable de composition. Donc, le potentiel chimique pour les espèces ioniques  $j = C, A$  est défini par :

$$\mu_j^{L_{eau}}(T, P, x_{eau}^{L_{eau}}) = \mu_j^{ref, L_{eau}}(T, P) + \bar{R}T \ln x_j^{L_{eau}} \gamma_{x,j}^{*, L_{eau}} \quad \text{Équation 2.164}$$

où le potentiel chimique de référence  $\mu_j^{ref, L_{eau}}(T, P)$  est défini par :

$$\mu_j^{ref, L_{eau}}(T, P) = \lim_{x_{eau}^{L_{eau}} \rightarrow 1} \left( \mu_j^{L_{eau}}(T, P, x_{eau}^{L_{eau}}) - RT \ln x_j^{L_{eau}} \right) \quad \text{Équation 2.165}$$

Par insertion de l'équation 2.133 pour  $\mu_{eau}^{L_{eau}}$ , l'équation 2.162 qui décrit  $\mu_b^{H_g}$  et l'équation 2.164 pour  $\mu_A^{ref, L_{eau}}$  et  $\mu_C^{ref, L_{eau}}$  dans l'expression 2.163, on obtient :

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_{dis} G_m}{\overline{RT}} = & \frac{v_C \mu_C^{ref, L_{eau}}(T, P) + v_A \mu_A^{ref, L_{eau}}(T, P) + v_{eau} \mu_{eau}^{\circ, L_{eau}}(T, P) - \mu_b^{\circ, \beta}(T, P)}{\overline{RT}} \\
& + v_C \ln x_C^{L_{eau}} \gamma_{x,C}^{*, L_{eau}} + v_A \ln x_A^{L_{eau}} \gamma_{x,A}^{*, L_{eau}} + v_{eau} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{x,eau}^{*, L_{eau}} \\
& - \sum_{i=1}^{N_{type, car}} v_i \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^{N_{type, g}} \theta_j^i \right)
\end{aligned} \tag{Equation 2.166}$$

Si la dépendance de la pression de l'état de référence des potentiels chimiques est éliminée par l'introduction des potentiels chimiques standards pour toutes les espèces, l'équation devient :

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_{dis} G_m}{\overline{RT}} = & \frac{1}{\overline{RT}} \left( v_{eau} \mu_{eau}^{\Theta, L_{eau}}(T) + v_C \mu_C^{\Theta, L_{eau}}(T) + v_A \mu_A^{\Theta, L_{eau}}(T) - \mu_b^{\Theta, \beta}(T) \right) \\
& - \int_P^{P^\Theta} \frac{v_{eau} V_{m,eau}^{\circ, L_{eau}}(T, P) + v_C V_{m,C}^{\circ, L_{eau}}(T, P) + v_A V_{m,A}^{\circ, L_{eau}}(T, P) - V_{m,b}^{\circ, \beta}(T, P)}{\overline{RT}} dP \\
& + v_C \ln x_C^{L_{eau}} \gamma_{x,C}^{*, L_{eau}} + v_A \ln x_A^{L_{eau}} \gamma_{x,A}^{*, L_{eau}} + v_{eau} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{x,eau}^{*, L_{eau}} \\
& - \sum_{i=1}^{N_{type, car}} v_i \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^{N_{type, g}} \theta_j^i \right)
\end{aligned} \tag{Equation 2.167}$$

Si 1) la dépendance de la température est introduite, comme il a été fait pour le système binaire H<sub>2</sub>O-TBAB, et 2) les combinaisons linéaires des quantités molaires partielles respectives sont identifiées par rapport à la réaction de dissociation, et 3) la relation générale ci-dessus est réécrite avec l'hypothèse que  $\Delta_{dis} C_p^\Theta(T)$  et  $\Delta_{dis} V_m^{ref}(T, P)$  sont indépendants de la température et de la pression, dans la gamme de T et de P considérée, alors comme il a été fait précédemment pour le cas de l'équilibre I-L<sub>eau</sub> ainsi que pour l'équilibre H-L<sub>eau</sub> des systèmes H<sub>2</sub>O-CA, on arrive à l'expression suivante pour la condition d'équilibre.

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta_{dis} G_m}{\overline{RT}} = & \frac{\Delta_{dis} G_m(T_{egr}^{H, L_{eau}})}{\overline{RT}_{egr}^{H, L_{eau}}} + \frac{\Delta_{dis} H_m^\Theta(T_{egr}^{H, L_{eau}})}{\overline{RT}} \left( 1 - \frac{T}{T_{egr}^{H, L_{eau}}} \right) \\
& + \frac{\Delta_{dis} C_p^\Theta(T_{egr}^{H, L_{eau}})}{\overline{R}} \left( 1 - \frac{T_{egr}^{H, L_{eau}}}{T} + \ln \frac{T_{egr}^{H, L_{eau}}}{T} \right) \\
& + \frac{\Delta_{dis} V_m^{ref}(T_{egr}^{H, L_{eau}}, P^\Theta)}{\overline{RT}} (P - P^\Theta) + v_C \ln x_C^{L_{eau}} \gamma_{x,C}^{*, L_{eau}} + v_A \ln x_A^{L_{eau}} \gamma_{x,A}^{*, L_{eau}} \\
& + v_{eau} \ln x_{eau}^{L_{eau}} \gamma_{x,eau}^{*, L_{eau}} - \sum_{i=1}^{N_{type, car}} v_i \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^{N_{type, g}} \theta_j^i \right)
\end{aligned} \tag{Equation 2.168}$$

Dans l'expression 2.167,  $T_{egr}^{H,L_{eau}} = T_{egr}^{H,L_{eau}}(P^\ominus)$  correspond à la température de fusion congruente du semiclathrate, c.-à-d. la température de transition de phase  $\beta \rightarrow L_{eau} \equiv H \rightarrow L_{eau}$  à  $P = P^\ominus$ .

Le modèle a été appliqué pour calculer l'équilibre de phases solide-liquide-vapeur et l'équilibre chimique dans le système ternaire  $H_2O$ -TBAB- $CH_4$ . Dans les conditions de température entre 9 et 24 °C, pour une composition massique comprise entre  $0,05 < \bar{w}_{TBAB}^{L_{eau}} < 0,30$ , l'intervalle de pression varie de 0,5 MPa et 40 MPa. En utilisant les paramètres obtenus lors de la modélisation du diagramme de phase T, x du système binaire  $H_2O$ -TBAB,  $\Delta_{dis} H_m^\ominus(T_{egr}^{H,L_{eau}})$  et  $T_{egr}^{H,L_{eau}}$ , les courbes P, T de l'équilibre des trois phases HLV du système  $H_2O$ -TBAB- $CH_4$  peuvent être calculées pour différentes concentrations initiales de TBAB dans la phase liquide. On a considéré que la valeur de la capacité calorifique molaire standard à pression constante à la dissociation de l'hydrate était égale à zéro. Pour le changement du volume molaire lors la dissociation de l'hydrate  $\Delta_{dis} V_m^{ref}(T_{egr}^{H,L_{eau}}, P^\ominus)$ , la valeur de  $-30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a été utilisée en accord avec Paricaud (2011). Par contre en opposition à Paricaud, qui a utilisé le puit de potentiel carré pour calculer les constantes de Langmuir  $C_j^i$ , le potentiel de Kihara a été utilisé dans le modèle (McKoy et Sinanoglu 1963), comme expliqué dans la section 2.2.

Dans les calculs, le semiclathrate de TBAB avec la structure de type A avec  $v_{eau}=26$  a été considéré pour  $\bar{w}_{TBAB}^{L_{eau}}=0,05$ . Pour des concentrations supérieures en  $\bar{w}_{TBAB}^{L_{eau}}=0,1, 0,2$  et  $0,3$ , la structure de type B avec  $v_{eau}=38$  a été choisie. Ces considérations sont dues au fait que pour modéliser l'ensemble de données il était nécessaire de choisir ces structures pour ces valeurs de concentrations. Les paramètres des potentiels de Kihara ont été ajustés aux données expérimentales, et leurs valeurs s'en retrouvent légèrement modifiées si on les compare avec les paramètres des hydrates de gaz. Les résultats des calculs sont montrés dans la figure 2.15 avec des données expérimentales de la littérature. Les courbes sont représentées à la façon de Clausius-Clapeyron, c'est-à-dire  $\ln(P/P^\ominus)$  est décrit en fonction de l'inverse de la température absolue.

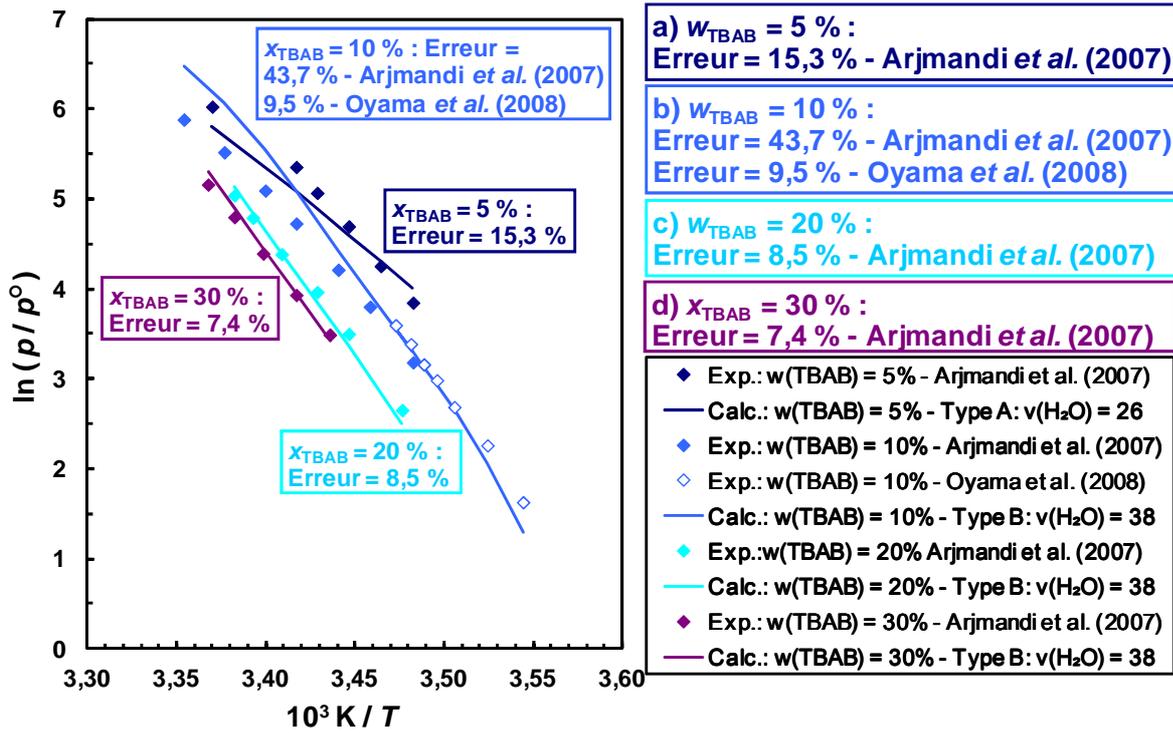


Figure 2.15 – Diagramme de phase HLV du système ternaire H<sub>2</sub>O-TBAB-CH<sub>4</sub> à  $w_{TBAB} = 0,05, 0,1, 0,2$  et  $0,3$ .

Les données expérimentales utilisées dans la figure 2.15 proviennent des publications d'Arjmandi *et al.* (Arjmandi *et al.*, 2007) et de (H. Oyama *et al.*, 2008). Nous avons simulé quatre courbes pour les concentrations initiales de TBAB dans la phase liquide avec  $\bar{w}_{TBAB}^{L_{can}} = 0,05, 0,1, 0,2$  et  $0,3$ . Les valeurs d'Arjmandi *et al.* (2007) ont été utilisées pour chaque valeur de concentration. Par contre, les données d'Oyama *et al.* (2008) sont seulement disponibles pour  $\bar{w}_{TBAB}^{L_{can}} = 0,05$ .

La déviation moyenne relative  $\langle |\Delta P|/P \rangle$  de l'équilibre de phase HLV calculée par le modèle avec les valeurs expérimentales correspondantes est :

$$\left\langle \frac{|\Delta P|}{P} \right\rangle = \frac{1}{N_{\text{données, exp}}} \sum_{l=1}^{N_{\text{données, exp}}} \frac{|P_{\text{exp},l} - P_{\text{calc},l}|}{P_{\text{exp},l}} \quad \text{Équation 2.169}$$

Les déviations varient entre 8 % pour  $w_{TBAB} = 0,3$  et 44 % pour la courbe à  $w_{TBAB} = 0,1$  pour les données de Arjmandi *et al.* (2007). Par contre, pour la courbe à  $w_{TBAB} = 0,1$ , les déviations sont significativement plus petites dans la gamme des basses pressions et des basses températures donc pour les valeurs de Oyama *et al.* (2008). La déviation relative moyenne entre les pressions calculées et les données correspondantes d'Oyama *et al.* (2008) est de seulement 9,5 %.

## 2.9 Conclusions

Le modèle a été vérifié par des calculs de coefficients osmotiques et de coefficients d'activités ioniques moyens des solutions binaires d'électrolytes forts et des solutions ternaires de type eau-sel<sub>1</sub>-sel<sub>2</sub> avec un ion en commun. Les exemples sélectionnés pour vérifier la bonne implémentation du modèle ont été pris des articles originaux sur le modèle eNRTL par Chen et Evans (1986) et Bollas *et al.* (2002), mais aussi avec des paramètres pris de la première publication sur le modèle eNRTL (Chen *et al.* 1982). Pour le cas du mélange H<sub>2</sub>O-NaCl-LiCl, la forme des courbes du coefficient osmotique n'a pas été reproduite avec les paramètres donnés par Chen et Evans (1986). Par contre, après avoir modifié ces paramètres, les courbes ont été bien reproduites. Comme les résultats des calculs ont été aussi faits par un logiciel indépendant « mathcad », on considère qu'il y a une erreur dans les valeurs présentées par la publication de Chen et Evans (1986). Les résultats montrent aussi que le modèle eNRTL donne une description précise de la non-idéalité de la phase liquide des systèmes électrolytes dans les gammes de conditions analysées. Les résultats ont aussi bien reproduit les valeurs données par les articles de Chen et Evans (1986) et de Bollas *et al.* (2002). Non seulement le modèle reproduit des données thermodynamiques, mais il a aussi la capacité de prédire les coefficients d'activité par utilisation des paramètres déterminés exclusivement à partir des données des systèmes binaires et ternaires sel-sel avec un ion en commun (Chen et Evans 1986).

Le modèle a aussi été utilisé pour la modélisation des équilibres de phase H-L<sub>eau</sub>-V avec des mélanges contenant au moins un ou deux sels (NaCl, KCl et CaCl<sub>2</sub>) et un gaz (CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>). Dans ces calculs, la présence du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide a été négligée dans la détermination du coefficient d'activité de l'eau. Par manque de données, une autre simplification a été réalisée pour les paramètres d'interaction sel-sel. Malgré les simplifications, les valeurs obtenues pour la pression et la température montrent une bonne performance du modèle avec une déviation moyenne entre 2 et 7%. Seulement quand la force ionique devient élevée et particulièrement quand l'ion est un ion bivalent comme Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, les déviations augmentent très fortement jusqu'à 20%. Il doit être possible d'améliorer cette faille du modèle par l'ajout d'un modèle qui prenne en compte l'hydratation (Chen *et al.* 1999). Cependant, même avec toutes les simplifications qui ont été faites dans l'implémentation du modèle, on peut dire que les résultats obtenus sont satisfaisants du point de vue de l'ingénierie.

Pour le cas des semiclathrates de gaz, les résultats sont prometteurs puisque la performance du modèle est bonne même avec les simplifications qui ont été prises, comme par exemple la négligence de la dépendance de la température des paramètres d'interaction du modèle eNRTL.

# 3 Partie Expérimentale

## 3.1 Introduction

Ce chapitre décrit les différents éléments ainsi que les protocoles utilisés avec l'objectif de réaliser les expériences thermodynamiques entre les sels d'ammonium et phosphonium quaternaires avec des gaz. La première section présentera les différentes substances ; en suite le dispositif expérimental suivie par le protocole des expériences. Dans la dernière partie, les plusieurs expériences réalisés sont montrés aussi comme les résultats obtenus.

## 3.2 Produits

L'eau ( $H_2O$ )

L'eau utilisée dans les expériences thermodynamiques est de l'eau distillée obtenue par un purificateur de type Milli-Q Plus.

Le dioxyde de carbone ( $CO_2$ )

Le dioxyde de carbone provient de la société Air Liquide. Sa composition est présentée dans le tableau 3.1.

L'azote ( $N_2$ )

L'azote est fourni par la société Alpha Gaz. La composition de celui-ci est montrée dans le tableau 3.1.

Le méthane ( $CH_4$ )

Le méthane est fourni par la société Alpha Gaz. La composition de la bouteille est détaillée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Compositions des gaz utilisés durant les expériences.

Impuretés	Bouteille $CO_2$	Bouteille $N_2$	Bouteille $CH_4$
$H_2O$	< 7 ppm	< 3 ppm	< 5 ppm
$C_2H_6$	-	-	< 200 ppm

$C_nH_m$	< 5 ppm	< 2 ppm	< 50 ppm
CO	< 2 ppm	-	-
CO <sub>2</sub>	-	-	< 10 ppm
O <sub>2</sub>	< 10 ppm	< 0,5 ppm	< 10 ppm
H <sub>2</sub>	< 1 ppm	-	< 20 ppm
N <sub>2</sub>	< 25 ppm	-	< 200 ppm

#### Le bromure de tétra-butylammonium (TBAB)

Le TBAB –  $(C_4H_9)_4NBr$  ou  $C_{16}H_{36}NBr$  – a été fourni dans des bidons de 200 litres avec une concentration massique de 75 % par la société Disham Europe Ltd. La solution a été diluée jusqu'à 40 % (m/m), ce qui donne une densité de 1040 kg/m<sup>3</sup>. Les solutions utilisées dans les expériences d'équilibres thermodynamiques ont été diluées à partir de la solution à 40 %. Pour les expériences sur le pilote, on utilise la solution avec la concentration de 40 %. Le poids moléculaire est de 322,38 g/mol.

#### Le chlorure de tétra-butylammonium (TBACl)

Le TBACl –  $(C_4H_9)_4NCl$  ou  $C_{16}H_{36}NCl$  – a été fourni par la société Sigma-Aldrich sous forme d'une poudre solide dans des flacons de 500 g avec une concentration massique de 97%. Le poids moléculaire est de 277,92 g/mol.

#### Le fluorure de tétra-butylammonium (TBAF)

Le TBAF –  $(C_4H_9)_4NF$  ou  $C_{16}H_{36}NF$  – a été fourni par la société Fluka à l'état solide dans des flacons de 250 g avec une concentration massique de 97 %. Le TBAF est un composant très hygroscopique, et il est toujours trouvé à l'état hydraté. Dans notre cas, les flacons avaient la composition de  $TBAF \cdot 3H_2O$ . Le poids moléculaire est de 315,51 g/mol.

#### Le bromure de tétra-butylphosphonium (TBPB)

Le TBPB –  $(C_4H_9)_4PBr$  ou  $C_{16}H_{36}PBr$  – a été fourni par la société Fluka sous forme d'une poudre solide dans des flacons de 250 g avec une concentration massique de 98 %. Le poids moléculaire est de 339,35 g/mol.

#### Le Lithium (Li<sup>+</sup>)

Le lithium est utilisé comme un traceur liquide, avec l'objectif de quantifier le volume de l'eau pendant une expérience parce que il ne fait pas partie du semiclastrate formé. Il provient d'une

solution standard de nitrate de lithium. Cette solution a été fournie par la société Merck dans un flacon de 500 ml avec une concentration de  $1000 \pm 5 \text{ mg/dm}^3$  de  $\text{LiNO}_3$ .

### 3.3 Dispositif expérimental

Le réacteur a un volume de 1,35 litre et est équipé d'un agitateur avec deux hélices de 4,01 cm de diamètre situées à 9,4 et 18,3 cm du fond du réacteur. Sa température est contrôlée par un cryostat LAUDA Edition 2000 avec de l'eau froide. Le refroidissement du réacteur est réalisé à l'aide d'une double enveloppe. L'agitateur est démarré par un moteur Altivar08E de la société Télémécanique avec une puissance maximale de 0,18 kW.

Le réacteur est équipé de deux sondes pour la mesure de la température et de la pression pendant les expériences. La sonde de pression avec une précision de 0,1 % est fournie par la société Keller, pour une gamme de pression entre 0 et 100 bar. Les valeurs obtenues correspondent à des valeurs de pression relative. La sonde de température est une sonde modèle Pt-100 avec une précision de 0,15 %. Les deux sondes sont connectées à des afficheurs West 8010, où le signal électrique est converti dans les valeurs appropriées (température - °C ; pression – bar). Les signaux sont ensuite envoyés à l'ordinateur où ils sont enregistrés.

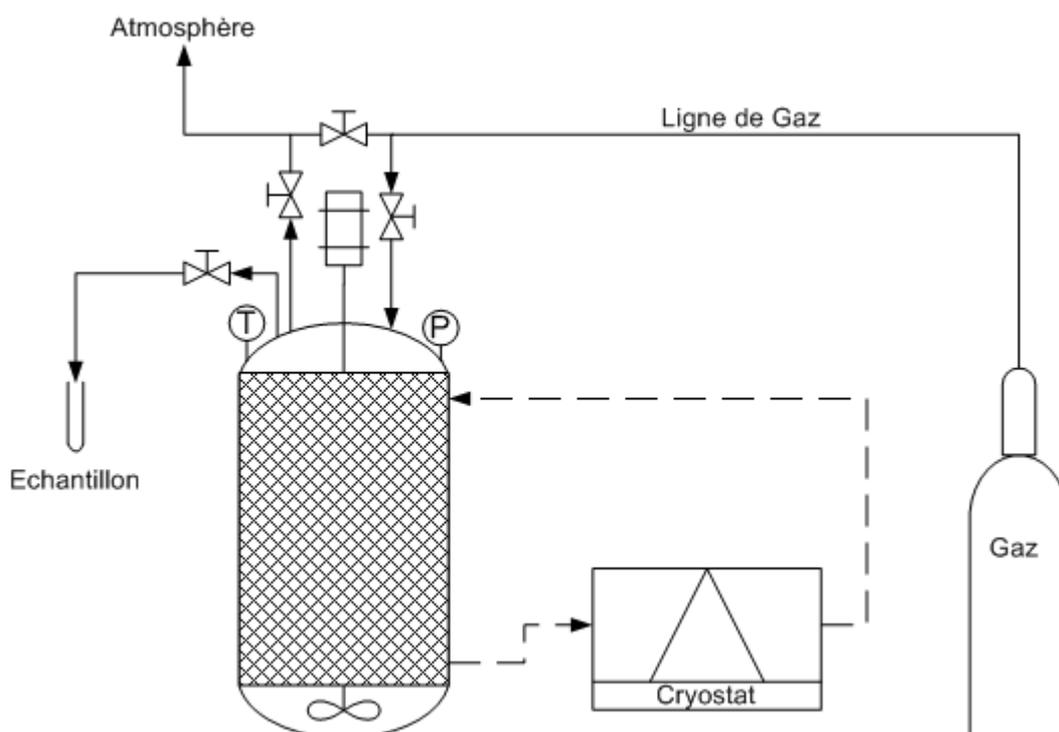


Figure 3.1 – Diagramme du dispositif expérimental.

La figure 3.1 présente un schéma de l'installation expérimentale où on voit l'entrée du gaz, la sortie du gaz vers l'atmosphère, une sortie pour un échantillonnage liquide, et aussi tous les éléments décrits précédemment.

La concentration du sel dans la phase liquide est mesurée par réfractométrie. Le réfractomètre utilisé est de la société Carl Zeiss, du modèle 16275. On détermine la concentration du sel à partir d'une courbe de calibration faite à plusieurs valeurs de fraction massique du sel par rapport à l'eau. Ces mesures ont donc été réalisées à 25°C. La température de l'appareil est contrôlée par un cryostat similaire au cryostat utilisé pour les expériences.

La concentration en lithium est mesurée par chromatographie ionique. Cette technique d'analyse est basée sur l'échange d'ions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Pour la détection du  $\text{Li}^+$ , la phase stationnaire consiste en un polymère avec des groupes anioniques fixes et la phase mobile est de l'acide sulfonique de méthane (HMSA). Le chromatographe utilisé est un DX50 de la société Dionex équipé d'une colonne CS12A et un détecteur TCD (détecteur de conductivité thermique).

## 3.4 Protocole expérimental

### 3.4.1 Détermination des courbes de calibration des sels par réfractométrie

Pour calculer avec précision la concentration des sels à partir de l'indice de réfraction, il est nécessaire de déterminer les courbes de calibration de la concentration du sel en fonction de l'indice de réfraction à une température constante. Toutes les mesures faites ont été réalisées à 25°C. Cette calibration est réalisée avec plusieurs solutions, d'une concentration allant de 0% (l'eau pure) à 50 % de sel (fraction massique du sel en solution). On considère comme hypothèse que l'indice de réfraction est supposé indépendant des effets de la dissolution du gaz ou de la présence de lithium (nitrate de lithium) due à leur concentration négligeable. La relation entre la concentration d'un sel et son indice de réfraction peut être exprimée sous la forme d'une relation linéaire. La figure 3.2 présente les courbes calculées pour le TBAB, le TBACl, le TBAF et le TBPB. Les valeurs des coefficients sont montrées dans le tableau 3.2 où l'indice de réfraction (IR) est obtenu de la manière suivante :

$$IR(sel) = A \times x_{masse}^{sel} + B \quad \text{Équation 3.1}$$

où  $x_{masse}^{sel}$  est la fraction massique du sel dans la phase liquide.

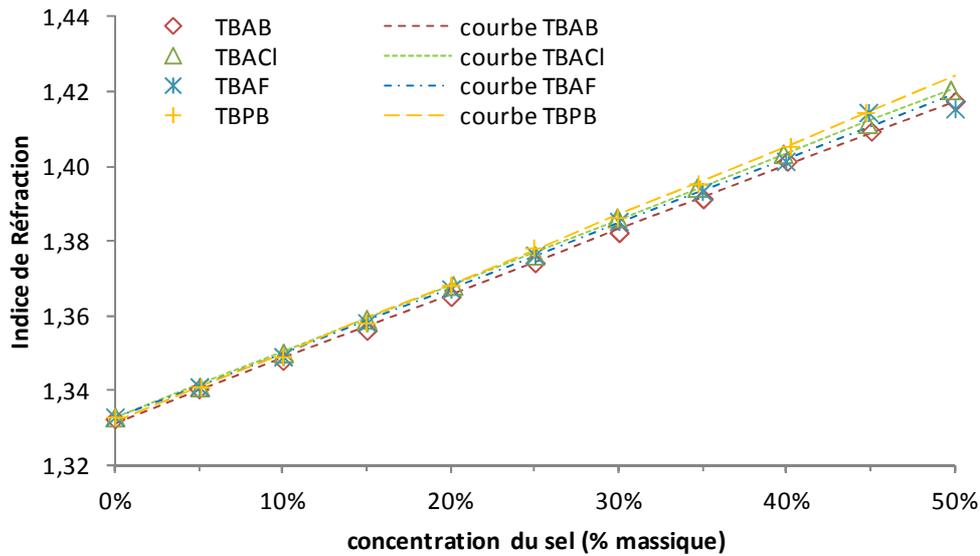


Figure 3.2 – Courbes de calibration des sels étudiés en fonction de leur concentration dans la phase liquide à 25°C.

Tableau 3.2 – Constantes des courbes de calibration des sels pour l'indice de réfraction.

Sels	A	B
TBAB	0,172	1,331
TBACl	0,177	1,333
TBAF	0,173	1,333
TBPB	0,185	1,332

### 3.4.2 Protocole expérimental

Les diagrammes présentés dans les figures 3.3, 3.4 et 3.5 ont été obtenus à partir de Shimada, *et al.* (2005) pour les semiclathrates hydrates de TBAB et de gaz, et les données concernant l'équilibre des clathrates hydrates de gaz ont été obtenues à partir du logiciel GasHyDyn. Avec ces diagrammes, on peut choisir la température et la pression de travail pour chaque expérience, en établissant la région où les semiclathrates de gaz peuvent se former, mais pas l'hydrate de gaz. Ces figures doivent être lues de la façon suivante : pour une valeur de température donné, on observe à gauche dans l'axe des pressions, quelle est la pression auquel les hydrates de gaz se forment et donc il faut prendre une valeur inférieure pour éviter leur formation ; et pour le même valeur de température on regarde à droite dans l'axe des concentrations du sel la concentration du sel au équilibre et on choisie une valeur inférieure avec l'objectif de ne pas former des semiclathrates dans le système Par exemple, dans la figure 3.5, pour une

température de 12 °C, pour éviter la formation des semiclathrates de TBAB purs, une fraction massique de 25 % dans la solution liquide est choisie, et, considérant l'hydrate de méthane, une pression inférieure à 80 bar est suffisante pour s'assurer que l'hydrate de gaz pur n'apparaisse pas.

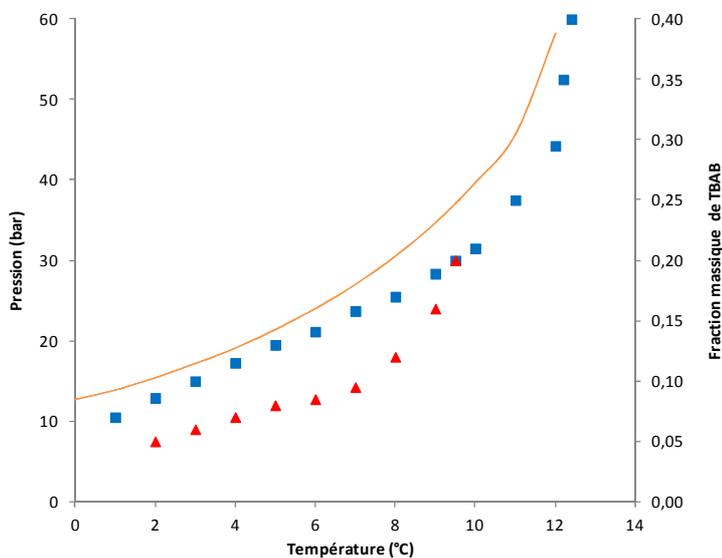


Figure 3.3 – Diagramme de phase des semiclathrates de TBAB (types A et B) et de l'hydrate de  $\text{CO}_2$  (Shimada *et al.* 2005).

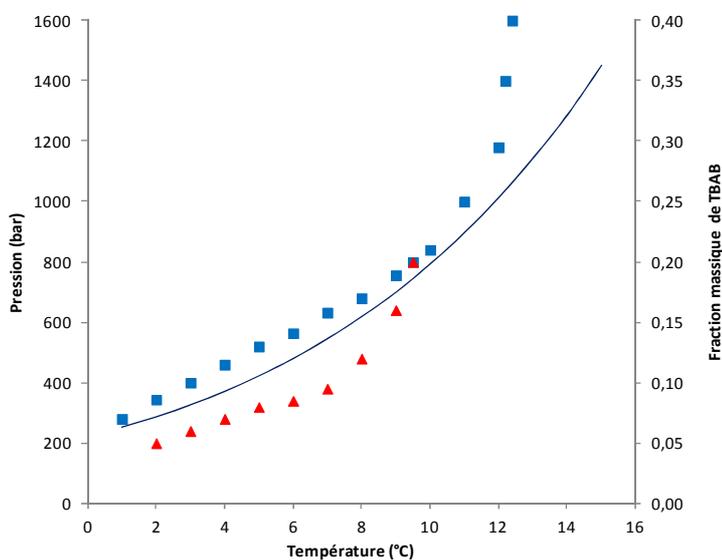


Figure 3.4 – Diagramme de phase des semiclathrates de TBAB (types A et B) et de l'hydrate de  $\text{N}_2$  (Shimada *et al.* 2005).

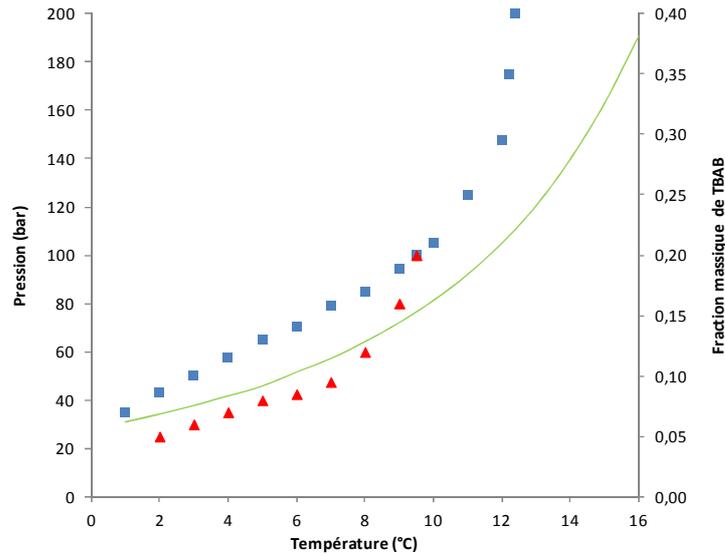


Figure 3.5 –Diagramme de phase des semiclathrates de TBAB (types A et B) et de l'hydrate de  $\text{CH}_4$  (Shimada *et al.* 2005).

Pour les expériences avec du TBACl, du TBAF et du TBPB, les données de Aladko *et al.* (2002) et de Dyadin et Udachin (1984) ont été répertoriées et comparées avec le diagramme de phase de l'hydrate de  $\text{CO}_2$ . Dans les figures 3.6, 3.7 et 3.8, les diagrammes de phase pour les expériences de TBAF- $\text{CO}_2$ , TBACl- $\text{CO}_2$  et TBPB- $\text{CO}_2$  sont montrées, respectivement.

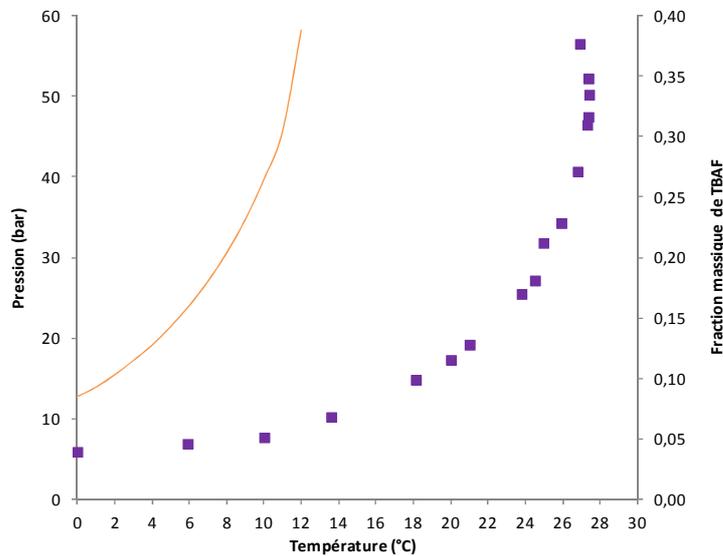


Figure 3.6 –Diagramme de phase des semiclathrates de TBAF et de l'hydrate de  $\text{CO}_2$  (Aladko *et al.* 2002).

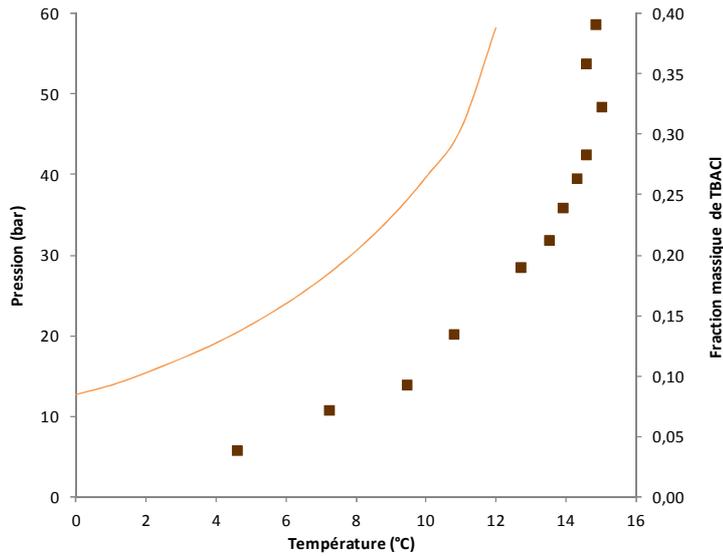


Figure 3.7 –Diagramme de phase des semiclathrates de **TBACl** et de l'hydrate de **CO<sub>2</sub>** (Aladko *et al.* 2002).

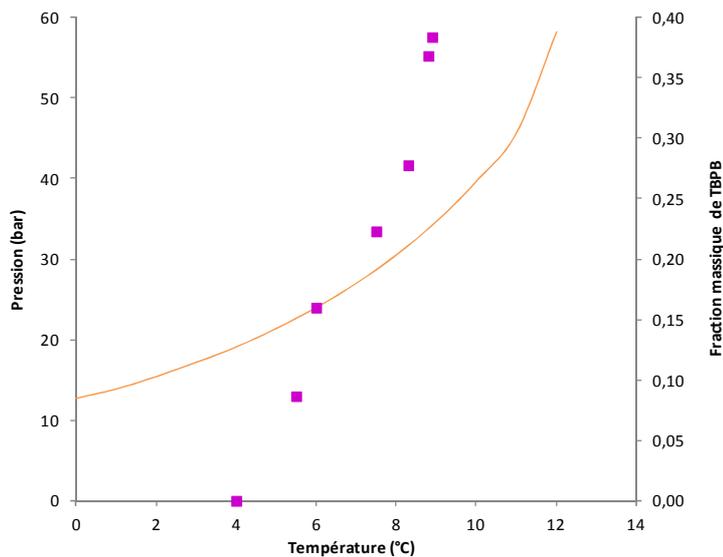


Figure 3.8 –Diagramme de phase des semiclathrates de **TBPB** et de l'hydrate de **CO<sub>2</sub>** (Aladko *et al.* 2002).

Le protocole des expériences est le suivant. Tout d'abord, le réacteur est rempli d'une solution d'eau et de sel à une concentration donnée ; et après une solution de lithium est ajoutée de façon à obtenir une concentration égale à 10 ppm dans la solution globale. Après la fermeture du réacteur, l'agitation est démarrée à 500 tours/min et le système est refroidi jusqu'à ce que la température de consigne soit atteinte. Comme il existe toujours des pertes de chaleur due à l'écart entre la température ambiante et celle de la solution de d'eau dan le cryostat, la

température définie dans ce même est toujours inférieure de 0,1 à 0,2 °C à la température choisie pour l'expérience.

Quand la température à l'intérieur du réacteur atteint la valeur définie, le réacteur est mis sous vide de façon à purger l'air initialement contenu. Puis, le gaz est injecté à la pression désirée. La pression baisse ensuite en raison de la solubilisation du gaz. Une deuxième injection de gaz est réalisée pour remonter la pression à la valeur exigée.

La cristallisation commence quand il y a une augmentation brusque de la température accompagné par une diminution de la pression en raison de la consommation du gaz. Quand la pression se stabilise, on considère que la cristallisation est terminée. A ce moment, on note la valeur de la pression et de la température, et un échantillon de liquide est relevé. Cet échantillon sera analysé ensuite par chromatographie ionique, et son indice de réfraction sera aussi mesuré. Après l'échantillonnage, la température est augmentée de 1 °C. Due à cette augmentation, le semiclathrate se dissocie partiellement et une partie du gaz piégé revient à la phase gazeuse ce qui provoque une augmentation de la pression. Quand la pression se stabilise de nouveau, un autre échantillon est pris et on note les valeurs de la pression et de la température. Ce protocole est répété jusqu'à la dissociation complète des hydrates. La fin de la dissociation s'observe lorsque les augmentations de la température ont un effet très faible sur l'augmentation de pression, et que l'augmentation de pression est seulement imputable à la dilatation thermique du gaz, et au changement de solubilité des gaz dissous.

## 3.5 Résultats expérimentaux

Dans cette section, les résultats des expériences de cristallisation des semiclathrates de gaz sont présentés. Ces résultats seront comparés ensuite aux données de la littérature de façon à valider les valeurs obtenues.

### 3.5.1 Semiclathrates de TBAB avec du gaz

Tableau 3.3 – Composition initiale de la phase liquide pour les expériences avec du TBAB.

	Masse totale (g)	TBAB (g)	TBAB (% massique)	Li (mg)	Li (ppm)
CO <sub>2</sub>	808,9	211,1	26,1	8,0	9,9
N <sub>2</sub>	871,4	217,0	24,9	8,3	9,6
CH <sub>4</sub>	800,5	204,0	25,5	8,0	10,0

Trois expériences ont été réalisées avec du TBAB, chacune avec un gaz différent : du CO<sub>2</sub>, du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>. Leur composition initiale est montrée dans le tableau 3.3. La température et la pression comme la quantité du gaz initiale sont aussi présentées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de gaz.

	Pression (bar)	Température (°C)	Moles (mol)
CO <sub>2</sub>	18,6	12,0	0,87
N <sub>2</sub>	100,6	12,2	2,4
CH <sub>4</sub>	61,1	11,9	1,8

Le nombre de moles de gaz a été calculé avec l'équation des gaz  $PV=nZRT$ , où le facteur de compressibilité ( $Z$ ) est déterminé à partir des propriétés critiques et du facteur acentrique ( $\omega$ ) comme expliqué dans la section 2.4. Le volume du gaz est déterminé avec l'équation 3.2 où le volume ( $V^\circ$ ) est le volume total du réacteur qui est égal à 1,35 dm<sup>3</sup>. Le volume de la phase liquide est déterminé à partir de la masse initiale ( $M^\circ$ ) divisée par la masse volumique de la solution ( $\rho_L$ ). La masse volumique a été estimée avec l'équation 3.3 ; les masses volumiques de l'eau et du TBAB sont considérées comme constantes durant l'expérience et sont respectivement de 1000 kg/m<sup>3</sup> et de 1082 kg/m<sup>3</sup>, ce valeur correspond à la masse volumique du TBAB dans l'état solide et d'accord avec Myriam Darbouret (2005) il donne des bons résultats dans la gamme de températures étudiés. Il faut noter que la quantité de lithium dans le système est négligé en utilisant cette équation.

$$V_G = V^\circ - V_L - V_H \quad \text{Équation 3.2}$$

où  $V_G$ ,  $V_L$  et  $V_H$  sont respectivement les volumes de la phase gazeuse, liquide et hydrate.

$$\rho_L = \frac{\rho_{eau} \times \rho_{TBAB}}{(1 - x_{masse, TBAB}) \rho_{TBAB} + x_{masse, TBAB} \times \rho_{eau}} \quad \text{Équation 3.3}$$

La présence de lithium dans la solution a comme objectif de permettre l'évaluation du volume de l'hydrate présent au sein de la suspension. Le lithium ne participe pas à la formation des hydrates (Thiam 2008). Sa quantité dans la phase liquide reste donc constante pendant l'expérience. L'évolution de sa concentration est donc un indicateur de la consommation par la phase hydrate des autres constituants de la phase liquide, soit l'eau et le sel. Pour cela, l'équation 3.4 est utilisée où  $\alpha$  est le rapport entre la concentration initiale de lithium et la concentration à chaque équilibre. Comme la concentration de lithium dans la solution est très faible (de l'ordre de grandeur du ppm ou de 10 ppm), son influence sur les équilibres thermodynamiques est négligée.

$$a = \frac{[L_i^+]^o}{[L_i^+]^{Eq}} \quad \text{Équation 3.4}$$

### 3.5.2 Semiclathrate de TBAB et CO<sub>2</sub>

Dans la figure 3.9, les variations de la pression et de la température pendant la cristallisation et la dissociation sont présentées.

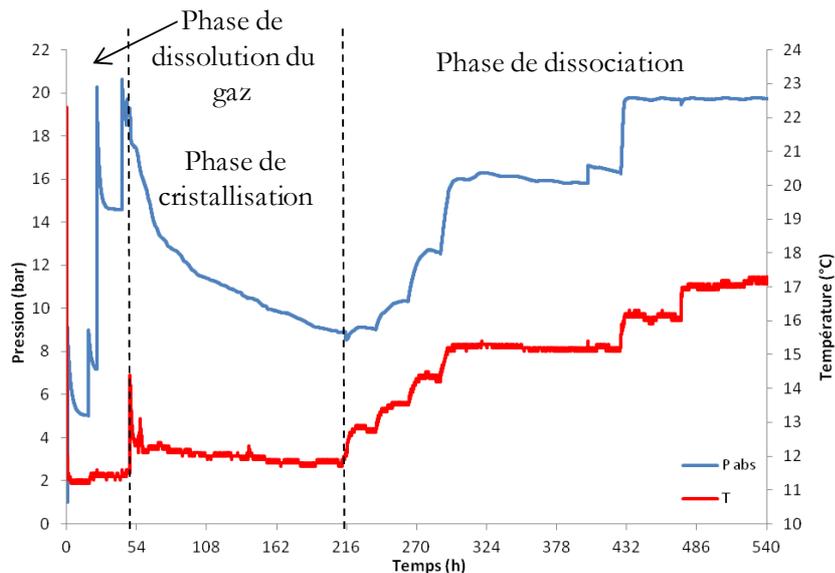


Figure 3.9 – Evolutions de la pression et de la température pendant l'expérience.

La figure 3.9 montre les trois phases de l'expérience. Tout d'abord, la dissolution du gaz et la cristallisation de l'hydrate. Cette étape dure approximativement 190 heures (figure 3.10). Puis, la phase de dissociation de l'hydrate se poursuit entre 187 heures et 407 heures (figure 3.11) ; et, finalement, la dissociation complète de l'hydrate (figure 3.12) est observée. En fait les trois figures 3.10, 3.11 et 3.12 sont la figure 3.9 séparé en trois parties. L'expérience s'est donc déroulée sur une très longue période de 23 jours environ.

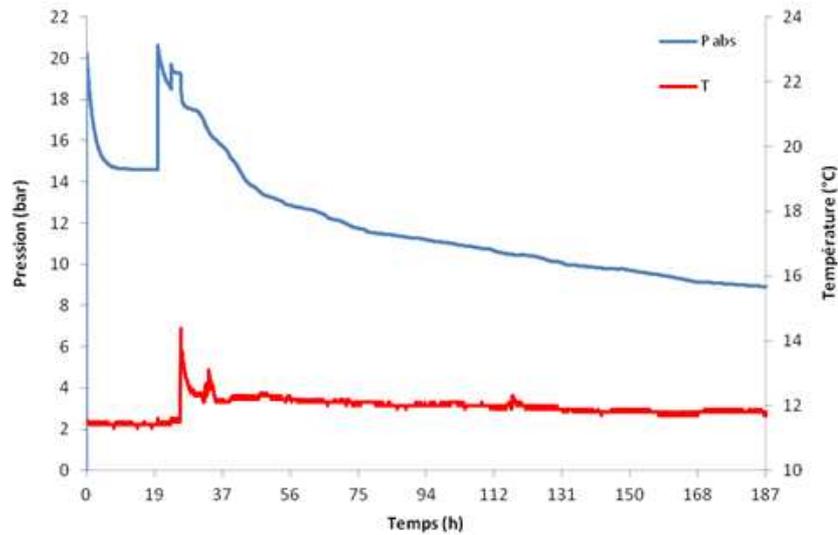


Figure 3.10 – Evolution de la pression et de la température jusqu'à la 187<sup>ème</sup> heure.

Dans la figure 3.10, on observe deux pics en début d'expérience. Ils correspondent à l'injection du gaz dans le réacteur en deux étapes, où la deuxième étape est réalisée après la première solubilisation du gaz pour s'assurer que la pression dans le réacteur atteint la pression choisie. Puis, il y a encore un reste de dissolution du gaz et une brusque augmentation de la température est ensuite observée, ce qui coïncide avec le début de la cristallisation. La pression diminue par la suite à cause de la consommation du gaz pour former l'hydrate. La pression baisse jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint et la température reste plus ou moins constante. La température reste plus ou moins constante en raison du cryostat qui maintient la température à une valeur fixe mais qui n'est pas suffisamment puissant pour s'opposer aux variations naturelles de la température dans la pièce où se situe l'expérience et ainsi on a un écart entre la consigne dans le cryostat et la température à l'intérieur du réacteur entre 1 et 1,5 °C.

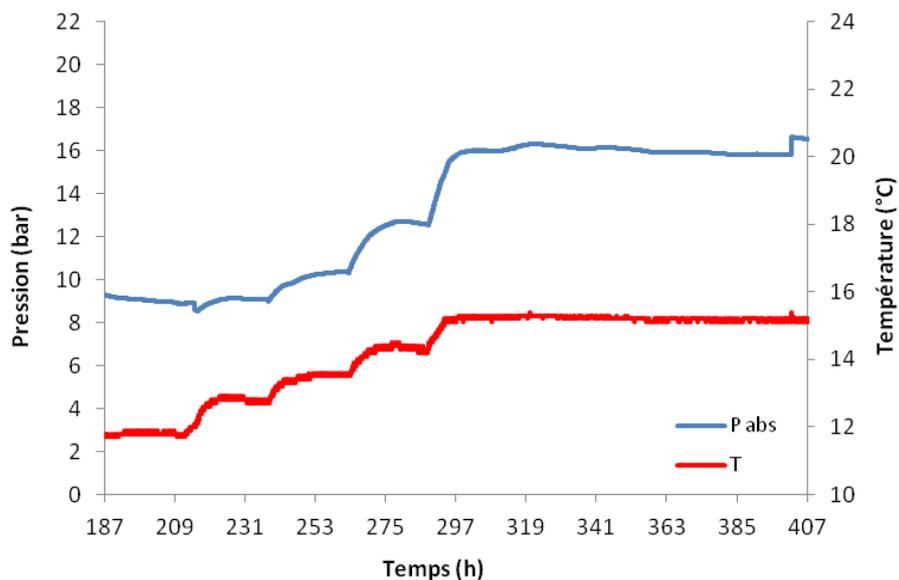


Figure 3.11 – Pression et température dans le réacteur entre 187 et 407 heures.

Dans la figure 3.11, nous présentons l'étape de dissociation dans laquelle la température est augmentée par palier de 1°C jusqu'à ce que la pression devienne à peu près stable (figure 3.12).

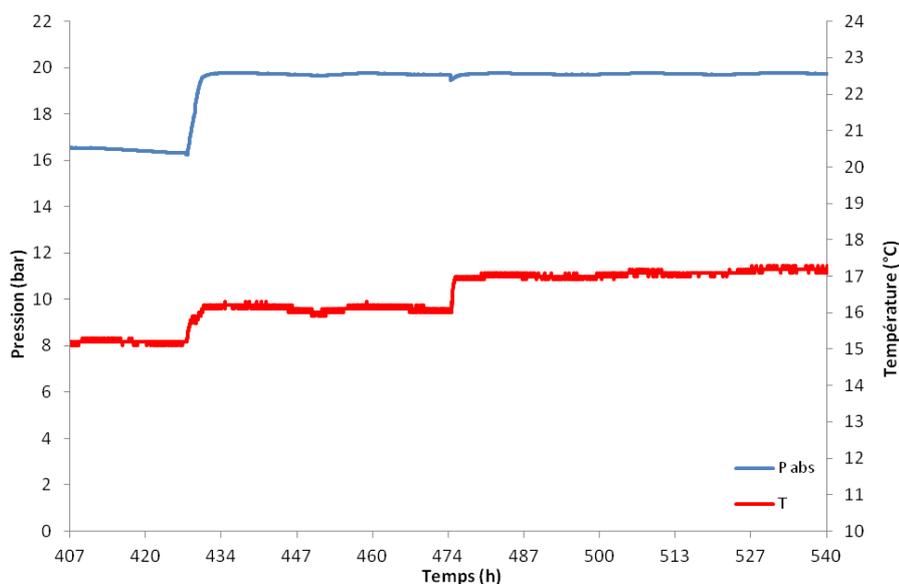


Figure 3.12 – Evolutions de la pression et de la température dans le réacteur entre 407 heures et la fin de l'expérience.

Sur la figure 3.12, l'augmentation de la température n'affecte plus la pression de façon importante. Cela indique que l'hydrate est complètement dissocié et qu'il n'y a plus de phase solide dans le réacteur susceptible de produire du gaz. Néanmoins, il y a toujours une légère variation de la pression due au passage de quelques molécules de gaz de la phase liquide à la

phase vapeur en raison du changement de solubilité. Egalement, le changement de température affecte le coefficient de dilatation du gaz.

La figure 3.13 montre la pression en fonction de la température. Ce type de courbe est très utile parce qu'elle représente la formation et la dissociation de l'hydrate d'une façon plus lisible.

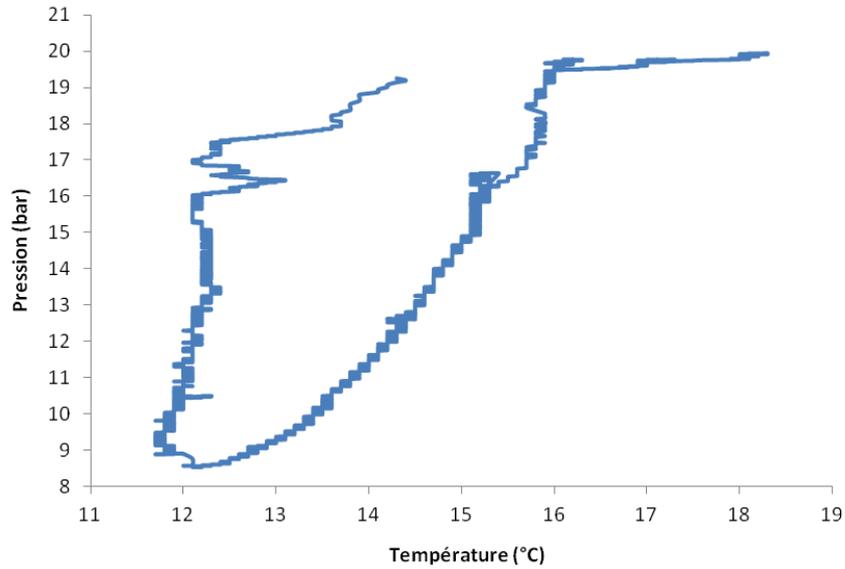


Figure 3.13 – Evolution de la pression en fonction de la température dans le cas de l'expérience du semiclathrate de TBAB avec du CO<sub>2</sub>.

Dans la figure 3.13, on observe le début de l'expérience à la température de 14 °C et à la pression de 19,5 bars. Ensuite, la pression et la température baissent légèrement, en raison de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide et du contrôle de la température. A 12,3 °C, la cristallisation commence avec un pic de température ; suivie par une consommation du gaz et un retour de la température vers sa valeur de consigne. La pression continue à baisser pour se stabiliser au voisinage de la valeur de 8,5 bars. On procède alors à la phase de dissociation qui se traduit par des augmentations de la température et de la pression. Dans cette étape, la quantité d'hydrate diminue jusqu'à sa dissociation complète. A partir de la fin de la dissociation complète des hydrates, on observe que la pression augmente peu lorsque la température est augmentée pour les raisons que nous avons déjà évoquées (dilatation thermique du gaz, changement de solubilité du gaz).

Dans le tableau 3.5, les données de l'expérience sont répertoriées : la température d'équilibre, la pression d'équilibre, la concentration de lithium à l'équilibre pour chaque étape de dissociation.

Tableau 3.5 – Résultats de l'expérience du TBAB-CO<sub>2</sub>.

IR	TBAB (% massique)	Température (°C)	Pression (bar)	[Li <sup>+</sup> ] <sup>Eq</sup> (ppm)
1,3612	17,3	12,1	8,5	25,89
1,3652	19,7	12,7	9,1	21,07
1,3702	22,6	13,5	10,4	16,98
1,3723	23,7	14,3	12,6	14,27

Le volume de la phase liquide est déterminé avec l'équation 3.5 où  $\alpha$  est obtenue par l'expression 3.4. Ensuite, le volume de l'hydrate est déterminé avec le coefficient d'expansion volumique ( $\epsilon$ ) avec l'expression 3.6 et  $\epsilon$  est calculé avec la relation 3.7. Ce coefficient montre le rapport entre la masse volumique de la solution et la masse volumique de l'hydrate ainsi il correspond au changement de volume quand une partie de la solution cristallise.

$$V_L = \alpha \times V_L^\circ \quad \text{Équation 3.5}$$

$$V_H = (V_L^\circ - V_L) \cdot \epsilon \quad \text{Équation 3.6}$$

$$\epsilon = \frac{1/\rho_H}{1/\rho_L} = \frac{\rho_L}{\rho_H} \quad \text{Équation 3.7}$$

La masse volumique de la solution liquide varie avec la concentration de TBAB et elle est déterminée avec l'équation 3.3.

Dans le tableau 3.6, les volumes de chaque phase à chaque étage d'équilibre sont montrés avec le facteur d'expansion volumique.

Tableau 3.6 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre.

TBAB (% massique)	$\alpha$	V <sub>L</sub> (m <sup>3</sup> )	$\epsilon$	V <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>G</sub> (m <sup>3</sup> )
17,3	0,43	3,43x10 <sup>-4</sup>	0,986	4,42x10 <sup>-4</sup>	5,63x10 <sup>-4</sup>
19,7	0,53	4,22x10 <sup>-4</sup>	0,987	3,65x10 <sup>-4</sup>	5,61x10 <sup>-4</sup>
22,6	0,66	5,24x10 <sup>-4</sup>	0,990	2,65x10 <sup>-4</sup>	5,59x10 <sup>-4</sup>
23,7	0,79	6,23x10 <sup>-4</sup>	0,991	1,67x10 <sup>-4</sup>	5,58x10 <sup>-4</sup>

Les moles d'eau et de TBAB de la solution sont calculées avec leurs concentrations respectives et avec le volume de la phase liquide. Les concentrations (mol.l<sup>-1</sup>) sont déterminées avec la fraction massique en TBAB :

$$n_{eau} = \frac{(1 - x_{masse, TBAB}) \rho_L}{MM_{eau}} \quad \text{Équation 3.8}$$

$$n_{TBAB} = \frac{x_{masse, TBAB} \rho_L}{MM_{TBAB}} \quad \text{Équation 3.9}$$

où  $\rho_L$  est la masse volumique de la solution, calculée avec l'équation 3.3 à chaque étage d'équilibre,  $x_{TBAB}$  est la fraction massique en TBAB dans la solution obtenue par mesure de l'indice de réfraction, et  $MM$  est la masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

Les quantités molaires d'eau et de TBAB dans l'hydrate sont obtenues par différence entre les valeurs initiales et les valeurs à l'équilibre.

Tableau 3.7 – Quantités de l'eau et TBAB dans la phase liquide et hydrate.

TBAB (% massique)	H <sub>2</sub> O <sub>L</sub> (mol)	TBAB <sub>L</sub> (mol)	H <sub>2</sub> O <sub>H</sub> (mol)	TBAB <sub>H</sub> (mol)
17,3	16,0	0,187	17,2	0,467
19,7	19,1	0,261	14,1	0,393
22,6	22,9	0,373	10,3	0,281
23,7	26,9	0,467	6,33	0,187

La quantité de gaz dans la phase vapeur est déterminée avec l'équation 3.10 où l'exposant « ° » et l'exposant « Eq » correspondent respectivement au début de l'expérience et à un étage d'équilibre. Le coefficient de compressibilité  $Z$  est calculé pour chaque cas avec l'équation d'état de SRK (Soave 1972).

$$n_G = \frac{P^\circ V_G^\circ}{Z^\circ \overline{R} T^\circ} - \frac{P^{Eq} V_G^{Eq}}{Z^{Eq} \overline{R} T^{Eq}} \quad \text{Équation 3.10}$$

La solubilité du CO<sub>2</sub> est déterminée avec le logiciel de Diamond et Akinfiyev (2003). Le nombre de moles de gaz dans la phase liquide est alors calculé et le nombre de moles de gaz dans la phase hydrate est ensuite déterminé par un simple bilan de matière.

Tableau 3.8 – Quantités de CO<sub>2</sub> dans chaque phase et solubilité dans la phase liquide.

TBAB (% massique)	n <sub>G</sub> (mol)	x <sub>m,L</sub> (mol/mol)	CO <sub>2,L</sub> (mol)	CO <sub>2,H</sub> (mol)
17,3	0,654	7,25 x10 <sup>-3</sup>	0,116	0,539
19,7	0,642	7,52 x10 <sup>-3</sup>	0,144	0,498
22,6	0,610	8,30 x10 <sup>-3</sup>	0,190	0,420
23,7	0,551	9,71 x10 <sup>-3</sup>	0,261	0,290

Avec la connaissance de la composition de l'hydrate, on peut déterminer le nombre d'hydratation du semiclathrate et aussi le rapport entre l'eau et le gaz de façon à avoir une idée de la structure du semiclathrate (tableau 3.8). Ainsi la structure de le semiclathrate est :



Tableau 3.9 – Quantités relatives des différents composants dans la phase hydrate.

TBAB (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBAB	nH <sub>2</sub> O/nTBAB	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
17,3	1,15	36,9	32,0
19,7	1,27	35,8	28,3
22,6	1,49	36,6	24,5
23,7	1,55	33,9	21,8
Valeur Moyenne	-	35,8	-

La masse volumique du semiclathrate a été considérée comme étant la masse volumique de l'hydrate de TBAB de type A, parce que cet hydrate est le plus stable. Sa masse volumique est de 1080 kg.m<sup>-3</sup> (Darbouret 2005). Le nombre d'hydratation de l'hydrate de type A est 26, ce qui est différent de la valeur obtenue (35,8). Cependant, Gaponenko *et al.* (1984) ont présenté un hydrate de TBAB avec un nombre d'hydratation de 36. La valeur de la masse volumique utilisée a donc été changée pour une valeur égale à 1028 kg.m<sup>-3</sup>. Cependant, le changement dans la masse volumique du semiclathrate a seulement une influence sur le nombre de moles de gaz dans la phase hydrate car la quantité de gaz est déterminée par bilan entre les trois phases présentes dans le réacteur. Les quantités d'eau et de sel sont calculées par rapport à la concentration du sel en solution et la variation de la concentration en traceur (lithium) de la solution.

Les trois figures suivantes sont la représentation visuelle des données du tableau 3.9.

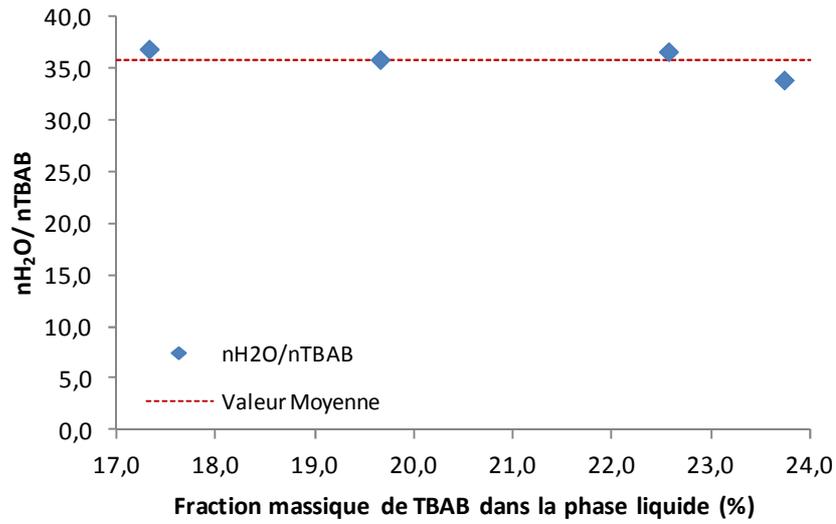


Figure 3.14 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide.

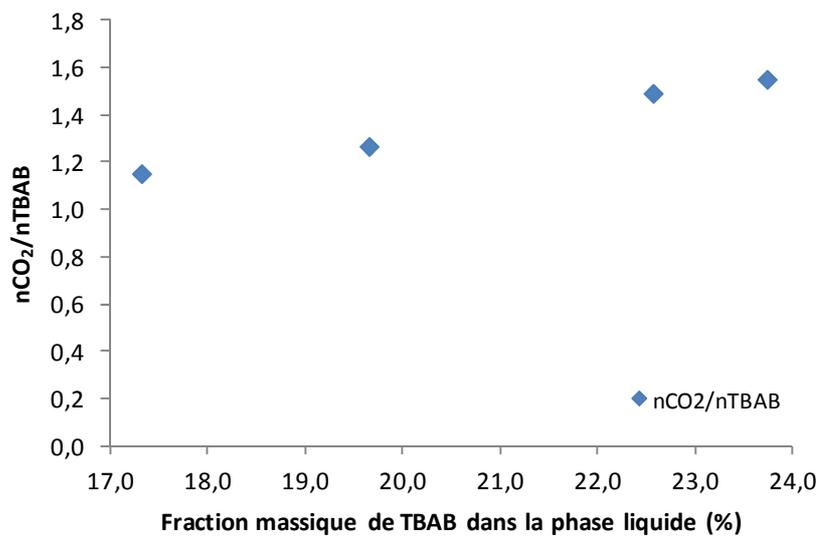


Figure 3.15 – Variation du ratio entre le nombre de moles de  $CO_2$  et le nombre de moles de TBAB en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide.

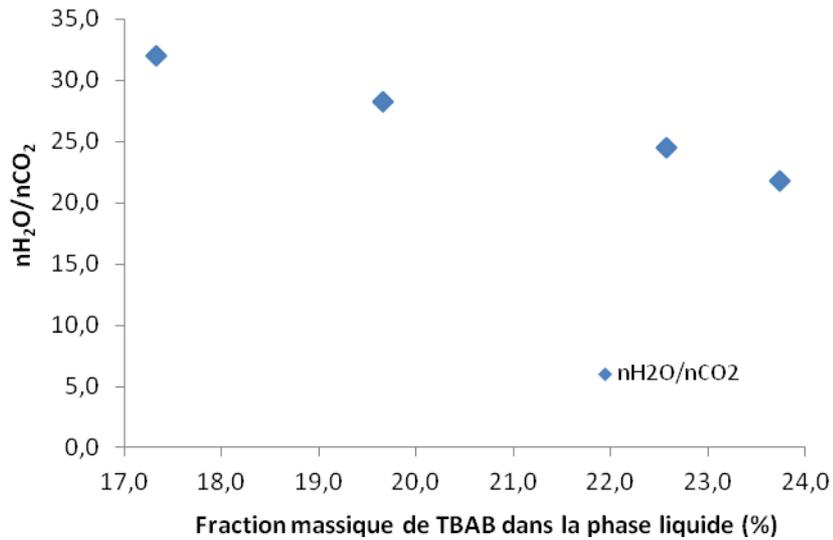


Figure 3.16 – Variation du nombre d’hydratation du CO<sub>2</sub> en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide.

Dans la figure 3.17, les résultats sont comparés avec les valeurs des hydrates de CO<sub>2</sub> obtenues par Adisasmito *et al.* (1991).

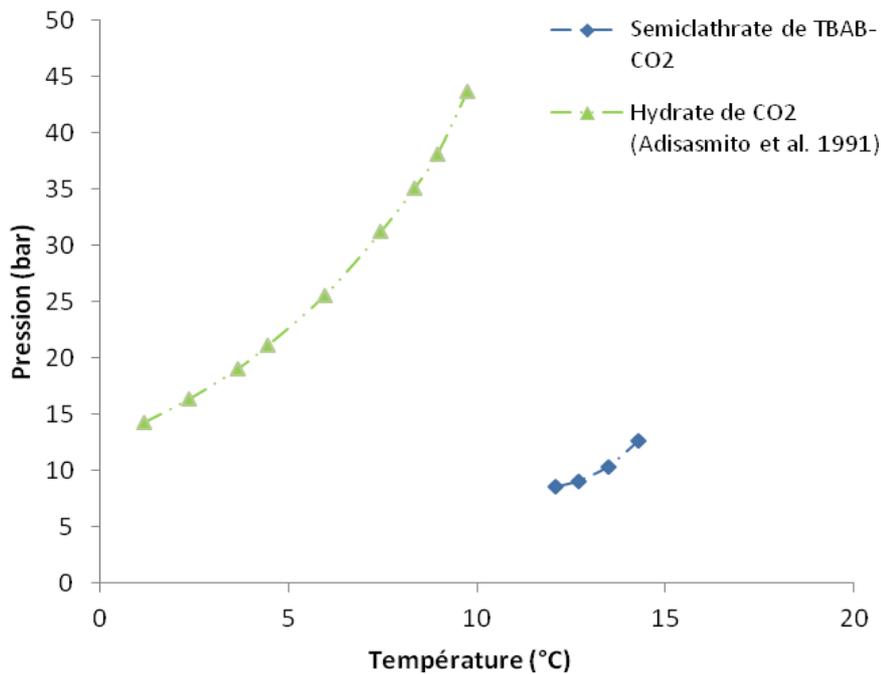
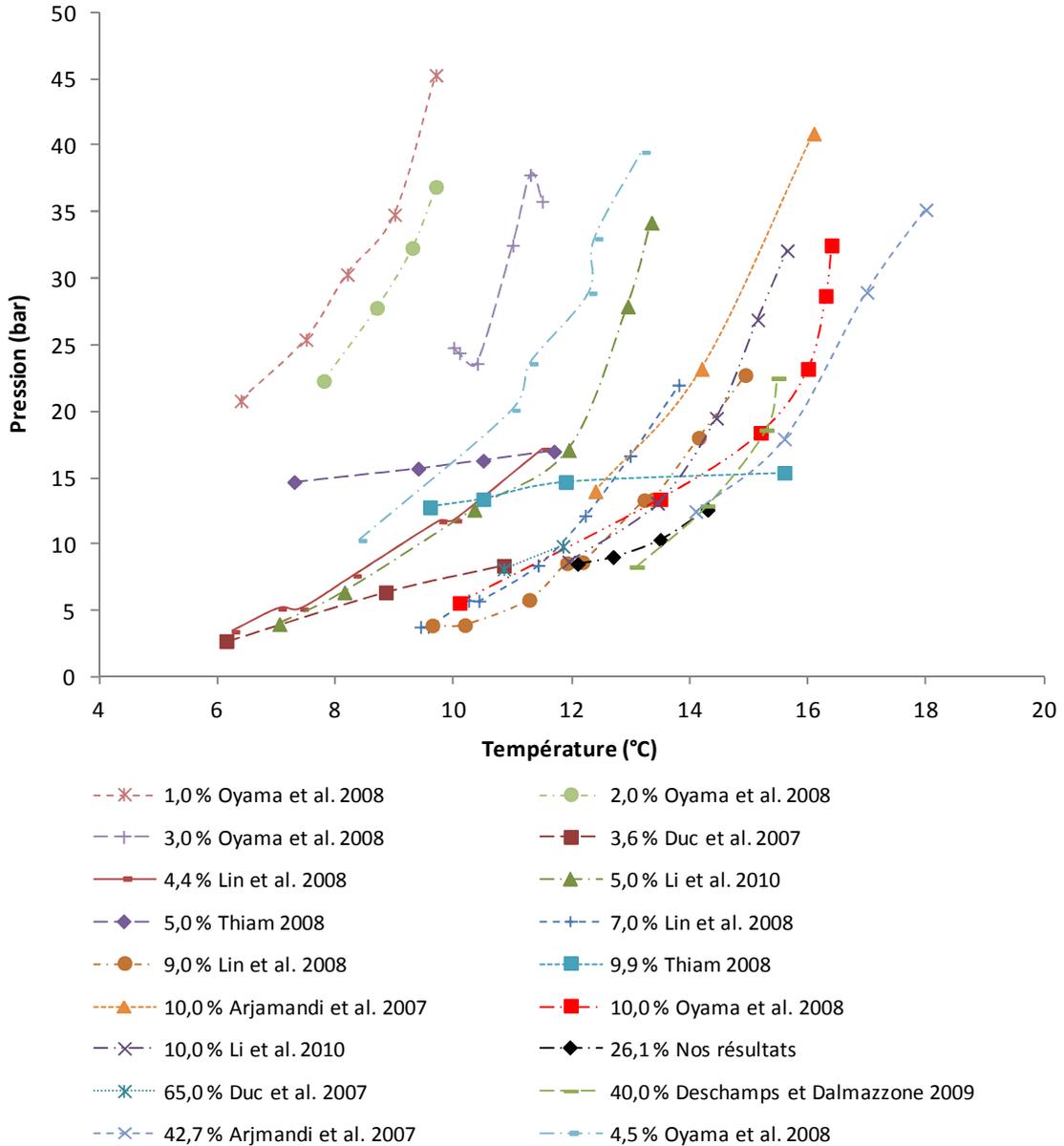


Figure 3.17 – Résultats de l’expérience de TBAB+CO<sub>2</sub>

Quand on observe la figure 3.17, on note que les semiclathrates de CO<sub>2</sub> ont une température d’équilibre très supérieure et une pression d’équilibre très inférieure aux hydrates de CO<sub>2</sub>, ce qui

constitue une grande amélioration des conditions opératoires. De plus, l'effet de la température sur la pression d'équilibre est plus faible que dans l'hydrate de gaz respectif.



clathrate hydrate de  $\text{CO}_2$ . Les résultats de Thiam (2008) ont un comportement différent de la majorité avec une presque indépendance de la température dans la pression d'équilibre. Le semiclathrate le plus stable correspond aux données d'Arjamandi *et al.* (2007) ; et le moins stable est celui d'Oyama *et al.* (2008) avec une concentration à 10 % massique. Il n'y a pas de cohérence générale entre les valeurs des différents auteurs pour la même concentration en sel. Cela peut signifier qu'ils forment des structures différentes qui auront des comportements différents. Cependant, il semble se dégager une tendance : plus la concentration initiale est proche de la concentration du point de congruence, et plus stable sera l'hydrate de TBAB. Cela pourrait ainsi expliquer pourquoi la courbe de Duc *et al.* (2007) à 65,0% à un comportement similaire à la autre courbe du même auteur avec une concentration à 3,6 %.

### 3.5.3 Semiclathrate de TBAB et $\text{N}_2$

Dans la figure 3.19, nous présentons les évolutions de la pression et de la température en fonction du temps pour l'expérience avec du  $\text{N}_2$  et du TBAB.

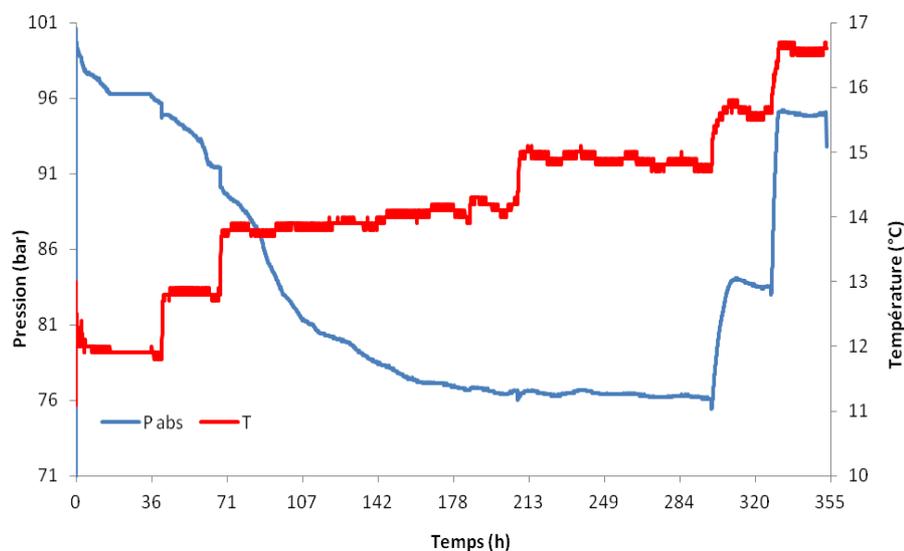


Figure 3.19 – Evolutions de la température et de la pression dans le réacteur pour le système  $\text{N}_2$ -TBAB.

La solubilisation du gaz et la cristallisation du semiclathrate s'effectuent du début de l'expérience jusqu'à 294 heures. La dissociation commence après 294 heures et se termine vers 325 heures passées. Entre 325 heures et la fin de l'expérience (vers 355 heures), le semiclathrate est complètement dissocié. La cristallisation (formation et dissociation) s'est déroulée sur une période de 12 jours, et l'expérience a duré environ 15 jours.

La figure 3.20 montre la pression en fonction de la température pour la même expérience avec N<sub>2</sub>.

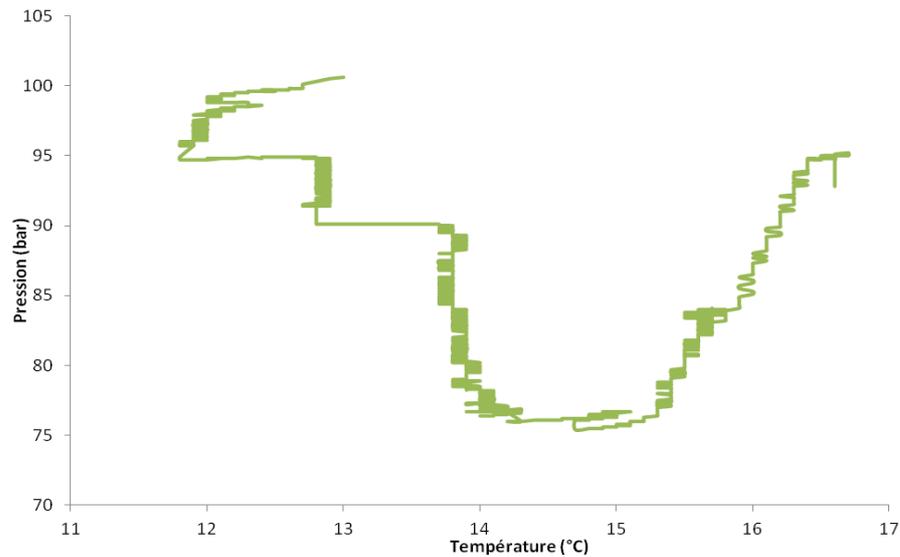


Figure 3.20 – Pression en fonction de la température pour l'expérience avec du N<sub>2</sub>.

Sur la figure 3.20, le réacteur est refroidi jusqu'à 13 °C et la pression est initialement portée à 100,6 bars. Vers 12 °C, la cristallisation commence et une baisse de pression est observée à température pseudo constante entre 12 et 14 °C. Nous avons augmenté en effet la température pendant la cristallisation parce que nous avons suspecté que la cristallisation était déjà finie. Au bout du compte, la cristallisation s'est achevée après que la pression est baissée jusqu'à 77 bars. Nous avons ensuite procédé à la dissociation.

Le tableau 3.10 donne les données d'équilibre pour la température et la pression obtenues pour cette expérience, ainsi que la concentration de lithium sur les deux échantillons que nous avons pu prélever.

Tableau 3.10 – Données d'équilibre de semiclathrate de TBAB et N<sub>2</sub>.

IR	TBAB (% massique)	Température (°C)	Pression (bar)	[Li <sup>+</sup> ] <sup>Eq</sup> (ppm)
1,3662	19,7	14,3	76,6	16,5
1,3733	20,2	14,8	76,1	15,9

Tableau 3.11 – Volumes des trois phases présentes dans le réacteur.

TBAB (% massique)	$\alpha$	V <sub>L</sub> (m <sup>3</sup> )	$\epsilon$	V <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>G</sub> (m <sup>3</sup> )
19,7	0,62	5,28 x10 <sup>-4</sup>	0,987	3,22x10 <sup>-4</sup>	4,98 x10 <sup>-4</sup>
20,2	0,64	5,48 x10 <sup>-4</sup>	0,988	3,02x10 <sup>-5</sup>	4,98 x10 <sup>-4</sup>

Le tableau 3.11 présente les volumes des trois phases (HLV) présentes au sein du réacteur pour les deux prélèvements de solution pris pendant la dissociation. Nous donnons aussi la valeur du facteur d'expansion volumique.

La solubilité de l'azote a été déterminée avec le modèle de Holder (G.D. Holder *et al.*, 1988). Avec l'équation 2.100 et les valeurs du tableau 2.5 (Chapitre 2, paragraphe 2.4), la constante d'Henry à la pression de saturation a été calculée ( $H_{i,Psat}$ ). La constante d'Henry ( $H_i$ ) à chaque point d'équilibre est obtenue avec l'équation 2.92 et la solubilité du gaz est trouvée par l'expression 3.11.

$$x_{gas} = \frac{f_{gas}(P, T)}{H_i} \quad \text{Équation 3.11}$$

où la fugacité est calculée à chaque équilibre à la pression et à la température correspondantes.

Après la détermination de la solubilité du gaz, l'étape suivante est le calcul du nombre de moles de gaz dissous dans la phase liquide et par un simple bilan de matière, la quantité de  $N_2$  dans le semiclathrate est estimée.

Tableau 3.12 – Quantités d'azote dans les trois phases à chaque étage de dissociation.

TBAB (% massique)	$f_{N_2}$ (Pa)	$H_i$ (Pa)	$N_{2,G}$ (mol)	$x_L$ (mol/mol)	$N_{2,L}$ (mol)	$N_{2,H}$ (mol)
19,7	$6,75 \times 10^6$	$7,47 \times 10^9$	0,63	$7,99 \times 10^{-3}$	0,18	0,45
20,2	$7,34 \times 10^6$	$7,72 \times 10^9$	0,65	$7,93 \times 10^{-3}$	0,18	0,47

Les quantités de sel et d'eau dans le semiclathrate sont obtenues par bilan de matière entre les valeurs initiales et les valeurs à l'équilibre dans la phase liquide et elles sont présentées dans le tableau 3.13.

Tableau 3.13 – Quantités molaires de TBAB et d'eau dans la phase liquide et dans la phase hydrate.

TBAB (% massique)	$H_2O_L$ (mol)	TBAB <sub>L</sub> (mol)	$H_2O_H$ (mol)	TBAB <sub>H</sub> (mol)
19,7	23,9	0,33	12,4	0,35
20,2	24,7	0,35	11,7	0,32

La dernière étape est la détermination du rapport relatif entre chaque composant du semiclathrate de façon à avoir une idée de la structure ; les résultats sont présentés dans le tableau 3.14. La structure obtenue pour le semiclathrate est :



Tableau 3.14 – Quantités relatives des trois composants.

TBAB (% massique)	nN <sub>2</sub> /nTBAB	nH <sub>2</sub> O/nTBAB	nH <sub>2</sub> O/nN <sub>2</sub>
19,7	1,31	35,8	27,4
20,2	1,44	36,1	25,1
Valeur moyenne	1,37	36,0	26,2

La figure 3.21 est la comparaison entre les résultats expérimentaux et les données du clathrate hydrate de N<sub>2</sub> (Sloan 1998).

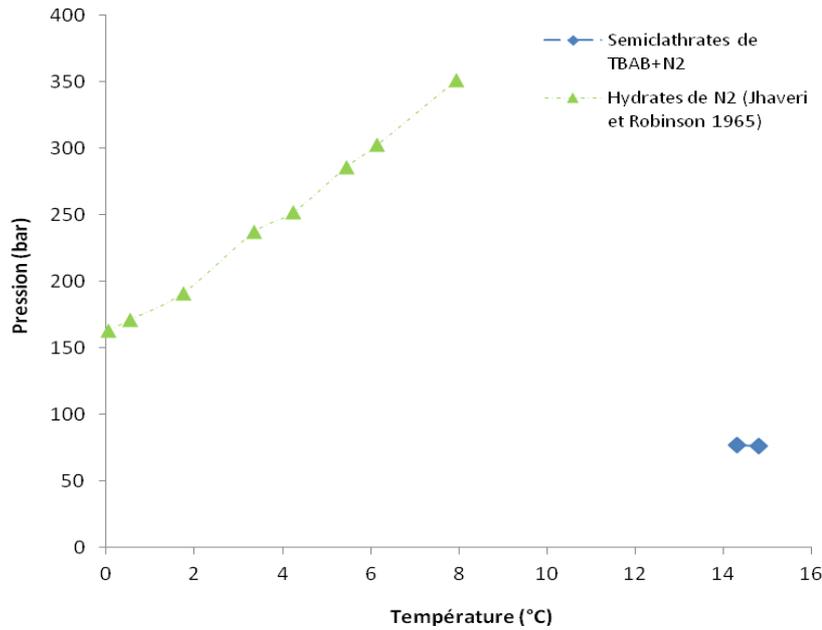


Figure 3.21 – Données d'équilibres des semiclathrates de TBAB+N<sub>2</sub> et des hydrates de N<sub>2</sub>.

La figure 3.21 montre que les semiclathrates hydrates ont une température d'équilibre supérieure et une pression d'équilibre inférieure aux clathrates hydrates d'azote. La diminution de la pression est d'au moins 4,6 fois par rapport aux hydrates de N<sub>2</sub>.

Comme dans les cas des semiclathrates de TBAB et de CO<sub>2</sub>, la masse volumique du semiclathrate est considérée comme égale à la masse volumique de l'hydrate de TBAB avec un nombre d'hydratation égal à 36 (Gaponenko *et al.* 1984).

Dans la figure 3.22, les résultats obtenus sont similaires aux valeurs d'Arjamandi *et al.* (2007) et Deschamps et Dalmazzone (2009). Avec seulement deux points, il n'est pas vraiment possible de les comparer aux données de la littérature. Les semiclathrates les plus stables sont ceux de Deschamps et Dalmazzone (2009) et d'Arjamandi *et al.* (2007) même si la concentration de TBAB est différente et que les données d'Arjamandi *et al.* ont une concentration éloignée de la concentration du point de congruence (40%). Les valeurs de Duc *et al.* (2007) montrent de nouveau que, plus la concentration initiale de TBAB est proche de 40%, plus stable sont les hydrates. Pour les concentrations supérieures ou inférieures à cette valeur, les semiclathrates se dissocient à des températures moins élevées.

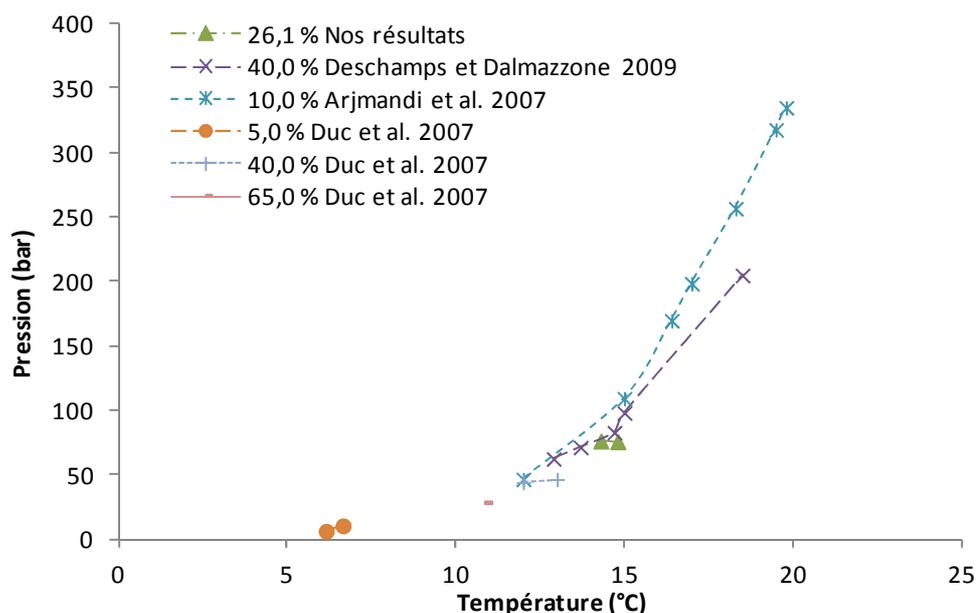


Figure 3.22 – Comparaison des résultats pour le semiclathrate de TBAB et de N<sub>2</sub> avec la littérature. Les valeurs correspondent à la fraction massique initiale de TBAB dans la phase liquide.

### 3.5.4 Semiclathrate de TBAB et de CH<sub>4</sub>

Dans la figure 3.23, les variations de la pression et de la température pendant l'expérience du semiclathrate hydrate de TBAB et de CH<sub>4</sub> sont présentées. Le début de la cristallisation démarre à t = 329 heures, et se termine vers 956 heures (26 jours approximativement). La phase de dissociation a une durée de 184 heures, entre 956 et 1140 heures. A chaque montée de température, on constate une augmentation de la pression correspondant à la dissociation d'une partie des hydrates, puis à nouveau une stabilisation de la pression. Les données relatives au bilan matière côté gaz ne pourront donc pas être exploitées.

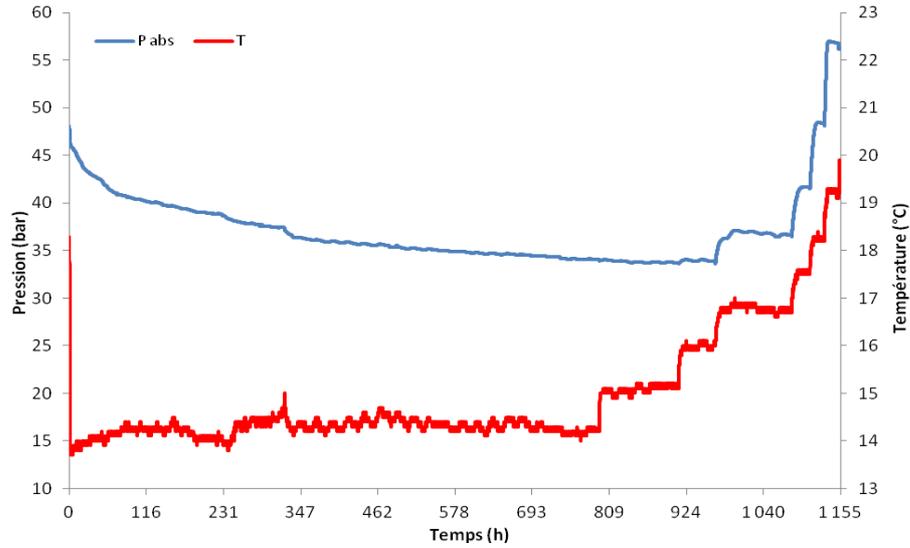


Figure 3.23 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience avec le TBAB et le  $\text{CH}_4$ .

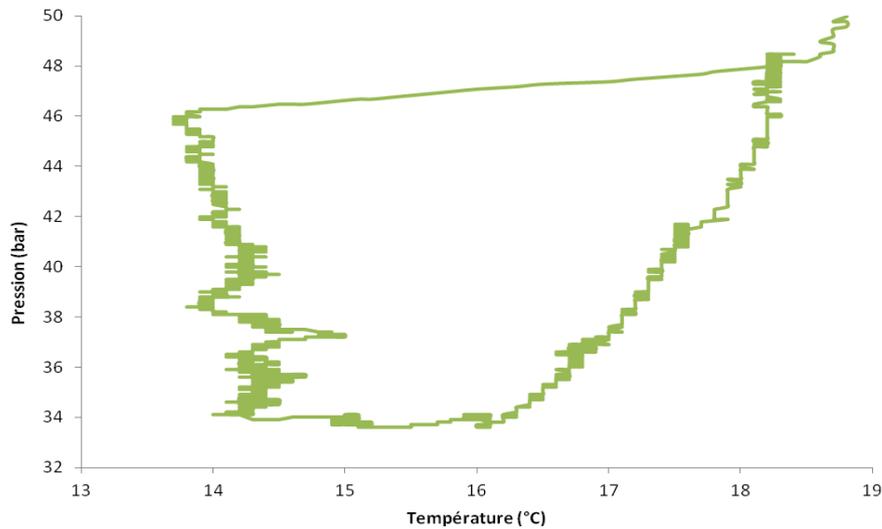


Figure 3.24 – Pression en fonction de la température pour l'expérience du semiclathrate de TBAB+ $\text{CH}_4$ .

La figure 3.24 montre l'évolution de la pression en fonction de la température. Cette figure est plus lisible parce qu'elle montre la formation des hydrates et aussi leur dissociation d'une façon claire et évidente. Sur la figure 3.24, le réacteur est refroidi jusqu'à 14 °C pour une valeur de pression de 48 bars. A cette température, la cristallisation commence et on observe une baisse de la pression à température constante. La cristallisation continue jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur de 34 bars.

Le tableau 3.15 présente les données expérimentales pour chaque étage d'équilibre : pression, température, et concentration de lithium.

Tableau 3.15 – Résultats des équilibres thermodynamiques des semiclathrates de TBAB et CH<sub>4</sub>.

IR	TBAB (% massique)	Température (°C)	Pression (bar)	[Li <sup>+</sup> ] <sup>Eq</sup> (ppm)
1,3582	15,6	14,2	34,1	23,9
1,3591	16,2	15,1	33,7	23,4
1,3582	15,6	16,0	34,0	24,8

La composition du semiclathrate a été déterminée de façon analogue aux expériences précédentes, donc avec les équations présentées dans la section 3.4.2. Cependant, les bilans matières côté gaz, même s'ils sont présentés, ne doivent être considérés qu'à titre d'ordre de grandeur puisque le réacteur avait une fuite.

Le tableau 3.16 contient les volumes des trois phases présentes au sein du réacteur et le facteur d'expansion volumique respectif pour chaque point d'équilibre.

Tableau 3.16 – Volumes des différentes phases présentes au sein du réacteur.

TBAB (% massique)	$\alpha$	V <sub>L</sub> (m <sup>3</sup> )	$\epsilon$	V <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>G</sub> (m <sup>3</sup> )
15,6	0,42	3,28x10 <sup>-4</sup>	0,946	4,31x10 <sup>-4</sup>	5,89x10 <sup>-4</sup>
16,2	0,43	3,35 x10 <sup>-4</sup>	0,946	4,25x10 <sup>-4</sup>	5,88x10 <sup>-4</sup>
15,6	0,40	3,16x10 <sup>-4</sup>	0,946	4,43x10 <sup>-4</sup>	5,89x10 <sup>-4</sup>

La solubilité du CH<sub>4</sub> a été déterminée avec le modèle de Holder. La solubilité du gaz a été déterminée avec le modèle d'Henry (équation 2.100 du chapitre 2.4) comme pour l'expérience avec l'azote. La constante d'Henry a été déterminée pour chaque point d'équilibre avec l'équation 2.92 et la solubilité du gaz par l'équation 3.12.

Tableau 3.17 – Quantités molaires de méthane dans chaque phase et solubilité du gaz dans la phase liquide.

TBAB (% massique)	f <sub>CH<sub>4</sub></sub> (Pa)	H <sub>i</sub> (Pa)	CH <sub>4,G</sub> (mol)	x <sub>L</sub> (mol/mol)	CH <sub>4,L</sub> (mol)	CH <sub>4,H</sub> (mol)
15,6	3,08x10 <sup>6</sup>	1,35x10 <sup>9</sup>	0,86	4.62 x10 <sup>-3</sup>	0,66	0,19
16,2	3,05x10 <sup>6</sup>	1,38x10 <sup>9</sup>	0,87	4.62 x10 <sup>-3</sup>	0,67	0,21
15,6	3,08x10 <sup>6</sup>	1,41x10 <sup>9</sup>	0,86	4.62 x10 <sup>-3</sup>	0,62	0,25

Après le calcul de la solubilité, la prochaine étape est l'obtention du nombre des moles de gaz dissous dans la solution et ainsi la détermination de la quantité de méthane dans l'hydrate. Le

tableau 3.17 présente les valeurs de la fugacité du gaz, de la constante de Henry et de la quantité de méthane dans chaque phase.

Les quantités molaires d'eau et de TBAB dans l'hydrate ont été obtenues par différence entre leurs valeurs initiales et les valeurs à l'équilibre. Elles sont présentées dans le tableau 3.18.

Tableau 3.18 – Quantités de TBAB et d'eau dans les phases liquide et hydrate.

TBAB (% massique)	H <sub>2</sub> O <sub>L</sub> (mol)	TBAB <sub>L</sub> (mol)	H <sub>2</sub> O <sub>H</sub> (mol)	TBAB <sub>H</sub> (mol)
15,6	15,6	0,16	17,6	0,47
16,2	15,8	0,17	17,3	0,46
15,6	15,0	0,15	18,1	0,48

La dernière étape est la détermination du rapport relatif entre chaque composant du semiclathrate de façon à avoir une idée de la structure. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.19. La structure obtenue pour le semiclathrate est :



Tableau 3.19 – Quantités relatives des trois composants dans la phase hydrate.

TBAB (mass %)	nCH <sub>4</sub> /nTBAB	nH <sub>2</sub> O/nTBAB	nH <sub>2</sub> O/nCH <sub>4</sub>
15,6	0,41	37,1	90,5
16,2	0,44	37,4	84,1
15,6	0,52	37,9	73,4
Valeur moyenne	-	37,5	-

Les trois figures suivantes sont la représentation visuelle des données du tableau 3.19.

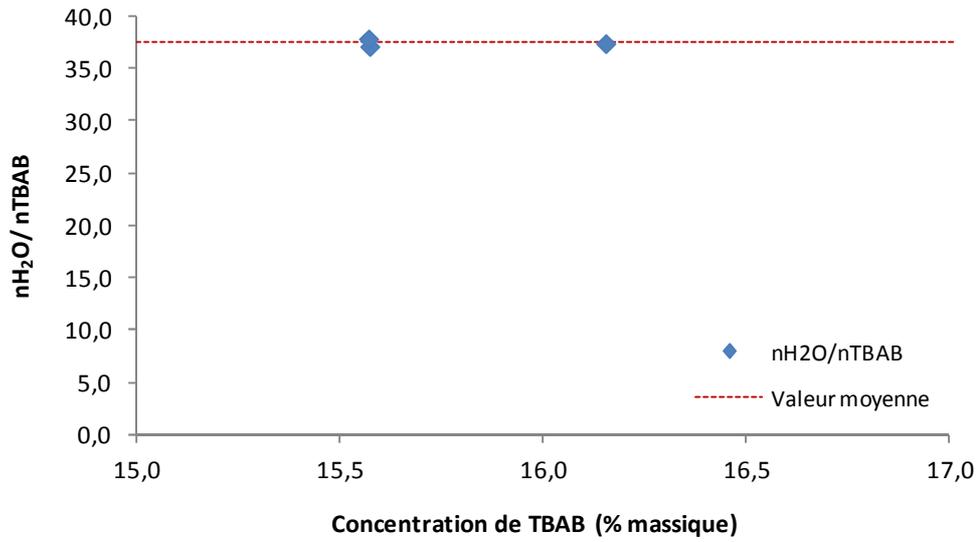


Figure 3.25 – Variation du nombre d’hydratation en fonction de la concentration en TBAB dans la phase liquide.

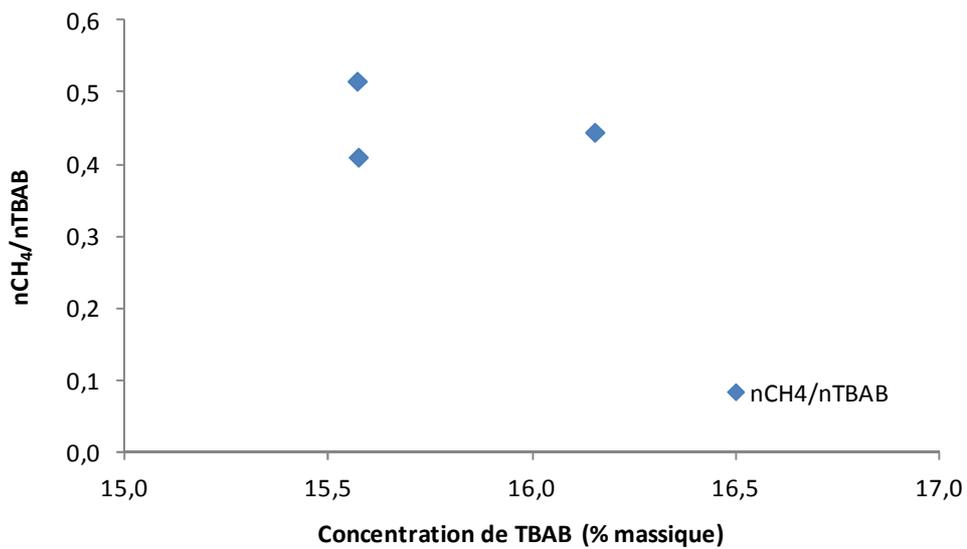


Figure 3.26 – Variation du rapport relatif entre le nombre de moles de  $CH_4$  et le nombre de moles de TBAB en fonction de la concentration de TBAB dans la phase liquide.

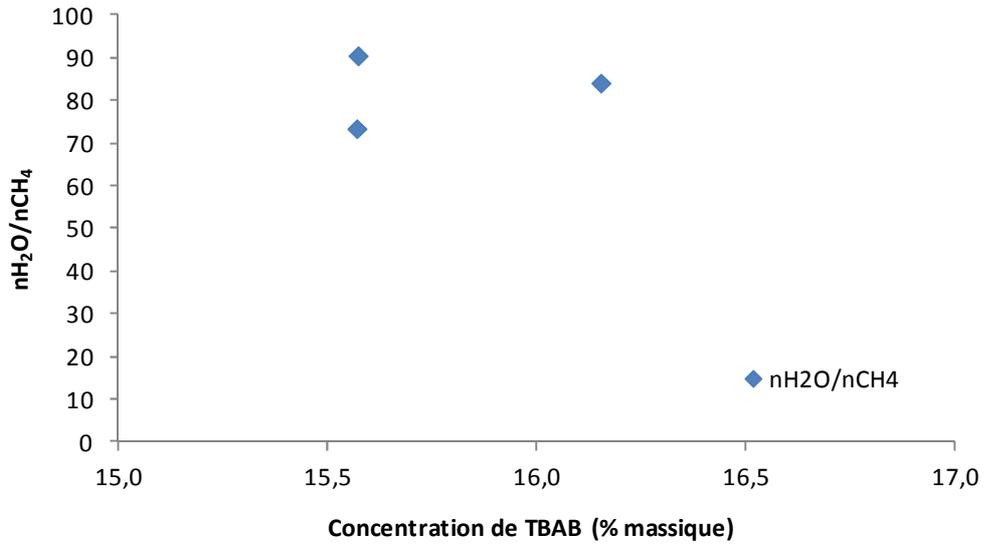


Figure 3.27 – Variation du nombre d’hydratation de CH<sub>4</sub> en fonction de la concentration de TBAB dans la phase liquide.

La figure 3.28 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales obtenues et les données des clathrates hydrates de CH<sub>4</sub> de Sloan (1998).

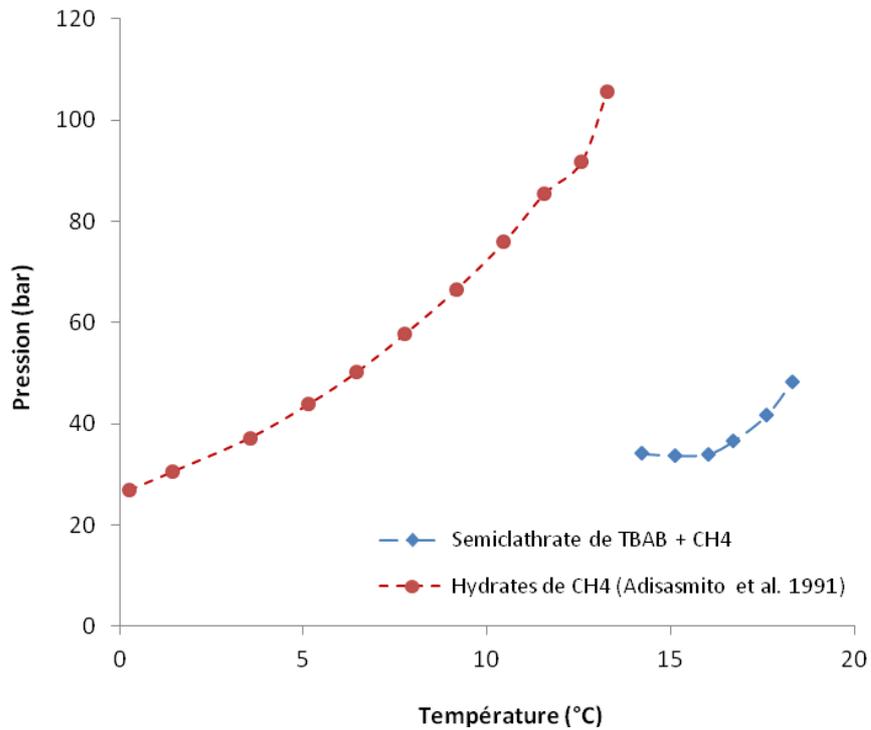


Figure 3.28 – Courbes d’équilibre pour les semiclathrates de CH<sub>4</sub> et pour les clathrates hydrates de CH<sub>4</sub>.

La figure 3.28 montre que le semiclathrate a une température d'équilibre supérieure et une pression d'équilibre inférieure par rapport à l'hydrate de gaz pur. La diminution de la pression est d'approximativement 3 fois par rapport aux hydrates purs de  $\text{CH}_4$ . L'effet de la température pour le semiclathrate est inférieur à celui observé pour le clathrate hydrate. Les points montrés précédemment correspondent aux trois premiers points de la courbe. Due à un problème avec les mesures de lithium il était impossible de calculer les quantités de chaque espèce dans le semiclathrate pour les derniers points de la courbe.

Dans le cas de cette expérience, la masse volumique du semiclathrate a été considérée comme égale à la masse volumique de l'hydrate de TBAB de type B qui a un nombre d'hydratation (38) proche de la valeur obtenue (37,5).

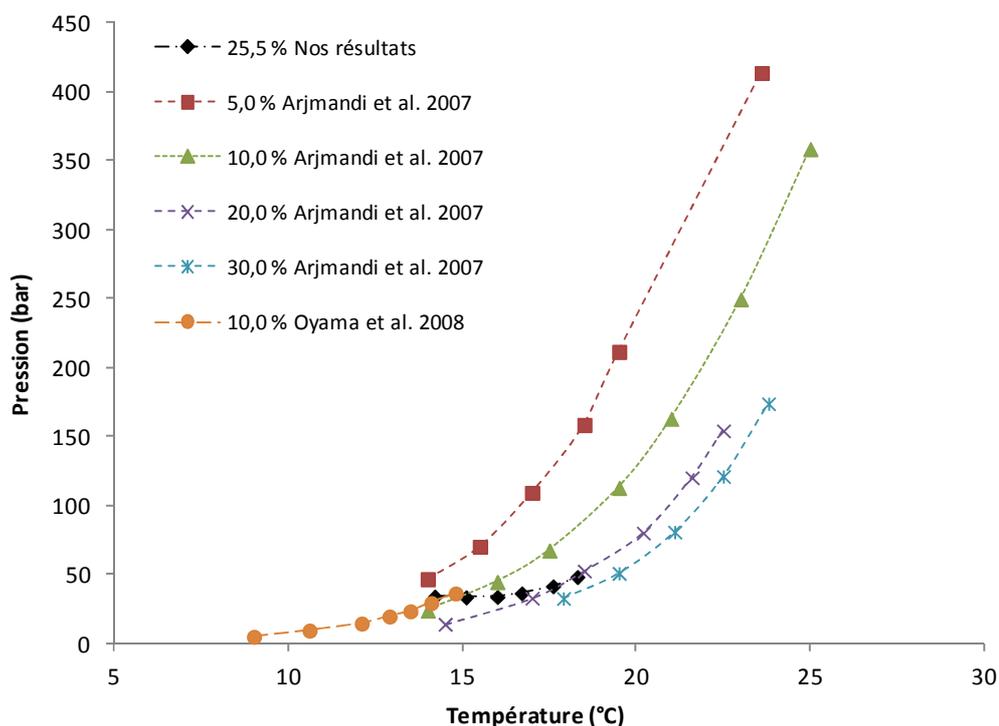


Figure 3.29 – Courbes d'équilibre pour les semiclathrates de  $\text{CH}_4$  de la littérature et courbe d'équilibre obtenue selon notre expérience.

La figure 3.29 montre les courbes d'équilibre de nos résultats et les données de la littérature pour les semiclathrates de méthane. Les données d'Oyama *et al.* (2008) sont cohérentes avec les données correspondantes d'Arjmandi *et al.* (2007). Les valeurs obtenues dans ce travail ont une pente différente de tous les autres auteurs avec une influence plus faible de la température dans la pression d'équilibre des semiclathrates. Ils croisent les courbes à 10 % et 20 % de concentration de TBAB quand ils devraient être entre les courbes à 20 % et 30 %. Il est possible que cette différence soit due à la formation d'une structure différente par rapport à la littérature.

### 3.5.5 Semiclathrates de TBPB et de CO<sub>2</sub>

Tableau 3.20 – Composition initiale de la phase liquide pour les expériences avec du TBPB.

Masse totale (g)	TBPB (g)	TBPB (% massique)	Li (mg)	Li (ppm)
796,6	200,8	25,2	8,0	10,14
677,4	167,7	24,8	6,8	10,17
800,3	200,3	25,0	8,0	10,17
778,4	188,4	24,2	10,5	13,62

Quatre expériences ont été effectuées avec du TBPB (Bromure de Tétrabutylphosphonium) et du CO<sub>2</sub>. Leur composition initiale est montrée dans le tableau 3.20. La température, la pression et la quantité de gaz initiales sont présentées dans le tableau 3.21. La pression initiale a été variée avec l'objectif de voir son effet dans le semiclathrate formé.

Tableau 3.21 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de gaz

	Pression (bar)	Température (°C)	Moles
1	21,0	8,0	1,08
2	15,5	8,0	0,78
3	21,1	9,5	0,98
4-I	7,3	7,1	0,39
4-II	7,8	6,9	0,42

L'expérience 4 a été refaite une deuxième fois en raison de problèmes techniques car il n'était pas possible d'obtenir des échantillons de la phase liquide pour l'expérience 4-I. Par contre, on a bien obtenu un point d'équilibre pression - température. L'expérience 4-II a permis d'obtenir plusieurs points d'équilibres mais il n'était pas possible de mesurer le lithium dans les échantillons.

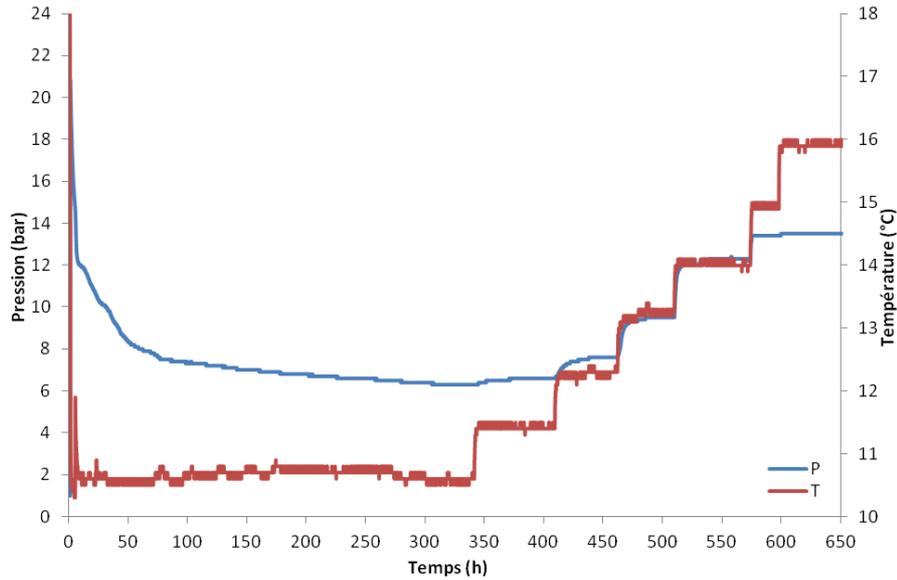


Figure 3.30 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.30 montre les évolutions de la pression et de la température pour l'expérience 1 avec le TBPB. La cristallisation a démarré seulement après 5 heures, pendant l'étape de dissolution du gaz dans la phase liquide. La cristallisation a duré approximativement 336 heures (14 jours). L'étape de dissociation a commencé vers 341 heures, jusqu'à, 652 heures. L'expérience a donc duré un total de 27 jours.

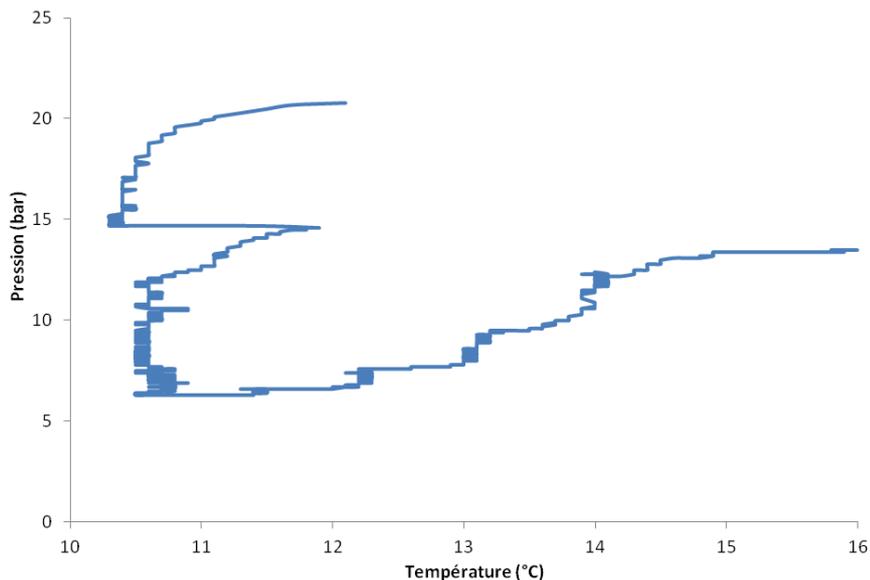


Figure 3.31 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

Dans la figure 3.31, le début de l'expérience se situe à la température de 12 °C et à la pression de 21,1 bars. Ensuite, la pression et la température baissent, dû à la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide et aussi au refroidissement du réacteur jusqu'à 10,5 °C. A cette température, la cristallisation commence avec un pic de température, suivi par une consommation du gaz à température constante conformément à ce que nous avons déjà observé sur les autres expériences. La pression se stabilise vers 6,3 bars. La phase de dissociation commence ensuite avec une légère augmentation de la température, accompagnée par une augmentation de la pression. A chaque étape, la quantité d'hydrate diminue, jusqu'à la dissociation complète qui termine au dessus de 15 °C. A partir de ce point, la température a un effet très faible sur la pression. Après la dissociation complète de l'hydrate, la variation de la pression est premièrement dépendante du passage du gaz de la phase liquide vers la phase vapeur, et ensuite dépendante de la dilatation thermique du gaz.

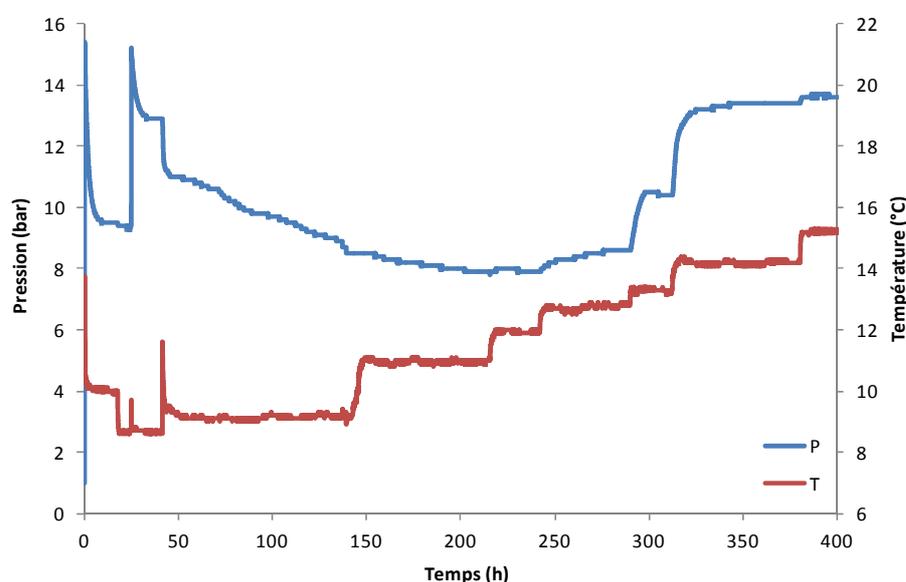


Figure 3.32 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 2 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.32 montre les évolutions de la pression et de la température dans le réacteur pour la deuxième expérience avec TBPB. La phase de dissolution du gaz commence du début de l'expérience jusqu'à 41 heures. A ce moment-là, la cristallisation commence et se termine au bout d'une durée de 200 heures (ou 8 jours). Dans cette expérience, la température a été déjà augmentée par deux fois pendant la cristallisation parce que l'on suspectait que la cristallisation était terminée. Après cette phase de cristallisation, le semiclathrate est dissocié lentement par des augmentations de température par palier de 1 °C. Cette phase démarre vers 240 heures et se termine vers 312 heures. Cette expérience a duré approximativement 17 jours.

Dans la figure 3.33, la première étape observée est le refroidissement du réacteur jusqu'à ce que la température atteigne 8,7 °C. Cela est suivi par un temps mort où la température reste constante et la pression diminue, à cause de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide. Vers 12,9 bars, la cristallisation commence avec un pic de température de 3 °C. Le gaz est consommé jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur approximative de 8,4 bars. A ce point, la température a été augmentée de 1 °C mais la cristallisation n'était pas encore terminée. On observe donc que la pression continue à baisser. La phase de dissociation du semiclathrate commence à la pression de 7,9 bars et à la température de 11 °C. Cette étape continue jusqu'à la valeur de pression de 14,7 bars.

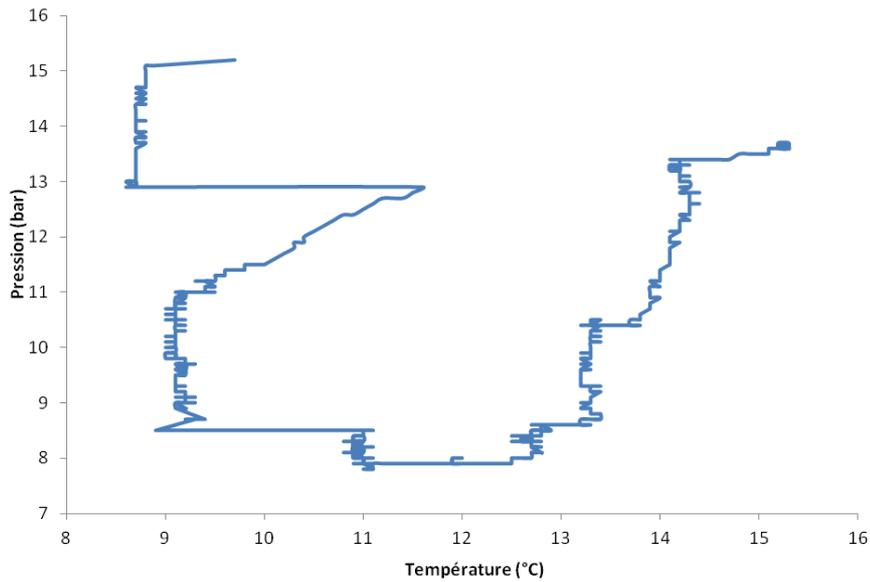


Figure 3.33 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 2 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

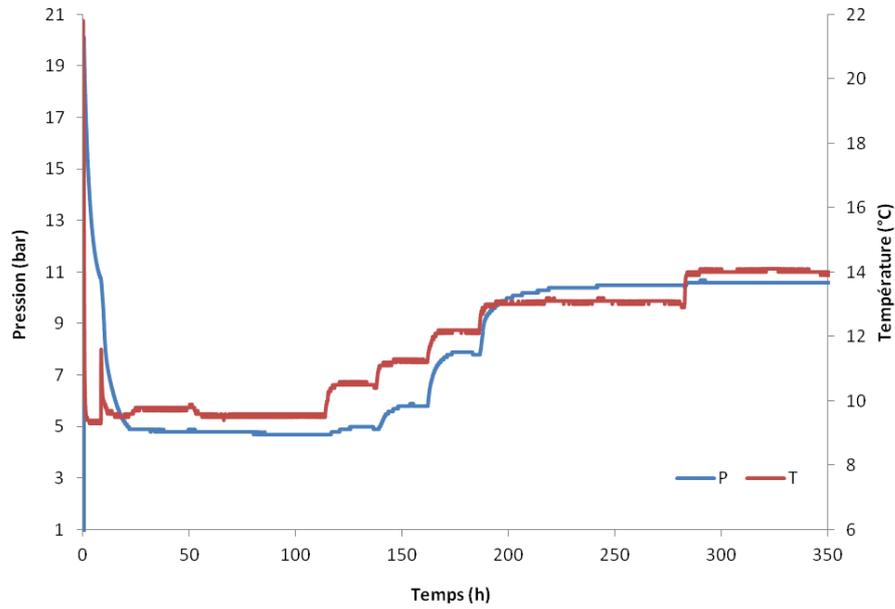


Figure 3.34 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.34 montre les évolutions de la pression et de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>. La phase de solubilisation a duré 8 heures et demi jusqu'au démarrage de la cristallisation. La cristallisation dure approximativement 103 heures (4 jours). La phase de dissociation a commencé à 111 heures jusqu'à 184 heures. L'expérience est terminée après 350 heures, soit 15 jours au total.

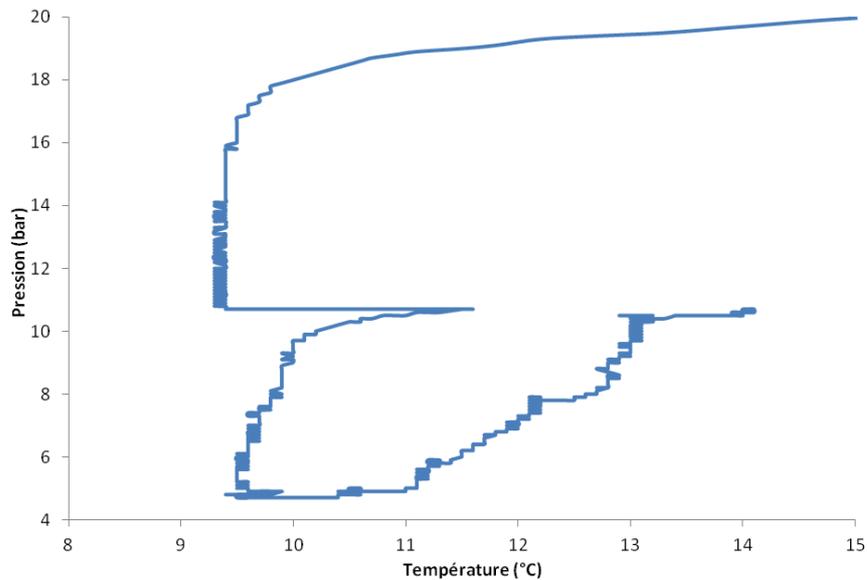


Figure 3.35 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.35 présente l'évolution de la pression en fonction de la température pour la troisième expérience réalisée avec le TBPB et le CO<sub>2</sub>. Au début, on observe la dissolution du gaz et aussi le refroidissement du réacteur jusqu'à 9,4 °C. La pression continue de baisser jusqu'au début de la cristallisation à 10,7 bars où on observe un pic de température de 2,4 °C. Ensuite, la température diminue pour revenir à la température de consigne. La pression baisse car le CO<sub>2</sub> est consommé pour former des semiclathrates hydrates. La phase de dissociation du semiclathrate commence à 9,8 °C et à 4,7 bars. La température et la pression augmentent doucement pendant cette étape jusqu'à ce que la température arrive à 13 °C où le semiclathrate est complètement dissocié.

La figure 3.36 monte la première partie de la quatrième expérience réalisée avec du TBPB et du CO<sub>2</sub>. Le gaz a été injecté deux fois : une fois au début de l'expérience et une autre fois après la stabilisation de la pression et de la température. La chute de température montrée dans la figure vers 100 heures est une erreur de la connexion électrique du capteur de température. En réalité, la température a été baissée pour déclencher la cristallisation à la pression de travail. La cristallisation a démarré vers 175 heures. La température a été augmentée par deux fois tout en tentant de prendre un échantillon de la phase liquide, mais sans succès. Aucune phase liquide n'a pu être récupérée parce que le tube d'échantillonnage devait être bloqué par des hydrates. En raison d'un autre problème électrique, la température a augmenté vers 293 heures et cela a complètement dissocié l'hydrate car la pression a atteint la valeur avant cristallisation. Aussi, on n'a aucune indication sur la composition du semiclathrate formé. Après 130 heures la température a été baissée parce qu'on cherchait à recristalliser la solution. Mais nous avons procédé à une nouvelle injection de gaz dans le système pour augmenter la pression, cf. figure 3.36.

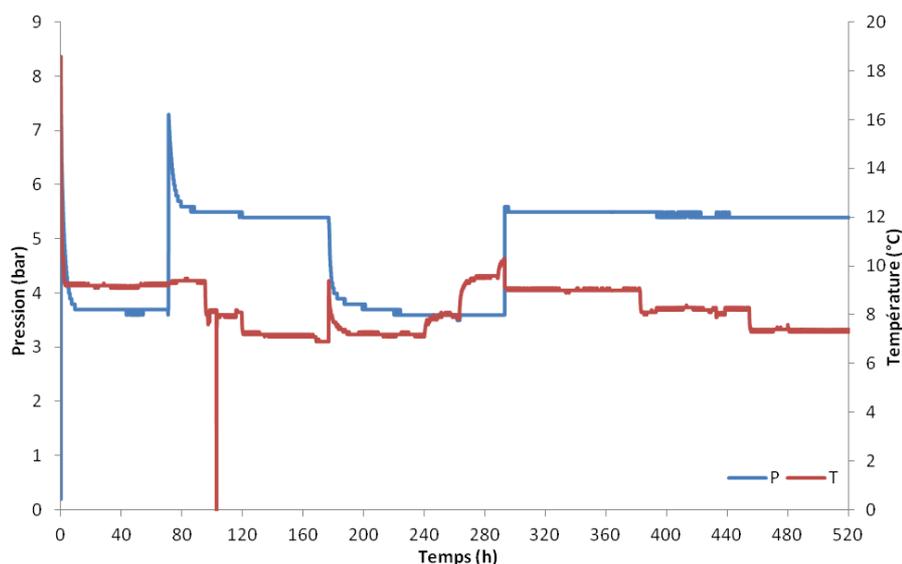


Figure 3.36 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 4-I avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

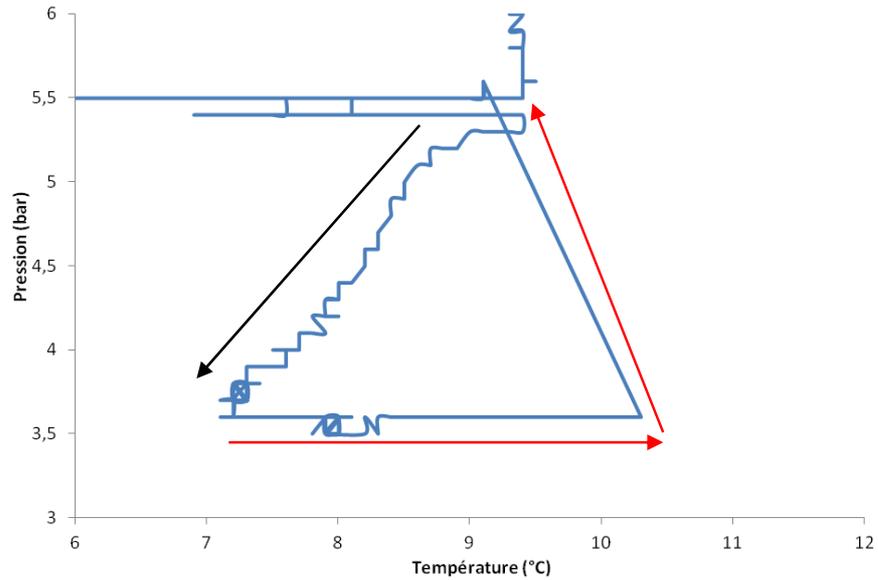


Figure 3.37 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4-I avec le semiclathrate de TBPB et de  $\text{CO}_2$ .

La figure 3.37 montre l'évolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4-I. La ligne droite à pression constante correspond au mauvais fonctionnement du capteur de température (la température reste constante vers 7 °C). A 5,4 bars, la cristallisation démarre suivi par un pic de température de 2,5 °C et une baisse de la pression et de la température jusqu'à des valeurs stabilisées à 7,1 °C et 3,6 bars (flèche noire). La phase de « dissociation » (flèches rouges) correspond à la zone où la température augmente mais la pression reste constante. On peut donc dire que la cristallisation n'était pas encore finie. Le semiclathrate a été complètement dissocié quand la pression retourne à la valeur de 5,5 bars. On ne peut pas le voir sur la figure mais entre le point à 3,6 bars et 10,3 °C et le point à 5,5 bars, il n'y a pas de point intermédiaire puisque le semiclathrate est complètement dissocié entre les deux points.

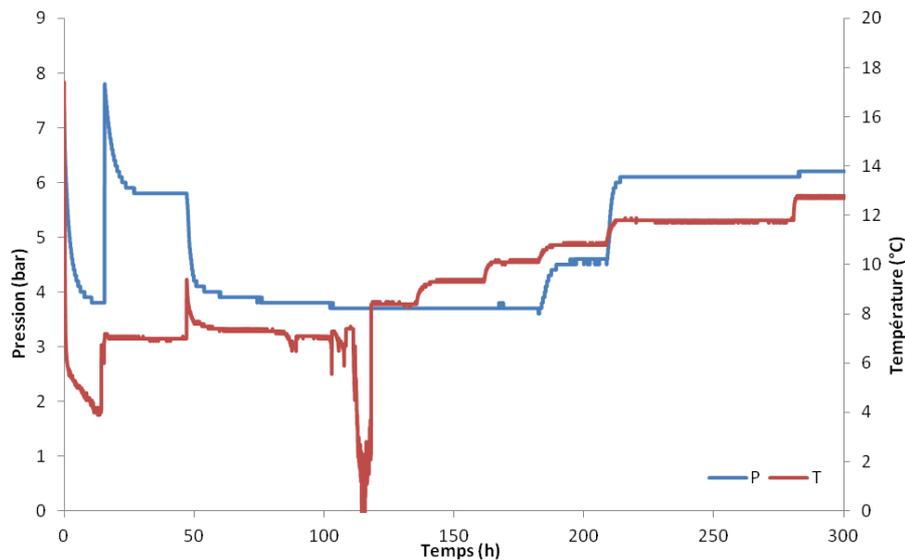


Figure 3.38 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 4-II avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

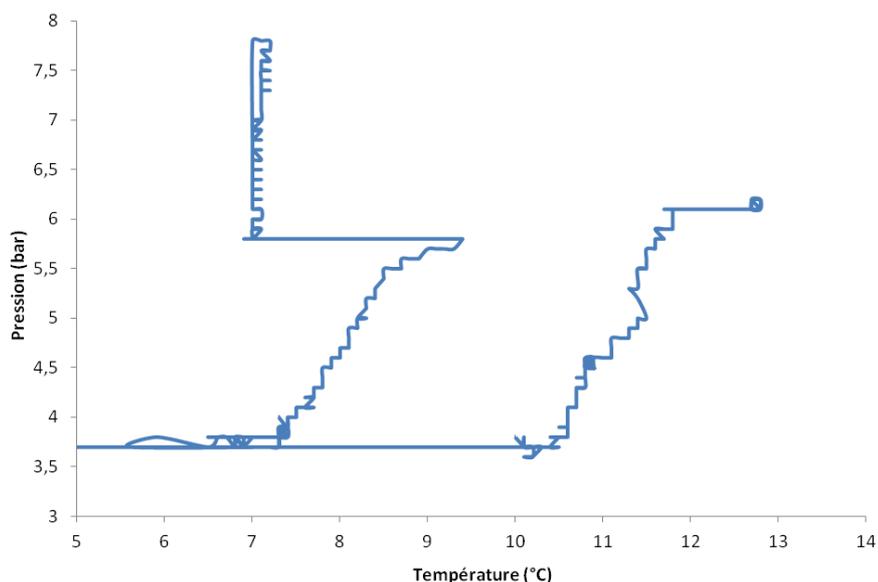


Figure 3.39 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4-II avec le semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

L'expérience 4-II est une nouvelle expérience réalisée avec la même solution que l'expérience 4-I. La figure 3.38 montre l'évolution de la pression et de la température dans le réacteur après la figure 3.37, mais avec le temps réinitialisé à zéro. La température est mise 7 °C et la pression à 5,8 bars après deux injections de CO<sub>2</sub>. La cristallisation démarre après 47 heures et dure jusqu'au temps 134 heures. Le capteur de température a eu encore des problèmes électriques et on observe de fausses températures négatives ainsi que de fausses variations brusques. La température a été augmentée trois fois mais aucun échantillon de la phase liquide n'a pu être

récupéré, soit parce que le tube d'échantillonnage était bouché par les semiclathrates formés, soit qu'il n'y avait effectivement pas de solution liquide à récupérer. C'est seulement à partir du quatrième échantillon, à une température voisine de 10 °C que l'on a récupéré des échantillons de la phase liquide. La température a été encore augmentée par deux fois avant la dissociation complète des semiclathrates. La phase de dissociation a duré 30 heures. Le reste de l'expérience a duré 87 heures.

La figure 3.39 montre l'évolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4-II à partir de la deuxième injection de CO<sub>2</sub> dans le réacteur. Le gaz se dissout à température constante jusqu'à la cristallisation vers 5,8 bars. La cristallisation commence avec un pic de 2,4 °C d'amplitude et est suivi par une baisse de la pression dû à la consommation du gaz pour former le semiclathrate. La diminution de la température vers des températures inférieures à 7 °C est un problème du capteur de la température et cela ne correspond pas à la réalité. L'étape de cristallisation se termine à 10,4 °C et 3,7 bars. A partir de ce point le semiclathrate est dissocié grâce à des augmentations de 1°C par pallier. Cette phase de dissociation se termine quand la pression retourne à 6,1 bars.

Tableau 3.22 – Résultats des expériences de TBPB-CO<sub>2</sub>.

Expérience	IR	TBPB (% massique)	Température (°C)	Pression (bar)	[Li <sup>+</sup> ] <sup>Eq</sup> (ppm)
1	1,3712	21,5	10,6	6,3	2,42
	1,3652	18,2	11,5	6,6	2,85
	1,3682	19,9	12,4	7,6	2,71
	1,3723	22,0	13,3	9,5	2,38
2	1,3665	18,8	12,0	7,9	15,0
	1,3692	20,4	12,8	8,6	13,2
	1,3733	22,6	13,3	10,4	10,9
3	1,3683	19,9	10,5	4,9	14,2
	1,3692	20,4	11,2	5,8	14,9
	1,3733	22,6	12,1	7,8	12,5
4-I	1,3692	20,4	9,6	3,6	-
4-II	1,3753	23,7	10,1	3,7	-
	1,3763	24,2	10,8	4,6	-

Dans le tableau 3.22, les résultats obtenus sont présentés sous forme de points d'équilibres de température, pression et de concentration de lithium à chaque étage de dissociation pour chaque expérience. En raison des problèmes rencontrés avec les échantillonnages des

expériences 4-I et 4-II, aucune donnée de concentration de lithium n'a été obtenue et donc on ne pourra pas déterminer la composition du semiclathrate formé dans ces expériences.

Tableau 3.23 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre pour chaque expérience.

Expérience	TBPB (% massique)	$\alpha$	$V_L$ (m <sup>3</sup> )	$\epsilon$	$V_H$ (m <sup>3</sup> )	$V_G$ (m <sup>3</sup> )
1	21,5	0,24	1,83x10 <sup>-4</sup>	1,023	6,03x10 <sup>-4</sup>	5,62x10 <sup>-4</sup>
	18,2	0,20	1,56x10 <sup>-4</sup>	1,019	6,29x10 <sup>-4</sup>	5,63x10 <sup>-4</sup>
	19,9	0,21	1,64x10 <sup>-4</sup>	1,021	6,22x10 <sup>-4</sup>	5,62x10 <sup>-4</sup>
	22,0	0,24	1,86x10 <sup>-4</sup>	1,024	6,00x10 <sup>-4</sup>	5,61x10 <sup>-4</sup>
2	18,8	0,68	4,44x10 <sup>-4</sup>	0,896	1,91x10 <sup>-4</sup>	7,13x10 <sup>-4</sup>
	20,4	0,77	5,08x10 <sup>-4</sup>	0,897	1,34x10 <sup>-4</sup>	7,06x10 <sup>-4</sup>
	22,6	0,93	6,12x10 <sup>-4</sup>	0,899	4,11x10 <sup>-5</sup>	6,95x10 <sup>-4</sup>
3	19,9	0,68	5,30x10 <sup>-4</sup>	1,021	2,51x10 <sup>-4</sup>	5,66x10 <sup>-4</sup>
	20,4	0,65	5,05x10 <sup>-4</sup>	1,022	2,77x10 <sup>-4</sup>	5,66x10 <sup>-4</sup>
	22,6	0,78	6,04x10 <sup>-4</sup>	1,024	1,76x10 <sup>-4</sup>	5,66x10 <sup>-4</sup>

Tableau 3.24 – Quantités de CO<sub>2</sub> dans chaque phase et solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide pour chaque expérience.

Expérience	TBPB (% massique)	CO <sub>2,G</sub> (mol)	$x_{m,L}$ (mol/mol)	CO <sub>2,L</sub> (mol)	CO <sub>2,H</sub> (mol)
1	21,5	0,92	5,70x10 <sup>-3</sup>	4,67x10 <sup>-2</sup>	0,87
	18,2	0,91	5,79x10 <sup>-3</sup>	4,18x10 <sup>-2</sup>	0,87
	19,9	0,89	6,44x10 <sup>-3</sup>	4,79x10 <sup>-2</sup>	0,84
	22,0	0,84	7,72x10 <sup>-3</sup>	6,38x10 <sup>-2</sup>	0,77
2	18,8	0,53	5,70x10 <sup>-3</sup>	0,14	0,40
	20,4	0,52	6,05x10 <sup>-3</sup>	0,16	0,35
	22,6	0,46	7,14x10 <sup>-3</sup>	0,22	0,23
3	19,9	0,86	4,49x10 <sup>-3</sup>	0,11	0,75
	20,4	0,84	5,17x10 <sup>-3</sup>	0,12	0,72
	22,6	0,78	6,66x10 <sup>-3</sup>	0,18	0,61

La composition du semiclathrate a été déterminée de façon analogue aux expériences précédentes, donc avec les équations déjà présentées. Dans le tableau 3.23, les volumes de chaque phase, à chaque étage d'équilibre, sont montrés avec le facteur d'expansion volumique pour chaque expérience avec TBPB sauf pour la quatrième expérience.

La solubilité du CO<sub>2</sub> a été déterminée comme pour l'expérience réalisée avec du TBAB. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 3.24. Les quantités de sel et d'eau du semiclathrate sont obtenues par bilan de matière entre les valeurs initiales et les valeurs à l'équilibre dans la phase liquide et sont présentées dans le tableau 3.25.

Tableau 3.25 – Quantités d'eau et de TBPB dans les phases liquide et hydrate pour chaque expérience.

Expérience	TBPB (% massique)	H <sub>2</sub> O <sub>L</sub> (mol)	TBPB <sub>L</sub> (mol)	H <sub>2</sub> O <sub>H</sub> (mol)	TBPB <sub>H</sub> (mol)
1	21,5	8,18	0,12	24,9	0,47
	18,2	7,21	0,09	25,9	0,51
	19,9	7,44	0,10	25,6	0,49
	22,0	8,26	0,12	24,8	0,47
2	18,8	20,5	0,25	7,83	0,24
	20,4	23,0	0,31	5,32	0,18
	22,6	27,0	0,42	1,35	0,07
3	19,9	24,1	0,32	9,19	0,27
	20,4	22,8	0,31	10,5	0,28
	22,6	26,6	0,41	6,68	0,18

En connaissant la composition de l'hydrate, on peut déterminer le nombre d'hydratation du semiclathrate et aussi le rapport entre l'eau et le gaz de façon à avoir une idée de la structure du semiclathrate pour chaque expérience (tableau 3.26 à 3.28). Ainsi les structures du semiclathrate pour chaque expérience sont :



Pour calculer le volume du semiclathrate, il été nécessaire de trouver la valeur de la masse volumique correspondant au semiclathrate formé. La valeur utilisée initialement pour les calculs est de 1140 kg.m<sup>-3</sup>, conformément à la mesure donnée par Clain *et al.* (2012). Cependant, cette

masse volumique coïncide avec un hydrate avec un nombre de hydratation de 32,4 et aucune des structures trouvées n'a un tel nombre d'hydratation. Clain *et al.* (2012) ont par ailleurs estimé la masse volumique pour un hydrate de TBPB avec un nombre d'hydratation se trouvant entre 34,4 et 36,6 à partir des données cristallographiques de Suginaka *et al.* (2012) : celle-ci se situe entre 961 et 1001 kg.m<sup>-3</sup>. Pour la première expérience et la troisième expérience, la valeur de 1001 kg.m<sup>-3</sup> a donc été prise comme étant la masse volumique du semiclathrate. Pour la deuxième expérience, la valeur adoptée est la valeur correspondant à un hydrate possédant un nombre d'hydratation de 32,4 parce que ce nombre d'hydratation est plus proche de celui que nous mesurons.

Tableau 3.26 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 1 du semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

TBPB (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBPB	nH <sub>2</sub> O/nTBPB	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
21,5	1,85	52,7	28,5
18,2	1,72	51,1	29,7
19,9	1,70	51,9	30,5
22,0	1,66	53,1	31,9
Valeur Moyenne	-	52,2	-

Tableau 3.27 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 2 du semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

TBPB (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBPB	nH <sub>2</sub> O/nTBPB	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
18,8	1,63	32,2	19,8
20,4	1,93	29,3	15,2
22,6	3,04	17,5	5,7
Valeur Moyenne	-	26,3	-

Tableau 3.28 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 3 du semiclathrate de TBPB et de CO<sub>2</sub>.

TBPB (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBPB	nH <sub>2</sub> O/nTBPB	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
19,9	2,75	33,7	12,3
20,4	2,57	37,5	14,6
22,6	3,41	37,5	11,0
Valeur Moyenne	-	36,3	-

Les trois figures suivantes sont les représentations visuelles des données du tableau 3.26.

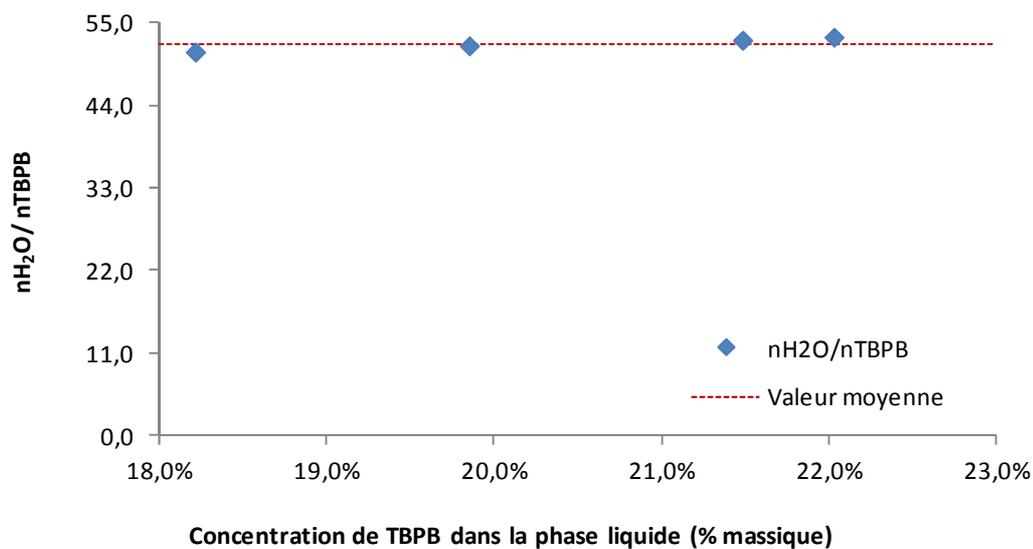


Figure 3.40 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la première expérience.

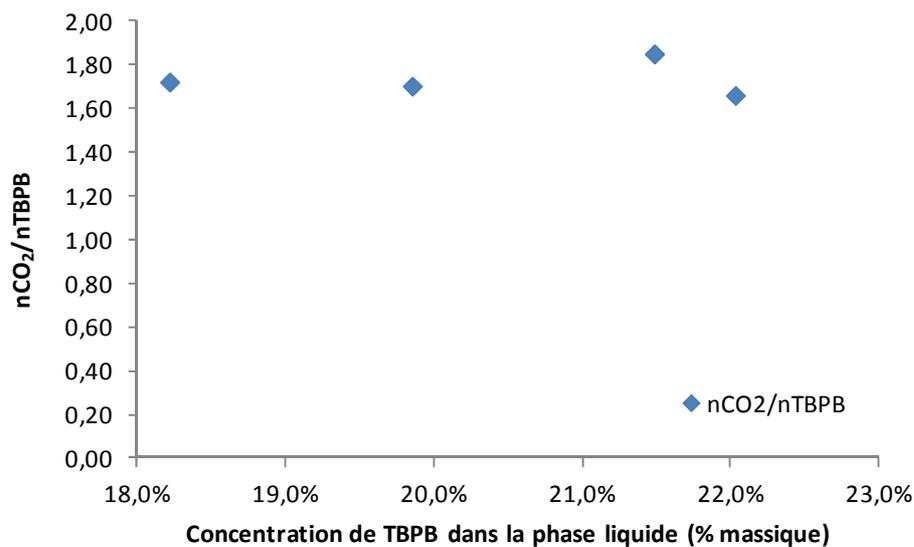


Figure 3.41 – Variation du rapport entre le nombre de moles de  $CO_2$  et le nombre de moles de TBPB en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la première expérience.

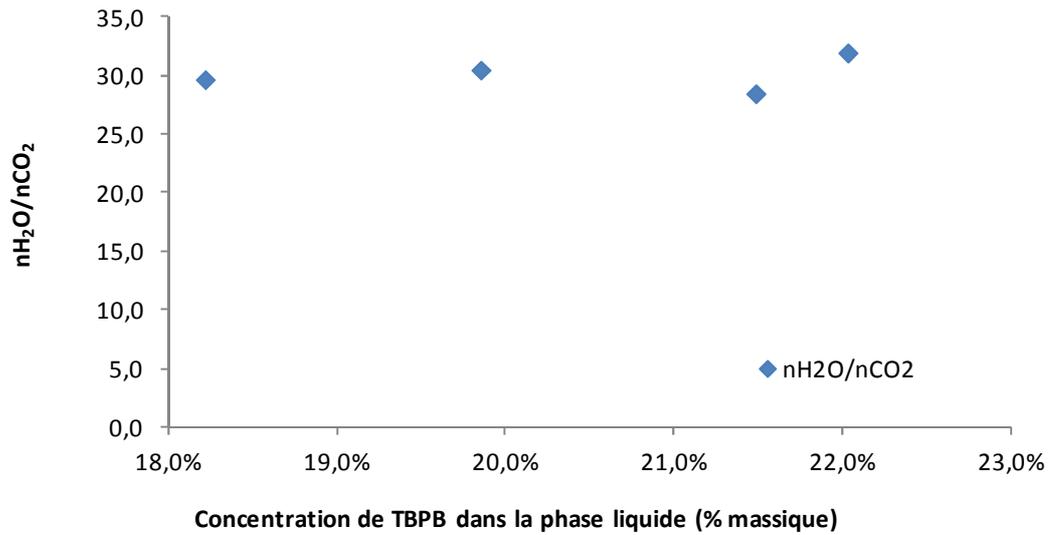


Figure 3.42 – Variation du nombre d’hydratation du  $CO_2$  en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la première expérience.

Les trois figures suivantes sont les représentations visuelles des données du tableau 3.27.

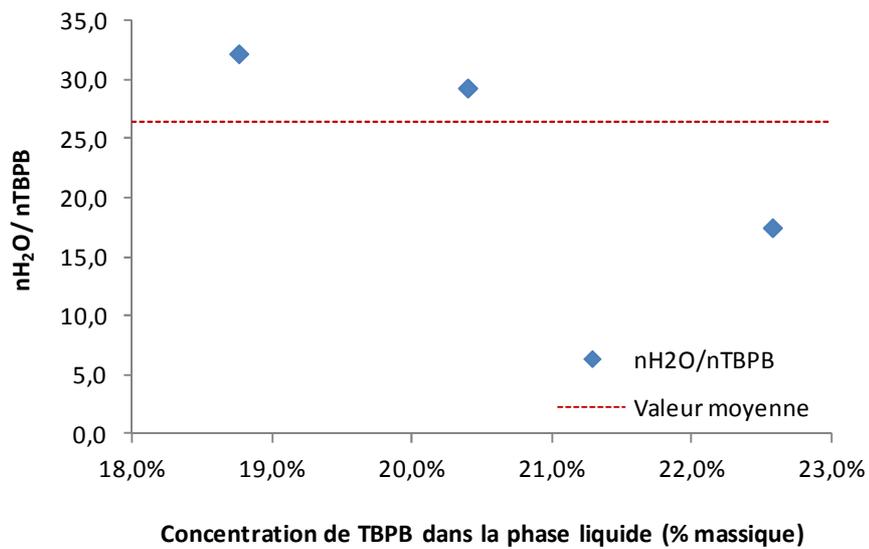


Figure 3.43 – Variation du nombre d’hydratation en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la deuxième expérience.

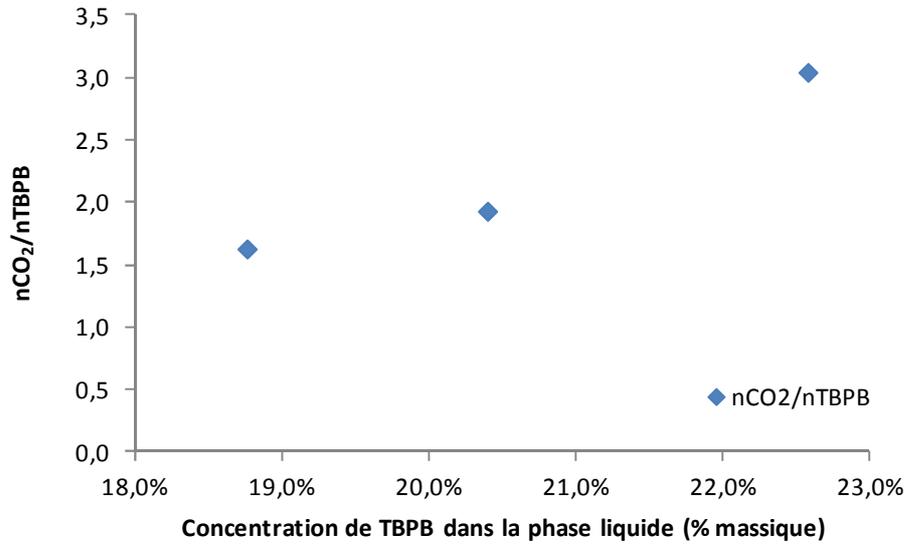


Figure 3.44 – Variation du rapport entre le nombre de moles de  $CO_2$  et le nombre de moles de TBPB en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la deuxième expérience.

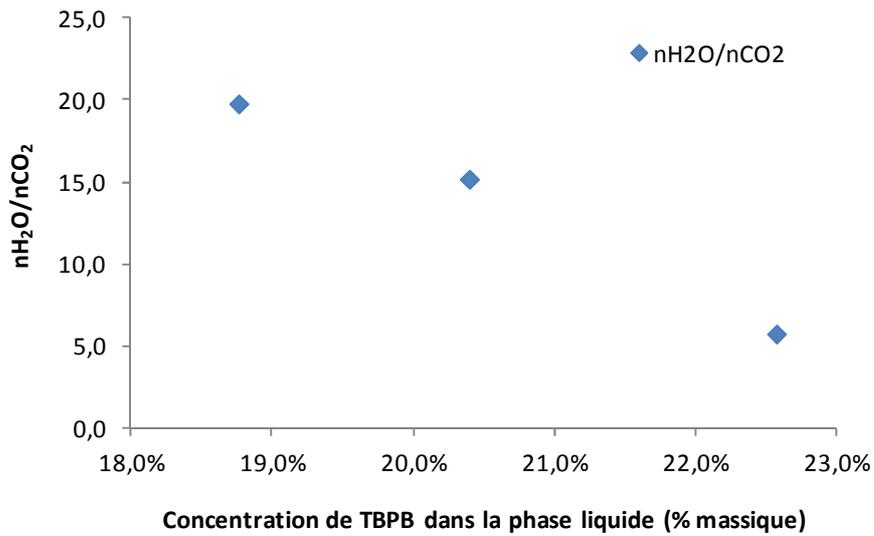


Figure 3.45 – Variation du nombre d'hydratation du  $CO_2$  en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la deuxième expérience.

Les trois figures suivantes sont les représentations visuelles des données du tableau 3.28.

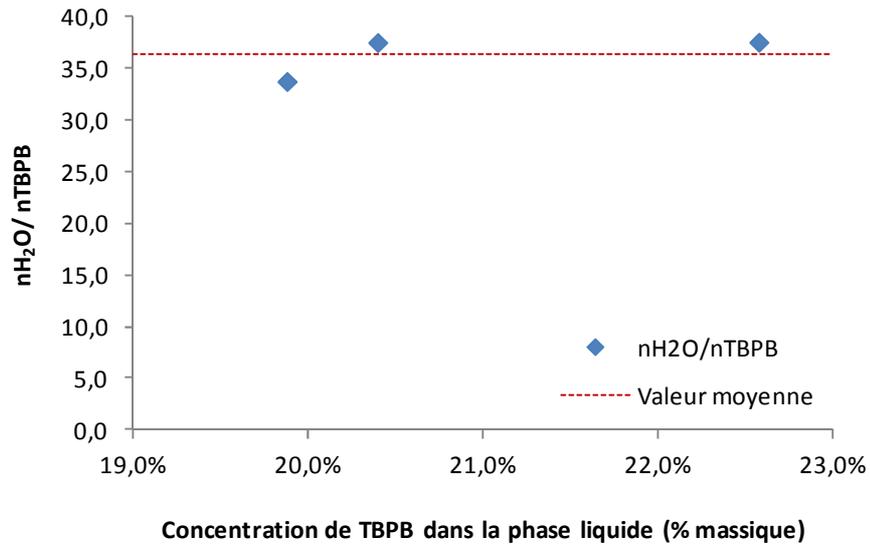


Figure 3.46 – Variation du nombre d’hydratation en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la troisième expérience.

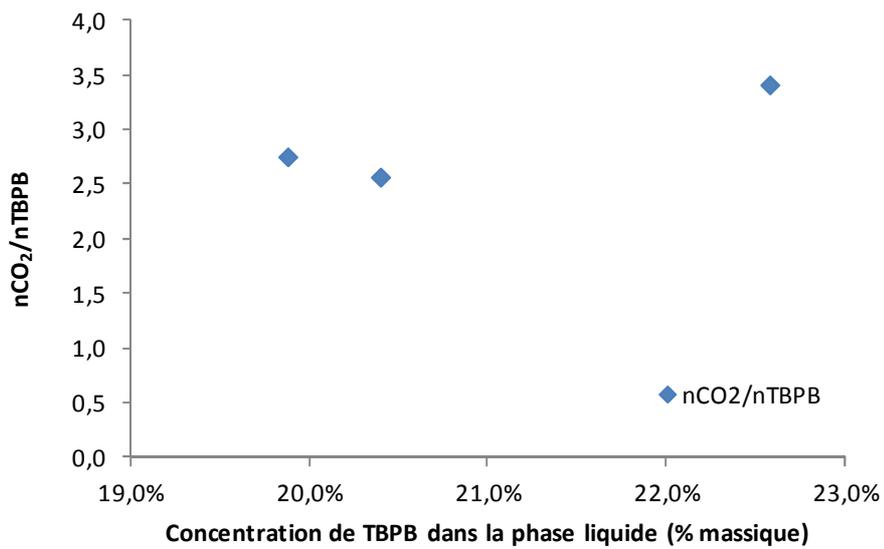


Figure 3.47 – Variation du rapport entre le nombre de moles de  $CO_2$  et le nombre de moles de TBPB en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la troisième expérience.

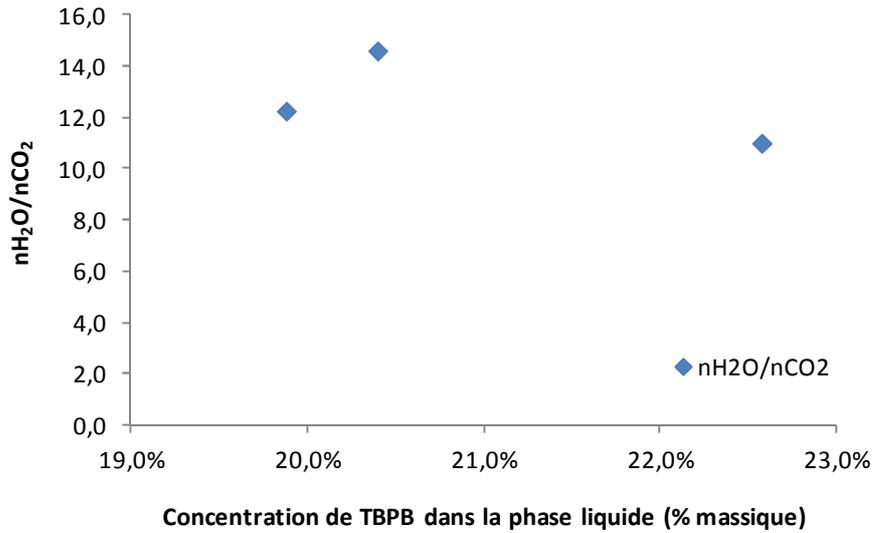


Figure 3.48 – Variation du nombre d’hydratation du CO<sub>2</sub> en fonction de la concentration de TBPB dans la phase liquide pour la troisième expérience.

Dans la figure 3.49, les résultats sont comparés avec les données des hydrates de CO<sub>2</sub> obtenues par Sloan (1998).

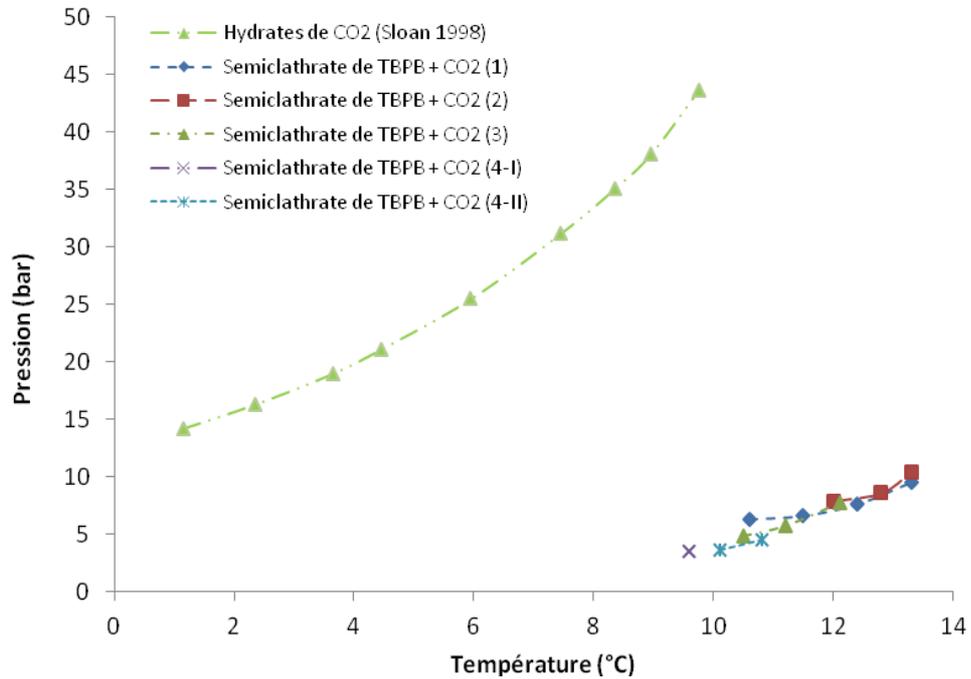


Figure 3.49 – Résultats des expériences réalisés avec TBPB et CO<sub>2</sub>

Quand on observe la figure 3.49, on note que les semiclathrates de CO<sub>2</sub> ont une température d’équilibre supérieure et une pression d’équilibre inférieure aux hydrates de CO<sub>2</sub>. Les

semiclathrates ont un comportement similaire et les différences trouvées entre leurs pentes doivent être dues aux différences de concentration initiale de sel dans la solution et de pression initiale. A 10 °C, la pression de formation des semiclathrates hydrates est douze fois plus petite que la pression de formation des clathrates hydrate. L'effet de la température sur la pression d'équilibre est aussi plus faible que dans l'hydrate de gaz.

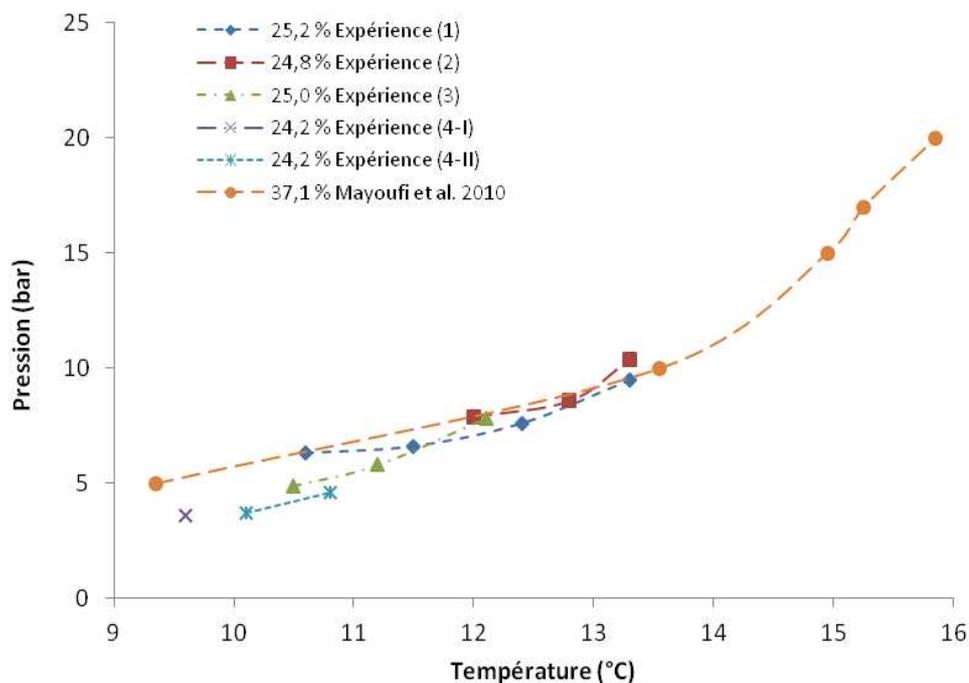


Figure 3.50 – Résultats des expériences réalisées avec du TBPB et du CO<sub>2</sub> avec des valeurs de la littérature.

La figure 3.50 compare les résultats obtenus avec la littérature pour les semiclathrates de TBPB et de CO<sub>2</sub>. Les résultats sont cohérents avec les données de Mayoufi *et al.* (2010) mais ils ne sont pas cohérents entre eux. Les expériences 1, 2 et 3 doivent être similaires, car elles sont à la même concentration initiale de TBPB. Mais la pente des courbes est différente, peut être à cause des conditions initiales de pression (tableau 3.21).

Le point de congruence des hydrates de TBPB est environ à 38 % (fraction massique) selon Dyadin et Udachin (1984). Donc les semiclathrates formés à partir d'une solution avec une concentration initiale proche de cette valeur seront les plus stables. Par contre, il n'est pas évident que les semiclathrates de Mayoufi *et al.* (2010) soient les plus stables par rapport aux autres semiclathrate vue que même si la concentration du sel en solution initialement est proche de la valeur du point de congruence, on voit que les différentes courbes se superposent.

### 3.5.6 Semiclathrates de TBACl et de CO<sub>2</sub>

Cinq expériences ont été réalisées avec du TBACl et du CO<sub>2</sub>. Leurs compositions initiales sont données dans le tableau 3.29. Les températures et les pressions ainsi que les quantités initiales de gaz sont présentées dans le tableau 3.30.

Tableau 3.29 – Compositions initiales de la phase liquide pour les expériences avec du TBACl.

Expérience	Masse totale (g)	TBACl (g)	TBACl (% massique)	Li (mg)	Li (ppm)
1	800,1	316,8	40,0	8,1	10,2
2	769,0	298,5	38,8	8,1	10,6
3	806,5	192,3	23,5	9,9	12,2
4	767,7	180,5	23,5	8,6	11,2
5	735,4	172,9	23,5	7,3	9,8

Tableau 3.30 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de gaz

Expérience	Pression (bar)	Température (°C)	Moles
1	21,0	15,5	0,89
2	16,0	15,6	0,69
3	21,1	15,3	0,87
4	20,1	15,3	0,98
5	21,1	15,5	0,98

La figure 3.51 montre les évolutions de la pression et de la température pour la première expérience réalisée avec du TBACl. Initialement, la température de fonctionnement a été mise à 16,4 °C. Mais comme la cristallisation n'a pas démarré, la température a été de nouveau baissée vers 15,5 °C, et une deuxième injection de gaz a été réalisée. La cristallisation a finalement commencé après 147 heures (6 jours) et elle a duré 110 heures (approximativement 5 jours). L'étape de dissociation a duré 48 heures (seulement deux jours) avant la dissociation complète du semiclathrate. La durée totale de l'expérience a été d'environ 13 jours.

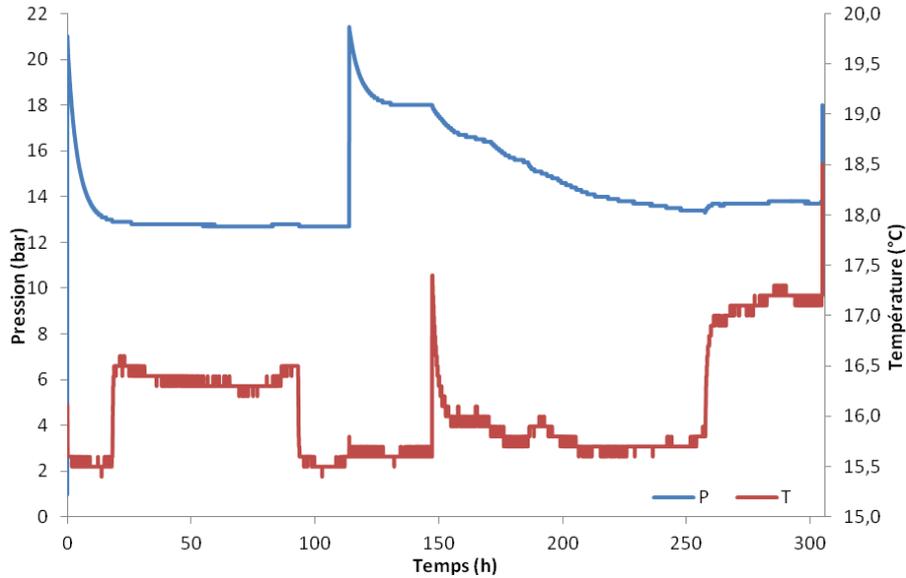


Figure 3.51 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

Dans la figure 3.52, on observe le début de l'expérience avec l'abaissement de la pression jusqu'à 18 bars puis la cristallisation démarre. On observe un pic de température (approximativement 1,8 °C). Ensuite, on observe une baisse de la pression due à une consommation du gaz, mais aussi en raison d'une diminution de la température car la consigne de température est fixée à 15,5 °C. La pression se stabilise vers 13,4 bars. La phase de dissociation commence ensuite avec des légères augmentations de la température et de la pression. Lors de cette phase, la pression augmente par dissociation du semiclathrate, à cause de l'augmentation de température. On observe une boucle (P, T) vers 17,5 °C que nous n'expliquons pas. La dissociation est terminée lorsque la pression retourne à 18 bars.

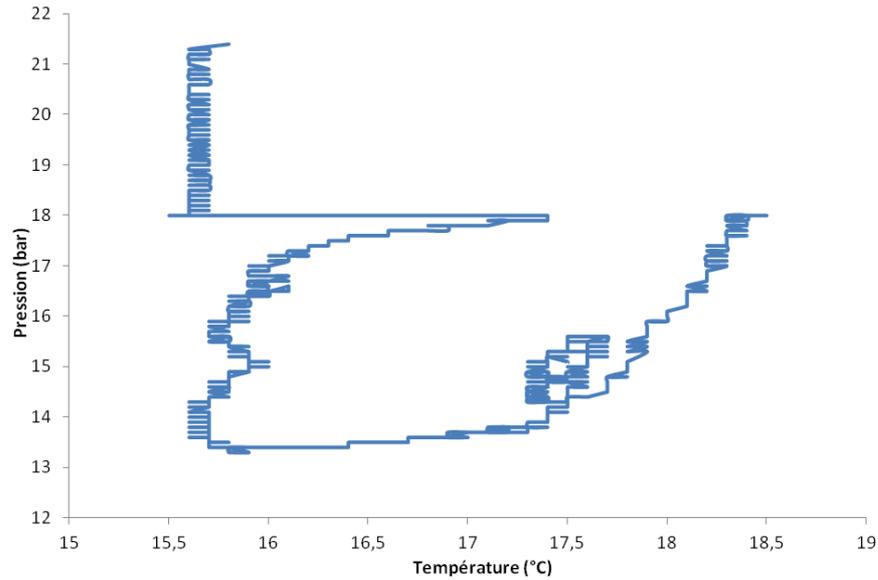


Figure 3.52 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 1 avec le semiclathrate de TBACl et CO<sub>2</sub>.

La figure 3.53 montre les évolutions de la pression et de la température dans le réacteur pour la deuxième expérience avec du TBACl et du CO<sub>2</sub>. Au début de l'expérience, on a la phase de dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide, puis une très longue attente avant d'observer la formation des premiers cristaux (502 heures, environ 21 jours). Au moment de la cristallisation, on observe une augmentation brusque de la température suivie par une diminution de la pression due à la consommation du gaz dans la formation du semiclathrate. La cristallisation dure approximativement 265 heures (environ 11 jours). Un échantillon a été pris à la fin de la phase de cristallisation, puis la température a été augmentée. La phase de dissociation commence à ce moment-là et dure jusqu'à ce que la température atteigne la valeur de 18,6 °C. Les variations conjointes de la température et de la pression après ce point-là montrent que le semiclathrate est complètement dissocié.

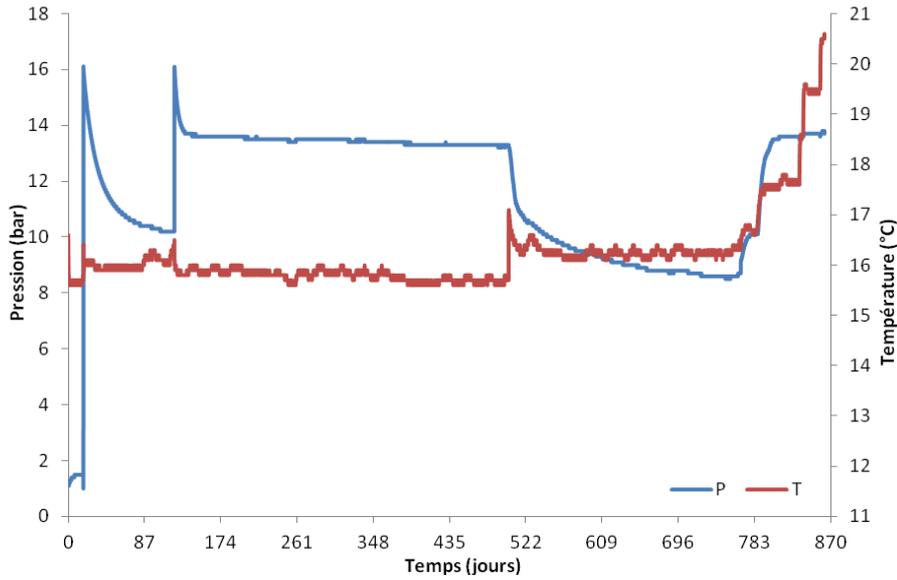


Figure 3.53 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 2 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

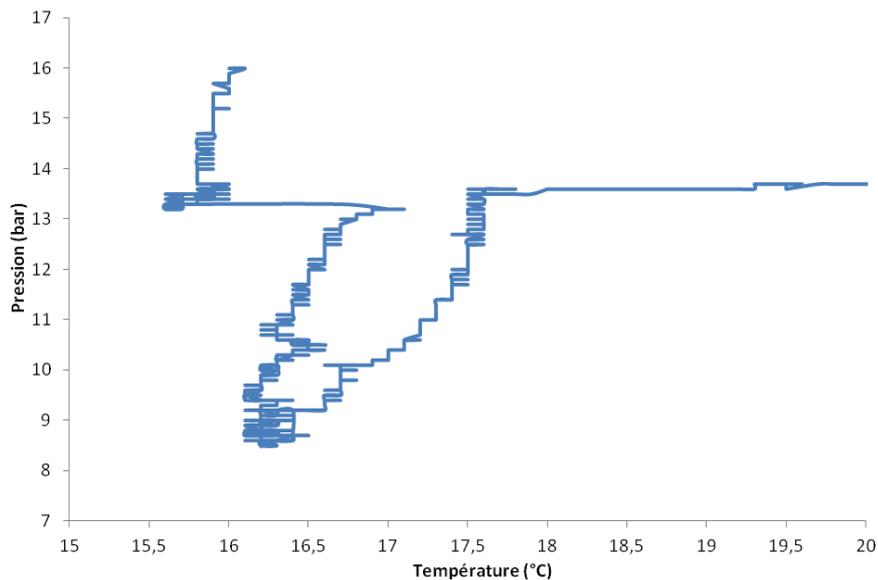


Figure 3.54 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

Dans la figure 3.54, la première étape observée est la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la solution jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur de 13,3 bars. A ce point-là, la cristallisation démarre avec un pic de température de 1,5 °C. Le gaz est consommé jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur approximative de 8,5 bars. Ensuite, la température a été augmentée de 1 °C. La phase de dissociation du semiclathrate commence à la pression de 8,5 bars et à la température de 16,2 °C. Cette étape continue jusqu'à la pression de 13,6 bars. On voit clairement qu'au-dessus de 17,5 °C, le semiclathrate n'est plus présent dans le réacteur.

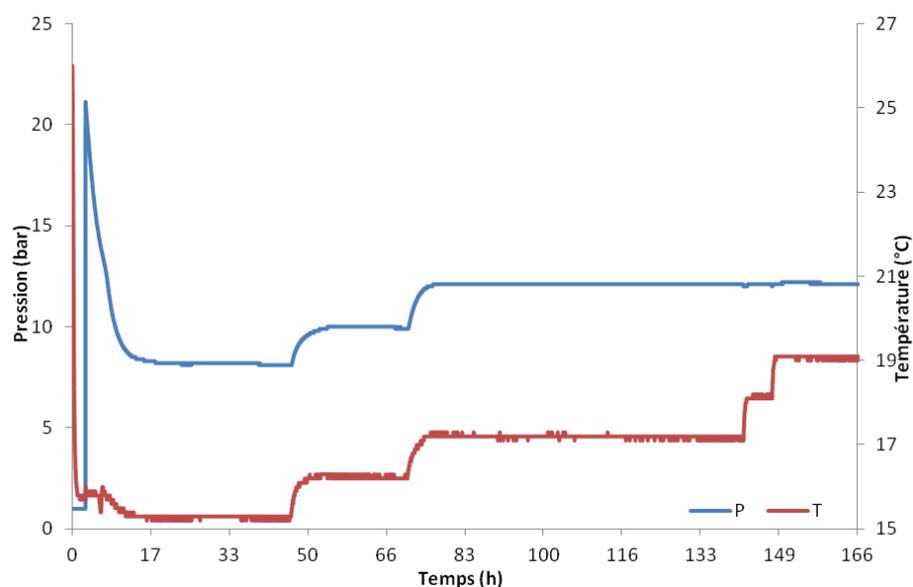


Figure 3.55 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.55 montre les évolutions de la pression et température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBACl et CO<sub>2</sub>. La phase de solubilisation a duré environ 6,6 heures jusqu'au démarrage de la cristallisation. La cristallisation a démarré avant la fin de la phase de solubilisation du gaz, et seulement après une seule injection de gaz dans le réacteur. La cristallisation a donc été très rapide et n'a duré que 40 heures, soit moins de deux jours. La phase de dissociation a commencé à t=46 heures après le début de l'expérience, et s'est achevée au bout de 76 heures. L'expérience est terminée vers t=166 heures, ce qui est approximativement une durée de 7 jours au total.

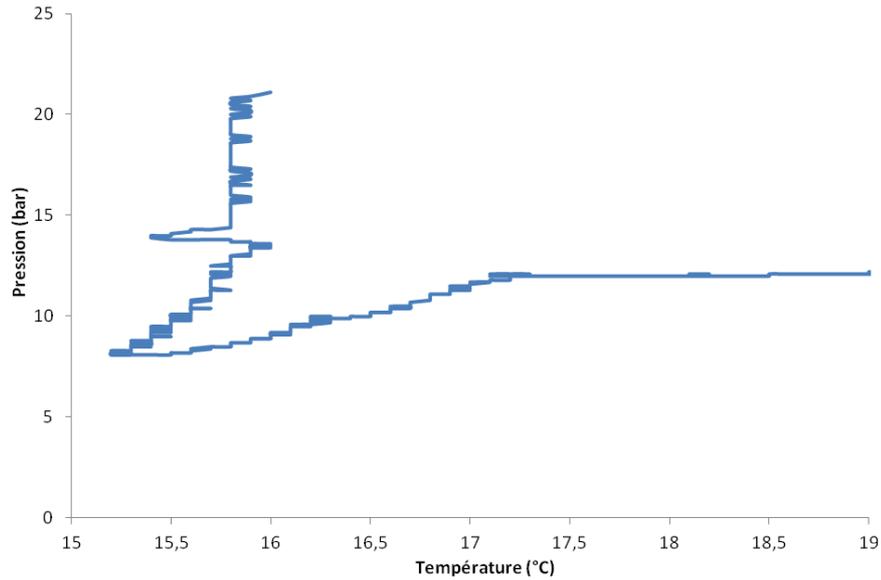


Figure 3.56 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 3 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.56 présente l'évolution de la pression en fonction de la température pour la troisième expérience réalisée avec du TBACl et du CO<sub>2</sub>. Au début, on observe la dissolution du gaz à température constante de 15,8 °C. Ensuite, la température a été baissée de façon à ce que la température dans le réacteur soit proche de 15 °C. A 15,4 °C et 14 bars, la cristallisation démarre avec une augmentation de 0,4 °C de la température. La pression et la température se stabilisent à 15,2 °C et à 8,1 bars. A partir de ce point-là, la phase de dissociation commence et la pression et la température augmentent légèrement jusqu'à la pression de 12 bars. Ensuite, les variations de la température ont un très faible effet sur la pression, ce qui indique que tous les semiclathrates ont été dissociés.

La figure 3.57 monte la quatrième expérience réalisée avec du TBACl et du CO<sub>2</sub>. Le gaz a été injecté une fois au début de l'expérience et la température a été mise à 15,3 °C. La cristallisation a démarré après 18 heures passées. Cela a duré environ 98 heures (4 jours) et la phase de dissociation a commencé à t=116 heures après le début de l'expérience. La phase de dissociation a été finie après seulement deux augmentations de la température. A la troisième élévation de la température, on observe que la variation correspondante de la pression est très faible, c'est-à-dire que le semiclathrate est complètement dissocié.

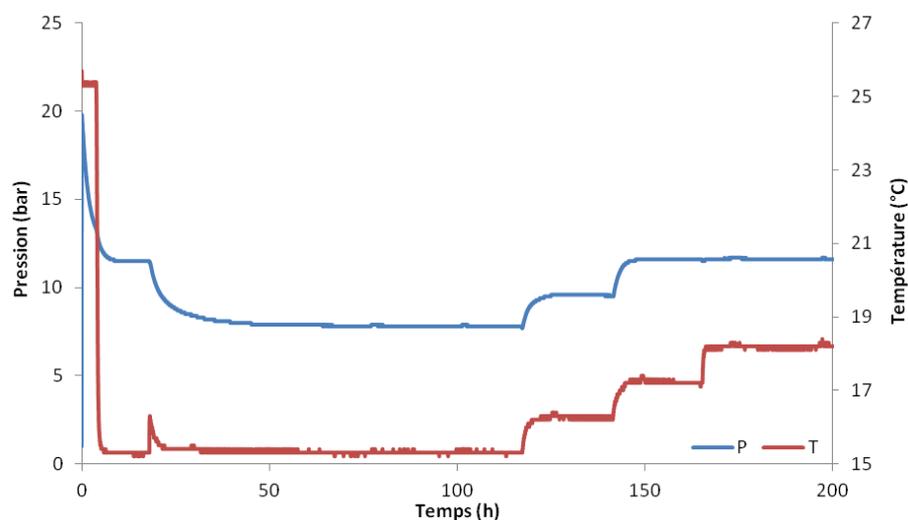


Figure 3.57 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience numéro 4 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

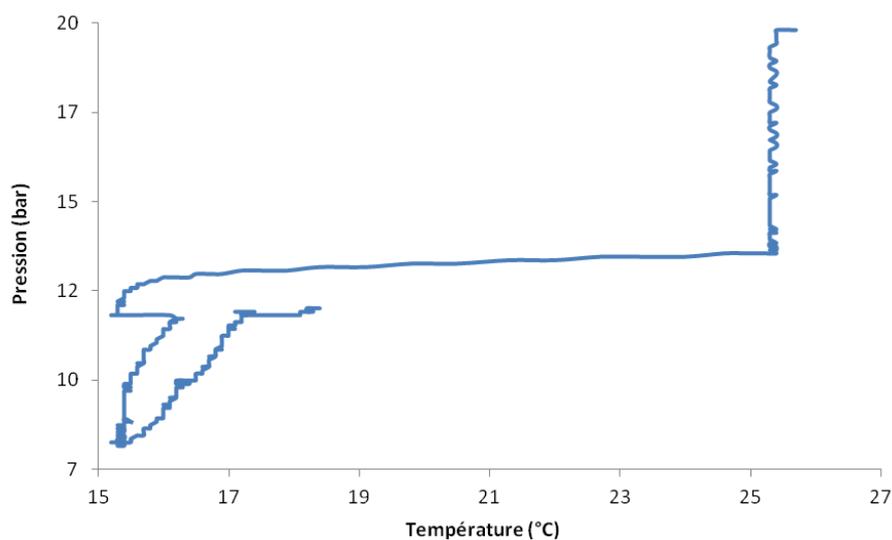


Figure 3.58 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.58 montre l'évolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 4 avec du TBACl. Initialement, le gaz est injecté dans le réacteur avec une pression de 20 bars. Le système refroidit ensuite jusqu'à 15,3 °C. Quand la pression atteint 11,5 bars, la cristallisation démarre et est suivie par un pic de température de 0,9 °C, et une baisse de la pression, jusqu'à stabilisation à 7,1 °C et 3,6 bars. A partir de ce point-là, la température est augmentée par incrément successif de 1 °C. Quand la pression atteint 17,2 bars, la phase de dissociation est finie.

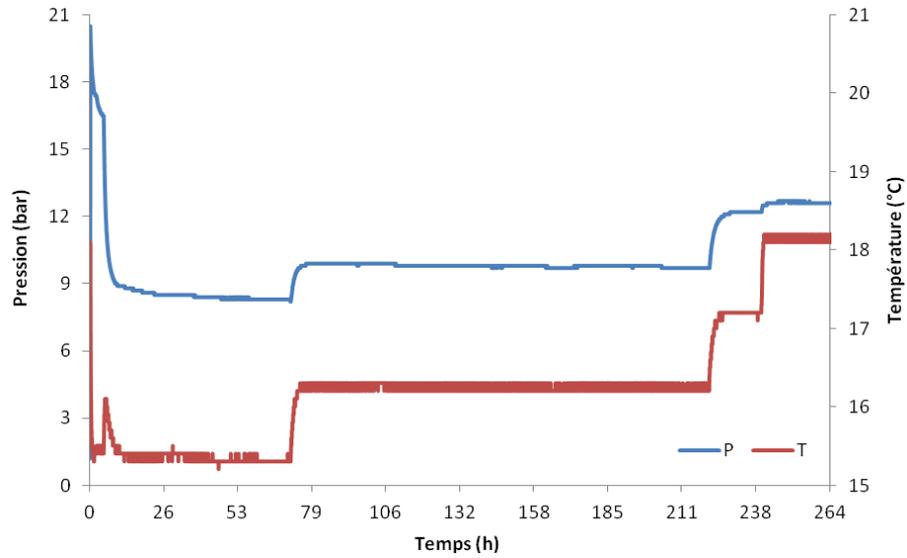


Figure 3.59 – Evolutions de la pression et de la température pour l'expérience 5 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

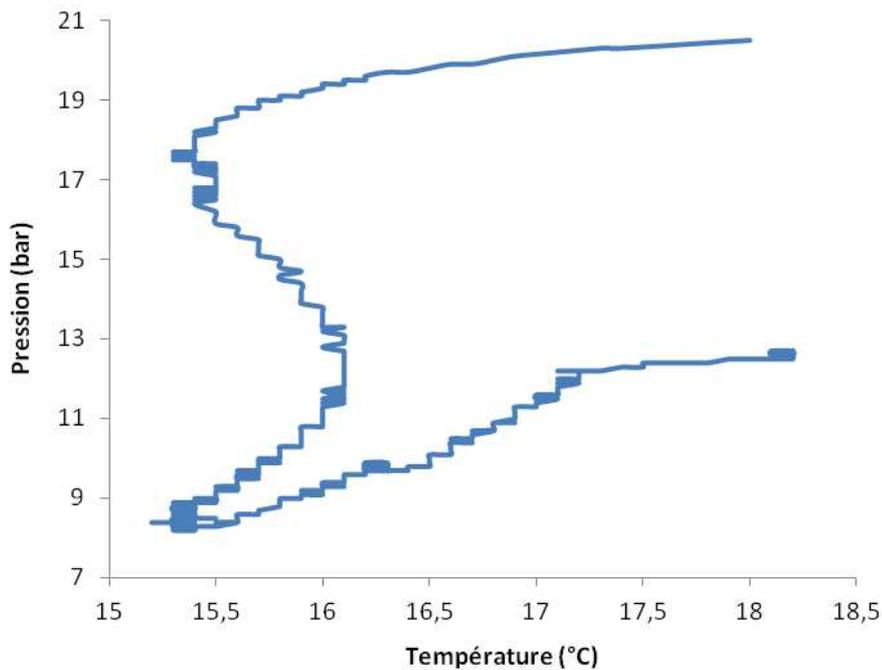


Figure 3.60 – Evolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 5 avec le semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.59 montre les évolutions de la pression et de la température dans le réacteur pour la cinquième expérience. Elle commence avec l'injection du gaz et le refroidissement du réacteur. La cristallisation a démarré vers 5 heures après le début de l'expérience. A partir de ce moment-là, la pression baisse avec une pente plus accentuée due à la consommation de gaz

avec la formation du semiclathrate. La pression se stabilise à environ 71,5 heures passées, et un premier échantillon est pris à cet instant. La température est augmentée d'un degré et on attend que la pression se stabilise de façon à prendre un nouvel échantillon. La phase de dissociation est finie à partir de 240 heures passées. L'expérience a duré 264 heures, soit 11 jours environ.

La figure 3.60 montre l'évolution de la pression en fonction de la température pour l'expérience 5 à partir de la deuxième injection de CO<sub>2</sub> dans le réacteur. Au début, le gaz se solubilise dans la solution en même temps que la température diminue dans le réacteur jusqu'à l'apparition de la cristallisation. La cristallisation démarre quand la température atteint 15,4 °C et la pression 16,4 bars. Dans cette expérience, le pic de température causé par la cristallisation est plus étalé.

Dans le tableau 3.31, nous récapitulons les résultats obtenus de la température, de la pression et de la concentration en lithium à chaque étage de dissociation, pour chaque expérience. La composition du semiclathrate a été déterminée de façon analogue aux expériences précédentes. Dans le tableau 3.32, les volumes de chaque phase à chaque étage d'équilibre sont récapitulés avec le facteur d'expansion volumique pour chaque expérience avec le TBACl.

Tableau 3.31 – Résultats des expériences de TBACl-CO<sub>2</sub>.

Expérience	IR	TBACl (% massique)	Température (°C)	Pression (bar)	[Li <sup>+</sup> ] <sup>Eq</sup> (ppm)
1	1,4064	41,7	17,2	13,8	13,9
	1,4064	41,7	17,4	14,4	13,2
2	1,4064	41,7	16,7	10,1	12,2
	1,4034	40,0	17,6	13,6	10,2
3	1,3642	17,8	15,3	8,10	16,6
	1,3702	21,2	16,2	9,90	14,9
4	1,3682	20,1	15,3	7,80	17,7
	1,3702	21,2	16,2	9,50	14,4
5	1,3662	19,0	15,3	8,30	16,5
	1,3702	21,2	16,2	9,70	14,7

La solubilité du CO<sub>2</sub> a été déterminée comme pour l'expérience réalisée avec du TBAB, section 3.2.2. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 3.33. Les quantités de sel et d'eau dans le semiclathrate sont obtenues par bilan de matière entre les valeurs initiales et les valeurs à l'équilibre dans la phase liquide et sont présentées dans le tableau 3.34.

Tableau 3.32 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre pour chaque expérience.

Expérience	TBACl (% massique)	$\alpha$	$V_L$ (m <sup>3</sup> )	$\varepsilon$	$V_H$ (m <sup>3</sup> )	$V_G$ (m <sup>3</sup> )
1	41,7	0,73	5,75x10 <sup>-4</sup>	0,994	2,09x10 <sup>-4</sup>	5,65x10 <sup>-4</sup>
	41,7	0,77	6,05x10 <sup>-4</sup>	0,994	1,78x10 <sup>-4</sup>	5,64x10 <sup>-4</sup>
2	41,7	0,65	4,87x10 <sup>-4</sup>	0,994	2,66x10 <sup>-4</sup>	5,95x10 <sup>-4</sup>
	40,0	0,77	5,78x10 <sup>-4</sup>	0,994	1,75x10 <sup>-4</sup>	5,95x10 <sup>-4</sup>
3	17,8	0,59	4,71x10 <sup>-4</sup>	0,983	3,20x10 <sup>-4</sup>	5,57x10 <sup>-4</sup>
	21,2	0,66	5,27x10 <sup>-4</sup>	0,985	2,66x10 <sup>-4</sup>	5,55x10 <sup>-4</sup>
4	20,1	0,63	5,01x10 <sup>-4</sup>	0,984	2,91x10 <sup>-4</sup>	5,56x10 <sup>-4</sup>
	21,2	0,78	6,18x10 <sup>-4</sup>	0,985	1,76x10 <sup>-4</sup>	5,54x10 <sup>-4</sup>
5	19,0	0,56	4,05x10 <sup>-4</sup>	0,984	3,17x10 <sup>-4</sup>	6,26x10 <sup>-4</sup>
	21,2	0,62	4,52x10 <sup>-4</sup>	0,985	2,70x10 <sup>-4</sup>	6,25x10 <sup>-4</sup>

Tableau 3.33 – Quantités de CO<sub>2</sub> dans chaque phase, et solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide pour chaque expérience.

Expérience	TBACl (% massique)	CO <sub>2,G</sub> (mol)	$x_{m,L}$ (mol/mol)	CO <sub>2,L</sub> (mol)	CO <sub>2,H</sub> (mol)
1	41,7	0,54	9,68x10 <sup>-3</sup>	0,18	0,36
	41,7	0,52	1,00x10 <sup>-2</sup>	0,20	0,32
2	41,7	0,42	7,38x10 <sup>-3</sup>	0,12	0,31
	40,0	0,33	9,44x10 <sup>-3</sup>	0,19	0,14
3	17,8	0,78	6,25x10 <sup>-3</sup>	0,14	0,64
	21,2	0,73	7,35x10 <sup>-3</sup>	0,17	0,56
4	20,1	0,68	6,04x10 <sup>-3</sup>	0,14	0,54
	21,2	0,64	7,07x10 <sup>-3</sup>	0,19	0,44
5	19,0	0,76	6,40x10 <sup>-3</sup>	0,12	0,64
	21,2	0,72	7,21x10 <sup>-3</sup>	0,14	0,57

Tableau 3.34 – Quantités d'eau et de TBACl dans les phases liquide et hydrate pour chaque expérience.

Expérience	TBACl (% massique)	H <sub>2</sub> O <sub>L</sub> (mol)	TBACl <sub>L</sub> (mol)	H <sub>2</sub> O <sub>H</sub> (mol)	TBACl <sub>H</sub> (mol)
1	41,7	19,0	0,88	7,84	0,26
	41,7	20,0	0,93	6,83	0,21
2	41,7	16,1	0,75	10,0	0,33
	40,0	19,6	0,85	6,47	0,23
3	17,8	21,7	0,31	12,6	0,38
	21,2	23,2	0,41	11,0	0,28
4	20,1	22,4	0,37	11,8	0,32
	21,2	27,3	0,48	6,93	0,21
5	19,0	18,4	0,28	12,9	0,34
	21,2	20,0	0,35	11,2	0,27

Avec la connaissance de la composition de l'hydrate, on peut déterminer le nombre d'hydratation du semiclathrate et aussi le rapport entre l'eau et le gaz de façon à avoir une idée de la structure du semiclathrate pour chaque expérience (tableau 3.35 à 3.39). Les structures du semiclathrate pour chaque expérience sont ainsi :



Tableau 3.35 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 1 du semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

TBACl (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
41,7	1,36	30,0	22,0
41,7	1,51	31,9	21,1
Valeur Moyenne	-	31,0	-

Tableau 3.36 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 2 du semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

TBACl (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
41,7	0,93	30,4	32,7
40,0	0,63	28,5	45,4
Valeur Moyenne	-	29,5	-

Tableau 3.37 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 3 du semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

TBACl (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
17,8	1,70	33,3	19,6
21,2	2,04	39,9	19,5
Valeur Moyenne	-	36,6	-

Tableau 3.38 – Quantités relatives de plusieurs composants dans la phase hydrate pour l'expérience 4 du semiclathrate de TBACl et CO<sub>2</sub>.

TBACl (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
20,1	1,71	37,3	21,8
21,2	2,16	33,9	15,7
Valeur Moyenne	-	35,6	-

Tableau 3.39 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 5 du semiclathrate de TBACl et de CO<sub>2</sub>.

TBACl (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nTBACl	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
19,0	1,86	37,5	20,1
21,2	2,10	41,2	19,7
Valeur Moyenne	-	39,3	-

Pour calculer le volume du semiclathrate, il été nécessaire de trouver la valeur de la masse volumique correspondant au semiclathrate formée. La valeur initiale de la masse volumique correspond à l'hydrate de TBACl avec un nombre d'hydratation de 32,1 (McMullan & Jeffrey 1959). Par contre, seulement les deux premières expériences ont un nombre d'hydratation proche de cette valeur. Les trois autres nombres d'hydratation obtenus ont un décalage

significatif par rapport à la valeur de 32,1. Cela veut aussi dire que les valeurs relatives à la quantité de CO<sub>2</sub> dans ces semiclathrates ont également un décalage par rapport à leurs valeurs réelles parce que la valeur masse volumique influence la quantité de CO<sub>2</sub> déterminée dans la phase hydrate.

Dans la figure 3.61, les résultats obtenus pour les semiclathrates sont comparés avec les données des hydrates de CO<sub>2</sub> obtenues par Sloan (1998).

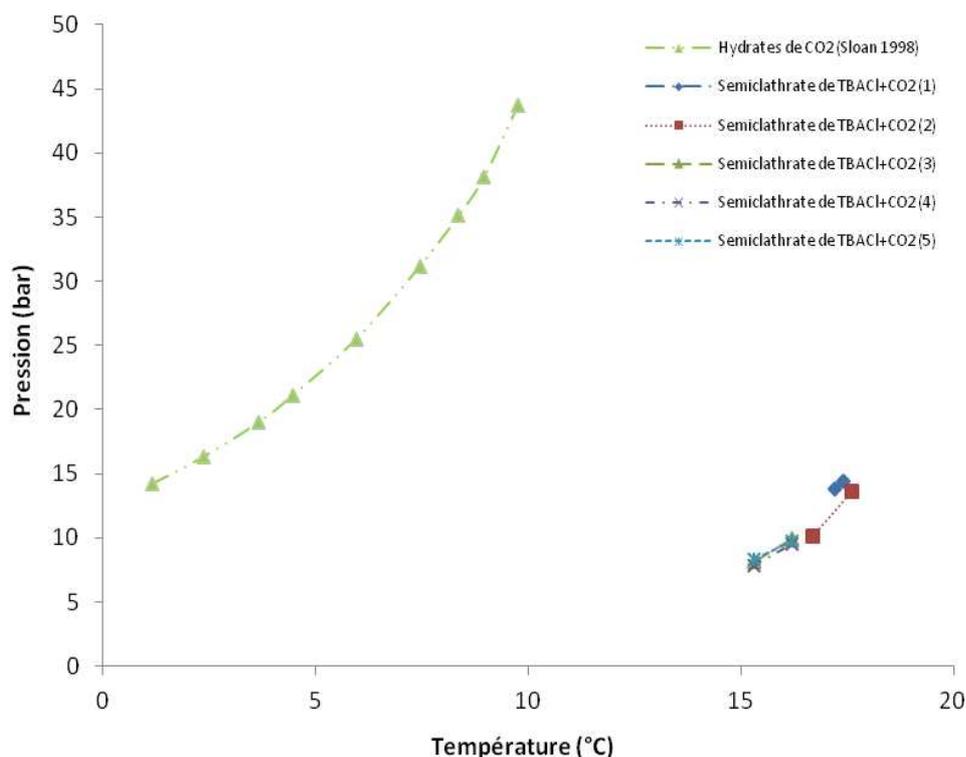


Figure 3.61 – Résultats des expériences réalisés avec du TBACl et du CO<sub>2</sub>

Quand on observe la figure 3.61, on note que les semiclathrates de CO<sub>2</sub> et de TBACl ont une température d'équilibre bien supérieure et une pression d'équilibre bien inférieure aux clathrates hydrates de CO<sub>2</sub>. Les semiclathrates ont un comportement similaire et ils ont une pente similaire. La différence entre les pressions d'équilibre des hydrates purs de CO<sub>2</sub> et les semiclathrates de TBACl est au moins d'un facteur cinq si on compare la pression d'équilibre à 15,3 °C pour les semiclathrates et la pression des hydrates de CO<sub>2</sub> à 10 °C. L'effet de la température dans la pression d'équilibre des semiclathrates est toujours plus faible que pour les clathrates hydrates de CO<sub>2</sub>.

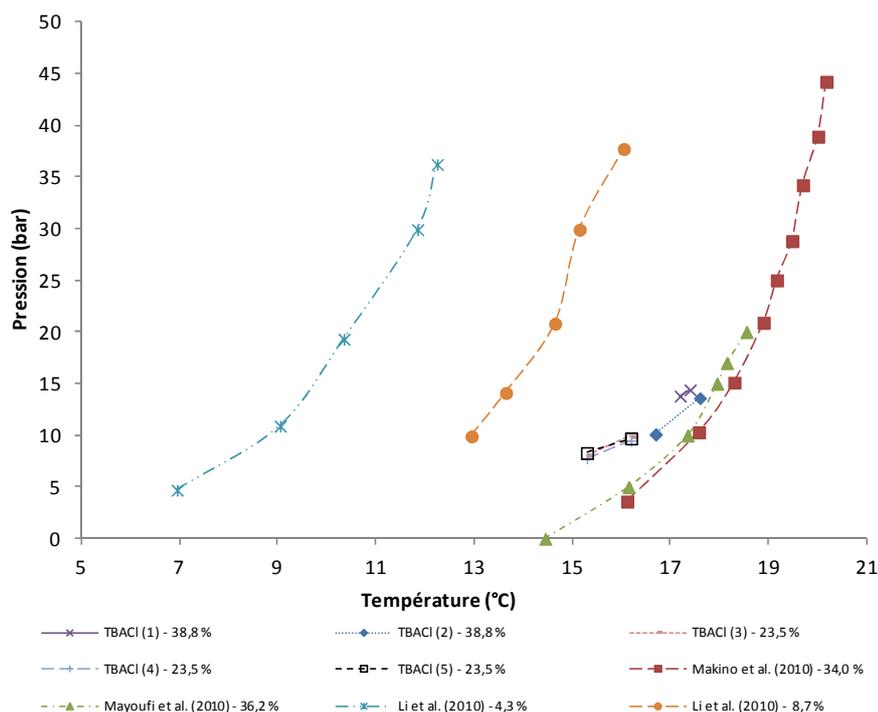


Figure 3.62 – Comparaison entre les résultats obtenus pour les semiclathrates de TBACl et de CO<sub>2</sub> et la littérature. Les valeurs correspondent à la concentration initiale en sel dans la solution en fraction massique.

La figure 3.62 montre la comparaison entre les données obtenues et celles de la littérature pour le semiclathrate de TBACl et CO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus ont une pente plus faible que les semiclathrates trouvés dans la littérature. Les hydrates formés par Makino *et al.* (2010) sont les plus stables suivies par les hydrates de Mayoufi *et al.* (2010). Rappelons que les hydrates de TBACl pur ont deux points de congruence : un pour une fraction massique de 32,3 % et l'autre pour une valeur de 39,1 % (Aladko *et al.* 2002). Les expériences dont les teneurs en TBACl sont réalisées au plus proche des points de congruence sont les plus stables.

### 3.5.7 Semiclathrates de TBAF et CO<sub>2</sub>

Trois expériences ont été réalisées avec du TBAF et du CO<sub>2</sub>. Leurs compositions initiales sont présentées dans le tableau 3.40. Les températures, les pressions et les quantités initiales du gaz sont données dans le tableau 3.41.

Tableau 3.40 – Compositions initiales de la phase liquide pour les expériences avec du TBAF.

Expérience	Masse totale (g)	TBAF (g)	TBAF (% massique)	Li (g)	Li (ppm)
1	800,4	159,9	20,0	8,1	9,66
2	804,9	197,7	20,3	7,9	8,84
3	805,0	197,7	24,6	7,9	9,39

Tableau 3.41 – Conditions opératoires température, pression et quantité initiale de CO<sub>2</sub>.

Expérience	Pression (bar)	Température (°C)	Moles
1	21,0	23,0	0,89
2	14,9	23,0	0,54
3	10,8	24,0	0,44

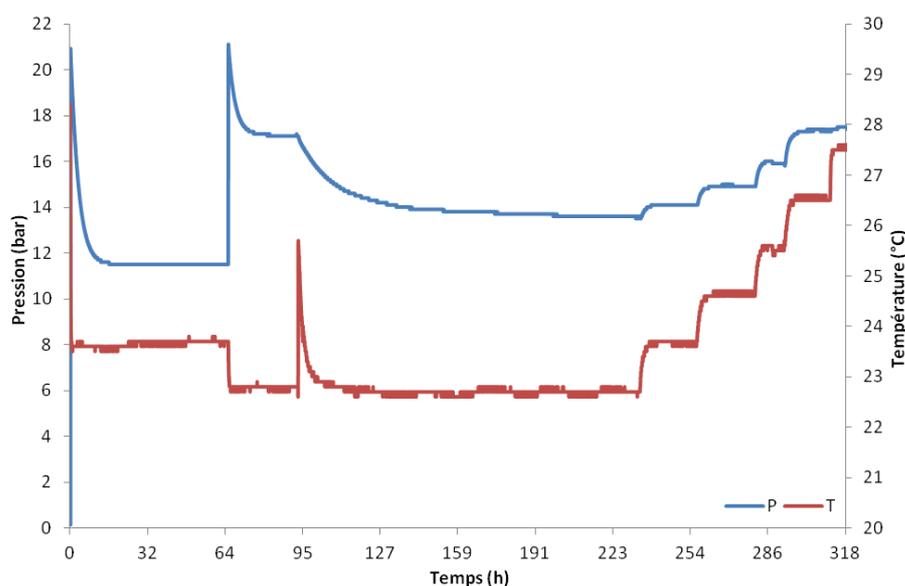


Figure 3.63 – Evolutions de la pression et de la température pour la première expérience avec le semicathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.63 montre les évolutions de la pression et de la température pour la première expérience réalisée avec du TBAF. Elle a commencé avec l'injection de CO<sub>2</sub> jusqu'à la pression désirée (21 bar). La température a été mise à 24 °C. Après une attente de 64,8 heures pour la solubilisation du gaz et la stabilisation de la pression et de la température, la cristallisation n'avait toujours pas démarrée. La température a donc été baissée vers 23,0 °C et une deuxième injection de gaz a été faite. La cristallisation a alors bien commencé, mais après une longue attente de 30,3 heures (soit 95,1 heures depuis le début de l'expérience). La phase de cristallisation a duré environ 138 heures, soit presque 6 jours. La phase de dissociation a été

plus rapide avec une durée approximative de 65 heures. L'expérience a été terminée après la constatation que la pression avait une réponse faible aux augmentations de la température et que la concentration de sel dans la phase liquide était constante.

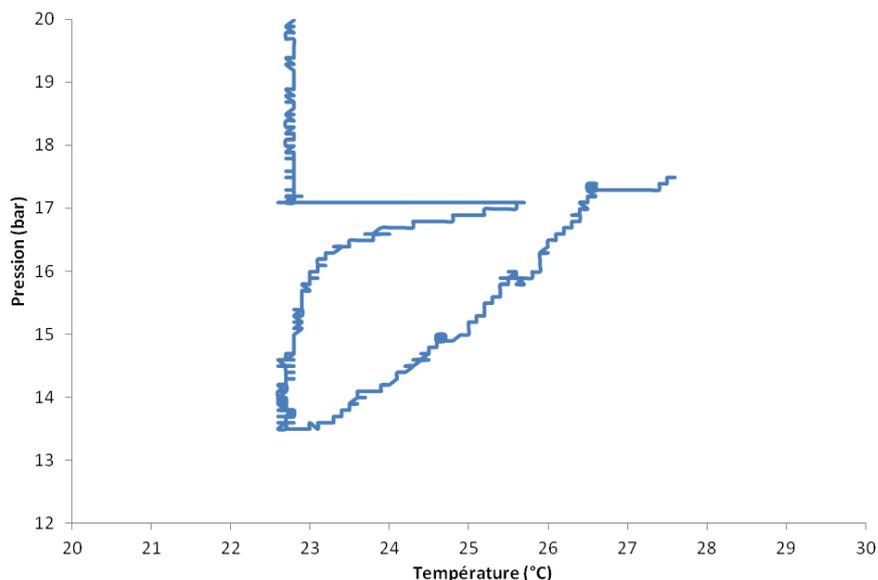


Figure 3.64 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la première expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.64 montre l'évolution de la pression en fonction de la température pour la première expérience faite avec du TBAF et du CO<sub>2</sub>. Au début, on observe la dissolution du gaz jusqu'à la cristallisation qui démarre quand la pression atteint la valeur de 17,1 bars. Le pic de cristallisation a une amplitude de 3,1 °C. Ensuite, la température et la pression diminuent jusqu'à 22,6 bars et 13,5 °C. A partir de ce moment-là, la phase de dissociation commence avec des augmentations légères et continues de la température qui provoquent des augmentations de la pression en raison de la dissociation de l'hydrate. La dissociation se termine à 26,5 °C et à 17,3 bars.

La figure 3.65 montre les évolutions de la pression et de la température pour la deuxième expérience avec le TBAF et le CO<sub>2</sub>. Le gaz a été injecté deux fois et la température a été baissée deux fois jusqu'à 23,3 °C avant la cristallisation. La cristallisation s'observe après 224 heures (environ 9 jours). La phase de cristallisation a duré 107 heures. La phase de dissociation a commencé vers 331 heures et elle a duré 74 heures. L'expérience se termine après 430 heures, soit presque 18 jours.

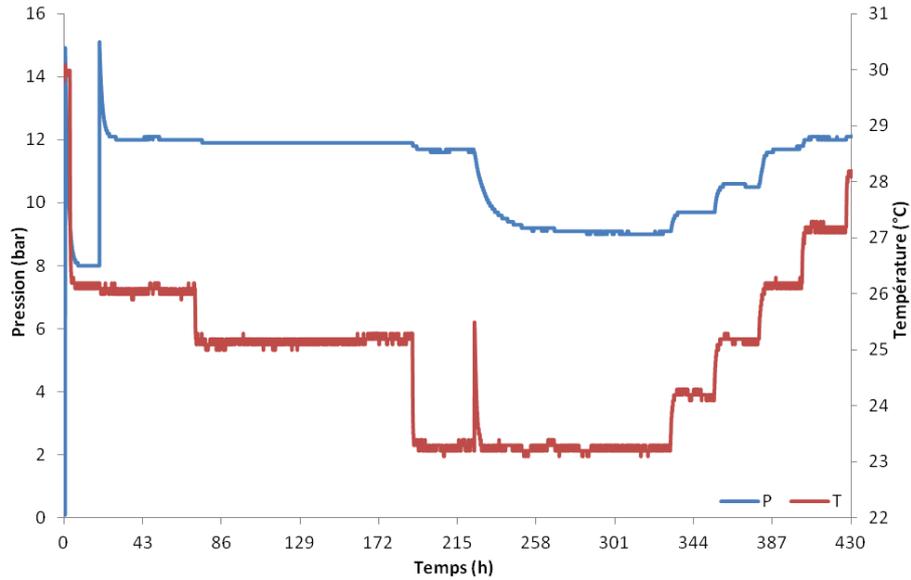


Figure 3.65 – Evolutions de la pression et de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

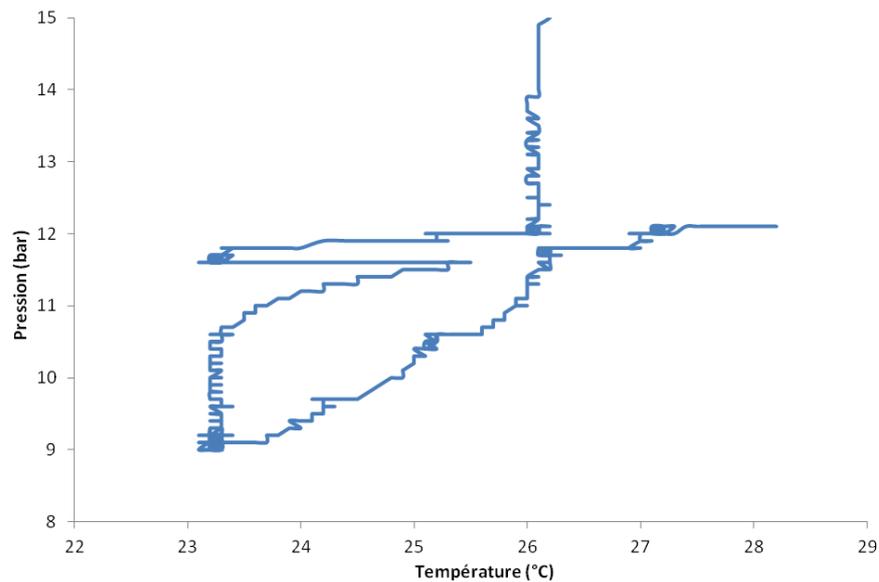


Figure 3.66 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.66 présente l'évolution de la pression en fonction de la température pour la deuxième expérience réalisée avec du TBAF. Les données montrées commencent avec la deuxième injection de gaz dans le réacteur. Au début, le gaz se dissout dans la phase liquide à une température entre 26,0 et 26,1 °C. Quand la pression arrive à 12 bars, la température a été baissée de 3 °C (avec deux étapes de 1°C, puis de 2 °C) de façon à provoquer la cristallisation. La cristallisation a démarré à 23,2 °C et 11,6 bars avec un pic de température d'une amplitude

de 2,3 °C. Ensuite, la pression diminue jusqu'à 9 bars. A partir de ce moment-là, la dissociation du semiclathrate commence avec l'augmentation de la température. Le semiclathrate est complètement dissocié quand la pression revient à 11,8 bars et la température est alors de 26,1°C.

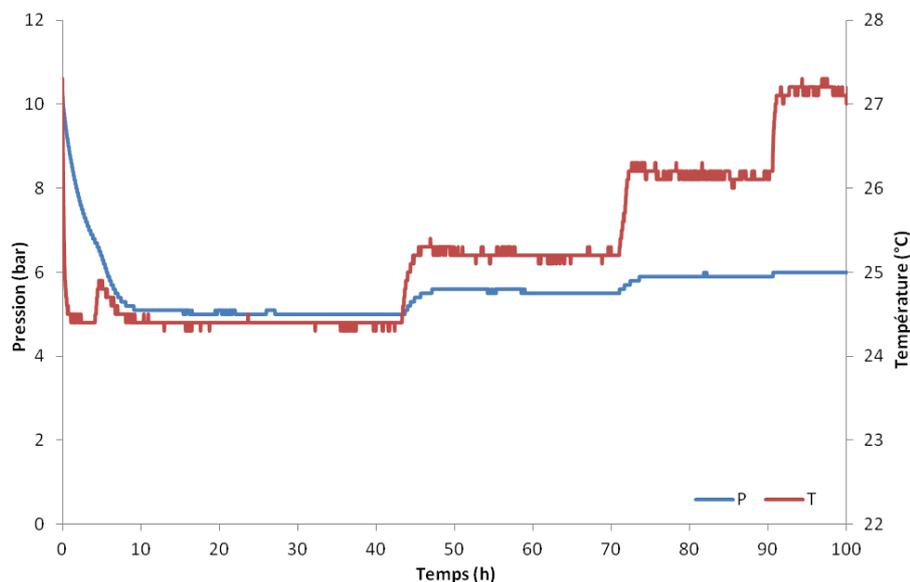


Figure 3.67 – Evolutions de la pression et de la température pour la deuxième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

La figure 3.67 montre les évolutions de la pression et de la température en fonction du temps pour la troisième expérience réalisée avec du TBAF et du CO<sub>2</sub>. L'expérience a commencé avec l'injection du gaz jusqu'à 10,8 bars et en fixant la température à 24,5 °C. La cristallisation a démarré rapidement après 4,2 heures à partir du début de l'expérience, pour durer 39,2 heures. A partir de ce point-là, la phase de dissociation débute, et se termine en seulement deux augmentations de température de 1 °C. La faible quantité de cristaux s'explique par la faible valeur de la pression initiale (10,8 bars). L'expérience a duré 100 heures, soit environ 4 jours, ce qui constitue l'expérience la plus courte de toutes nos expériences.

La figure 3.68 présente l'évolution de la pression en fonction de la température pour la troisième et dernière expérience réalisée avec du TBAF. Au début, la phase de dissolution du gaz commence avec le passage du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide et l'abaissement de la température du réacteur. Cette phase se termine avec la cristallisation du semiclathrate à 24,4 °C et à 6,7 bars. L'exothermie est faible car le pic d'apparition des premiers cristaux n'est que de 0,5 °C. La cristallisation se termine rapidement lorsque la pression atteint la valeur de 5 bars. Une conclusion possible est que la faible valeur de la pression initiale n'a pas permis d'établir des forces motrices importantes pour les processus de cristallisation, ce qui a conduit à des vitesses faibles et un faible pic de température.

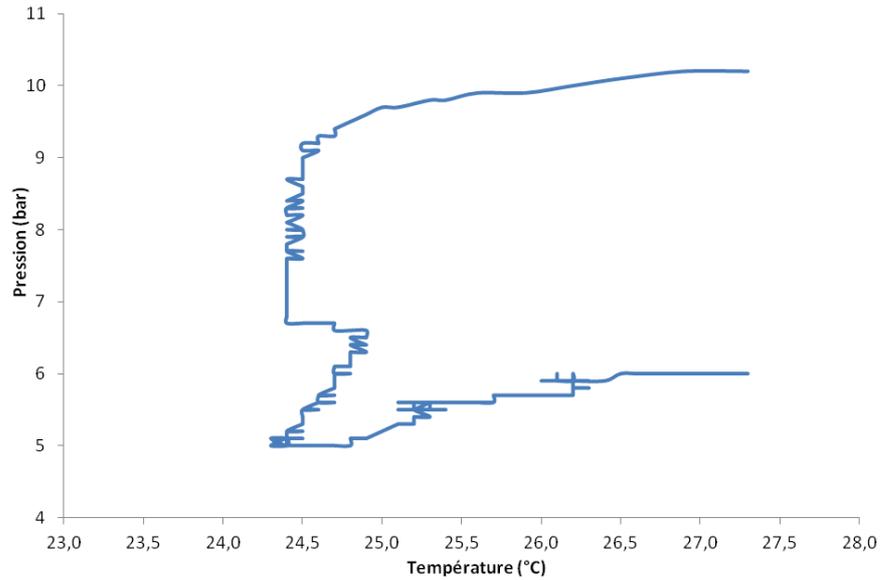


Figure 3.68 – Evolution de la pression en fonction de la température pour la troisième expérience avec le semiclathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

Dans le tableau 3.42, les résultats obtenus sont présentés : les températures, les pressions et les concentrations de lithium à chaque étage de dissociation pour chaque expérience sont reportées. La composition du semiclathrate a été déterminée de façon similaire aux expériences comme dans la section 3.4.2. En raison du blocage du tube d'échantillonnage provoqué par la cristallisation des hydrates à l'intérieur du tube, aucun échantillon de la phase liquide n'a été récupéré pour la deuxième expérience, et aussi pour le deuxième point d'équilibre de la troisième expérience.

Tableau 3.42 – Résultats des expériences de TBAF-CO<sub>2</sub>.

Expérience	IR	TBAF (% massique)	Température (°C)	Pression (bar)	[Li <sup>+</sup> ] <sup>Eq</sup> (ppm)
1	1,3562	13,6	22,7	13,6	15,5
	1,3572	14,2	23,7	14,1	15,1
	1,3592	15,3	24,6	14,9	12,5
2	-	-	23,2	9,10	-
	-	-	24,2	9,70	-
	-	-	25,2	10,5	-
	-	-	26,2	11,8	-
3	1,3551	13,0	24,4	5,00	5,46
	-	-	25,2	5,50	-

Dans le tableau 3.43, les volumes de chaque phase à chaque étage d'équilibre sont montrés avec le facteur d'expansion volumique pour la troisième expérience réalisé avec TBAF. La valeur en lithium obtenue pour la troisième expérience est inférieure à la valeur initiale, ce qui constitue une impossibilité physique qui ne peut s'expliquer que par une erreur expérimentale ou un problème d'analyse. Il n'a donc pas été possible de déterminer la composition du semiclathrate correspondant.

Tableau 3.43 – Volumes des différentes phases à chaque étage d'équilibre pour la première expérience avec le TBAF.

TBAF (% massique)	$\alpha$	$V_L$ (m <sup>3</sup> )	$\epsilon$	$V_H$ (m <sup>3</sup> )	$V_G$ (m <sup>3</sup> )
13,6	0,67	5,47x10 <sup>-4</sup>	0,930	2,53x10 <sup>-4</sup>	5,48x10 <sup>-4</sup>
14,2	0,69	5,63x10 <sup>-4</sup>	0,929	2,38x10 <sup>-4</sup>	5,47x10 <sup>-4</sup>
15,3	0,83	6,80x10 <sup>-4</sup>	0,928	1,29x10 <sup>-4</sup>	5,39x10 <sup>-4</sup>

La solubilité du CO<sub>2</sub> a été déterminée comme pour les expériences précédentes. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 3.44.

Tableau 3.44 – Quantités de CO<sub>2</sub> dans chaque phase, et solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide pour la première expérience avec le TBAF.

TBAF (% massique)	CO <sub>2,G</sub> (mol)	$x_{m,L}$ (mol/mol)	CO <sub>2,L</sub> (mol)	CO <sub>2,H</sub> (mol)
13,6	0,56	4,60x10 <sup>-3</sup>	0,12	0,44
14,2	0,55	4,63x10 <sup>-3</sup>	0,12	0,42
15,3	0,53	4,76x10 <sup>-3</sup>	0,15	0,38

Tableau 3.45 – Quantités d'eau et de TBAF dans les phases liquide et hydrate pour la première expérience avec le TBAF.

TBAF (% massique)	H <sub>2</sub> O <sub>L</sub> (mol)	TBAF <sub>L</sub> (mol)	H <sub>2</sub> O <sub>H</sub> (mol)	TBAF <sub>H</sub> (mol)
13,6	25,8	0,28	10,0	0,31
14,2	26,3	0,30	9,49	0,29
15,3	31,4	0,39	4,47	0,20

Les quantités de sel et d'eau dans le semiclathrate sont obtenues par bilan de matière entre les valeurs initiales et les valeurs à l'équilibre dans la phase liquide. Elles sont présentées dans le tableau 3.45.

En connaissant la composition de l'hydrate, on peut déterminer le nombre d'hydratation du semiclathrate et aussi le rapport entre l'eau et le gaz de façon à avoir une idée de la structure du semiclathrate pour cette expérience (tableau 3.46). Ainsi la structure du semiclathrate pour chaque expérience est :



Tableau 3.46 – Quantités relatives des composants dans la phase hydrate pour l'expérience 1 du semiclathrate de TBAF et de CO<sub>2</sub>.

TBAF (% massique)	nCO <sub>2</sub> /nTBAF	nH <sub>2</sub> O/nTBAF	nH <sub>2</sub> O/nCO <sub>2</sub>
13,6	1,40	31,9	22,8
14,2	1,44	32,3	22,4
15,3	1,89	22,0	11,7
Valeur Moyenne	-	28,7	-

Pour calculer le volume du semiclathrate, il été nécessaire de trouver la valeur de la masse volumique correspondant au semiclathrate formé. La valeur utilisée est de 1057 kg/m<sup>3</sup> pour un nombre d'hydratation de 28,6 qui a été déterminé par Dyadin *et al.* (1976). Les trois figures suivantes (3.69, 3.70 et 3.71) sont les représentations visuelles des données du tableau 3.46 qui correspondent à la première expérience avec du TBAF.

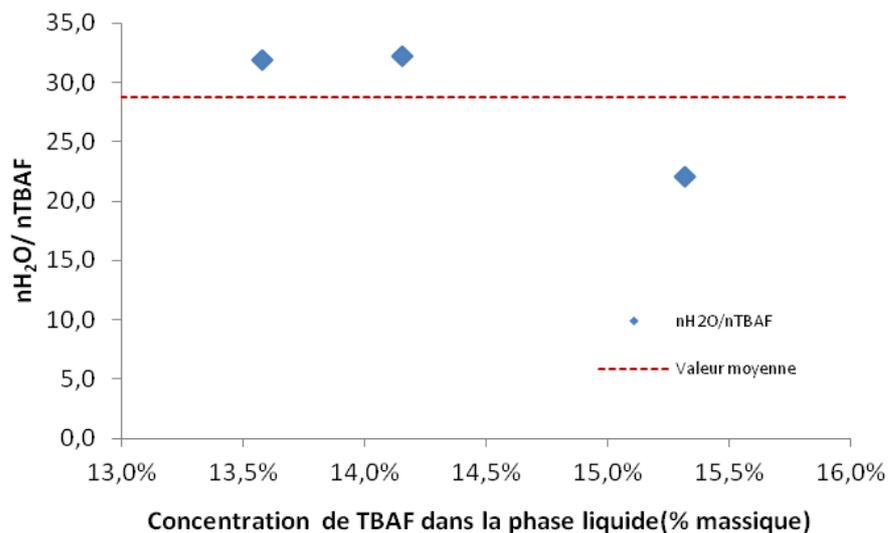


Figure 3.69 – Variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration en TBAF.

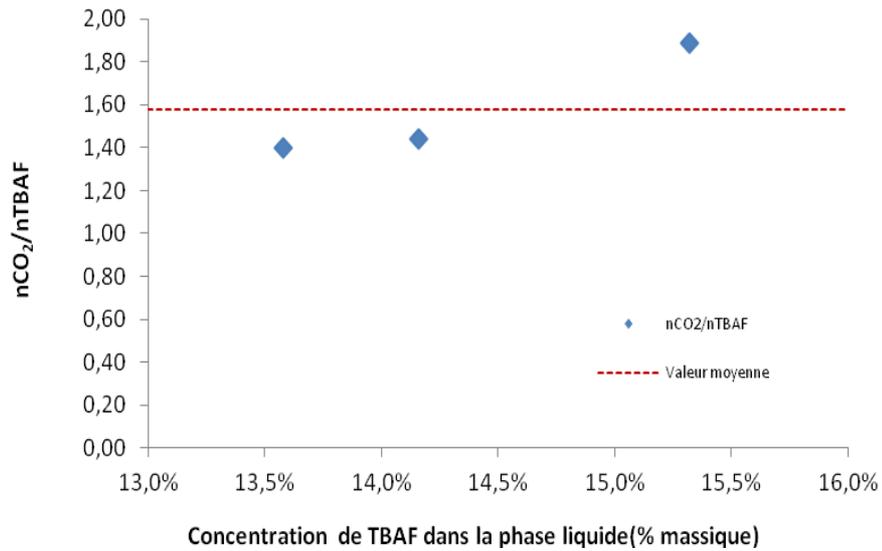


Figure 3.70 – Variation du rapport entre le nombre de moles de  $CO_2$  et le nombre de moles de TBAF en fonction de la concentration de TBAF.

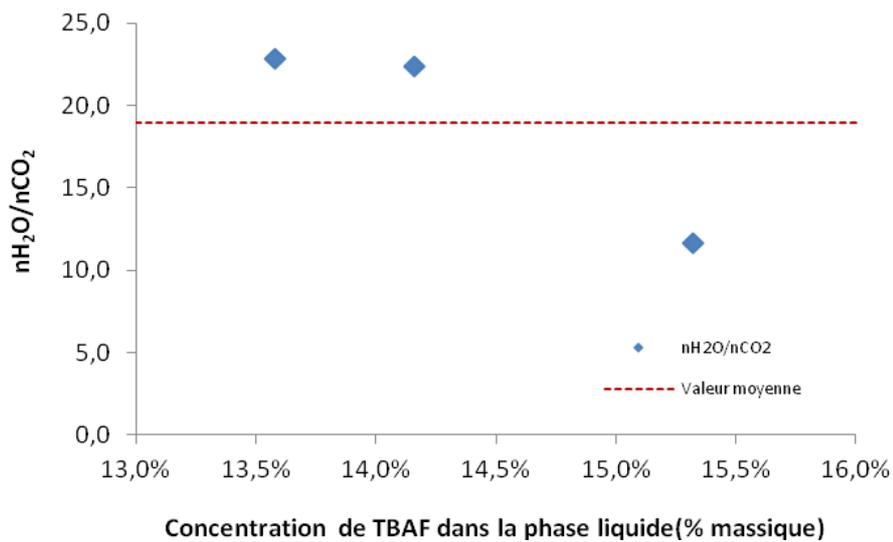


Figure 3.71 – Variation du nombre d'hydratation du  $CO_2$  en fonction de la concentration de TBAF.

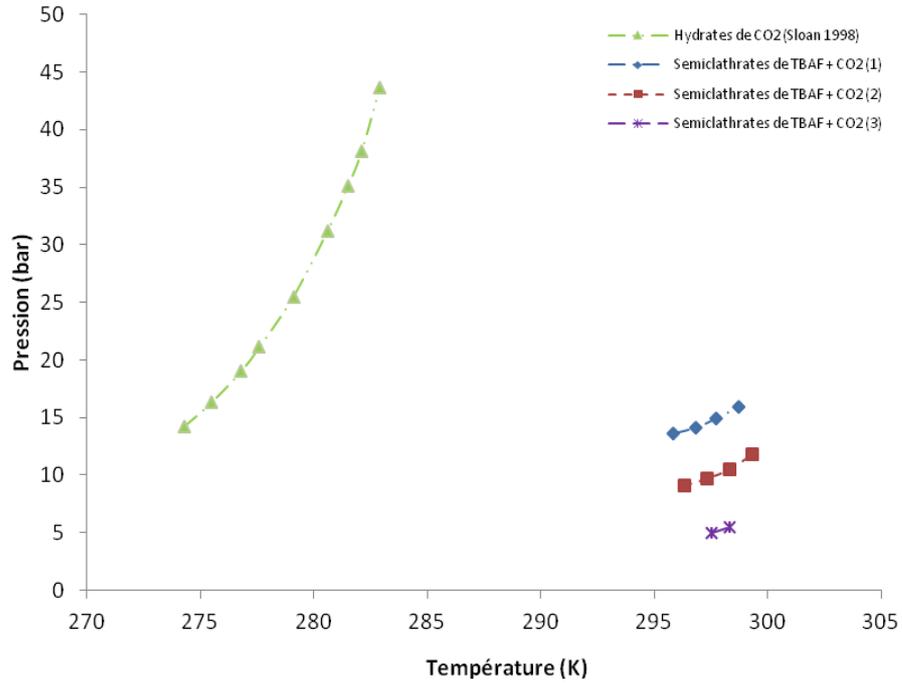


Figure 3.72 – Résultats des expériences réalisées avec le TBAF et le CO<sub>2</sub>

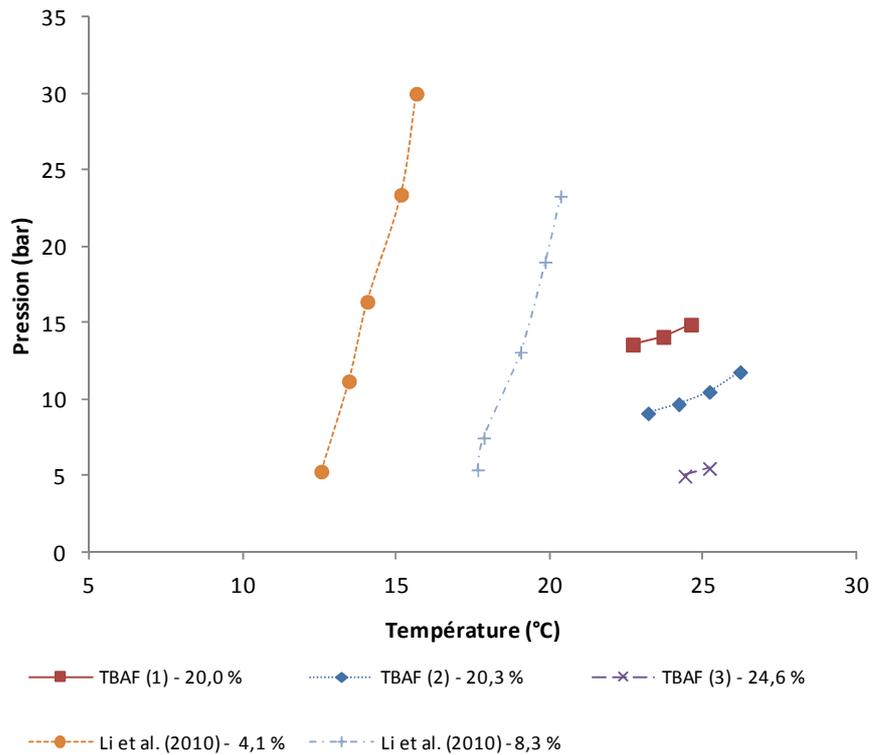


Figure 3.73 – Comparaison entre les résultats obtenus pour les semiclathrates de TBAF et de CO<sub>2</sub> et la littérature. Les valeurs correspondent à la concentration initiale en sel dans la solution en fraction massique.

La figure 3.72 présente les résultats obtenus pour les expériences réalisées avec le TBAF et le CO<sub>2</sub>. Les semiclathrates ont une température d'équilibre supérieure aux hydrates de gaz. L'effet de la température sur la pression est moins important dans les semiclathrates que pour les hydrates correspondants. Les trois expériences ont été réalisées avec différentes pressions initiales : 21,0, 14,9 et 10,8 bars pour respectivement 1, 2 et 3. Les trois courbes d'équilibre ont une pente similaire néanmoins elles sont décalées de quelques bars, disposées par ordre de pression initiale, la première au-dessus de la deuxième et la deuxième sur la troisième. .

Dans la figure 3.73, les données obtenues pour les semiclathrates de TBAF et de CO<sub>2</sub> sont comparées aux valeurs de la littérature. Il est évident que il existe une différence entre les données de la littérature et les résultats pour semiclathrates de TBAF par rapport à l'influence de la température dans la pression d'équilibre. Il est possible que les semiclathrates formés aient une structure différente des semiclathrates de la littérature. Alors que dans les données de Li *et al.* (2010), l'hydrate avec une concentration supérieure de sel est le plus stable, la différence entre nos résultats est plutôt sur la pression initiale et non la concentration initiale de TBAF dans la solution.

### **3.5.8 Comparaison entre les différents semiclathrates étudiés**

Le tableau 3.47 présente la quantité de CO<sub>2</sub> dans chaque semiclathrate formé avec les différents promoteurs. Cette valeur a été déterminée à partir des données pour le premier point d'équilibre et la pression correspondante est aussi montrée dans le tableau. Si on remplit complètement les cavités du semiclathrate de TBAB avec une structure de type (nombre d'hydratation égale à 38) par du gaz on arrive à une valeur de 3200 mol de gaz par m<sub>3</sub> de semiclathrate. On observe que les semiclathrates de TBPB captent plus de gaz que les autres sels avec des pressions d'équilibre plus basses. La valeur obtenue pour la deuxième expérience faite avec TBPB est peut être fautive due au fait qu'elle correspond à un semiclathrate avec un nombre d'hydratation de 52,2 qui est un résultat hors commun par rapport à la majorité des nombres d'hydratation présentés dans la littérature. Cependant, le semiclathrate de TBAB capte moins de CO<sub>2</sub> aussi comme un des semiclathrates de TBACl (2<sup>ème</sup> expérience). L'influence de la pression d'équilibre dans la quantité piégée n'est pas évidente comme les expériences réalisées avec TBACl et TBPB le montrent.

Tableau 3.47 – Quantité de CO<sub>2</sub> piégé dans les semiclathrates avec différents additifs.

Expérience	Pression d'équilibre CO <sub>2</sub> (bar)	nCO <sub>2</sub> /Vsemiclathrate (mol/m <sup>3</sup> )
TBAB	8,5	1400
TBPB (1)	6,3	1276
TBPB (2)	7,9	2375
TBPB (3)	4,9	2558
TBACl (1)	13,8	1643
TBACl (2)	10,1	978
TBACl (3)	8,1	1863
TBACl (4)	7,8	1906
TBACl (5)	8,3	1891
TBAF	13,6	1886

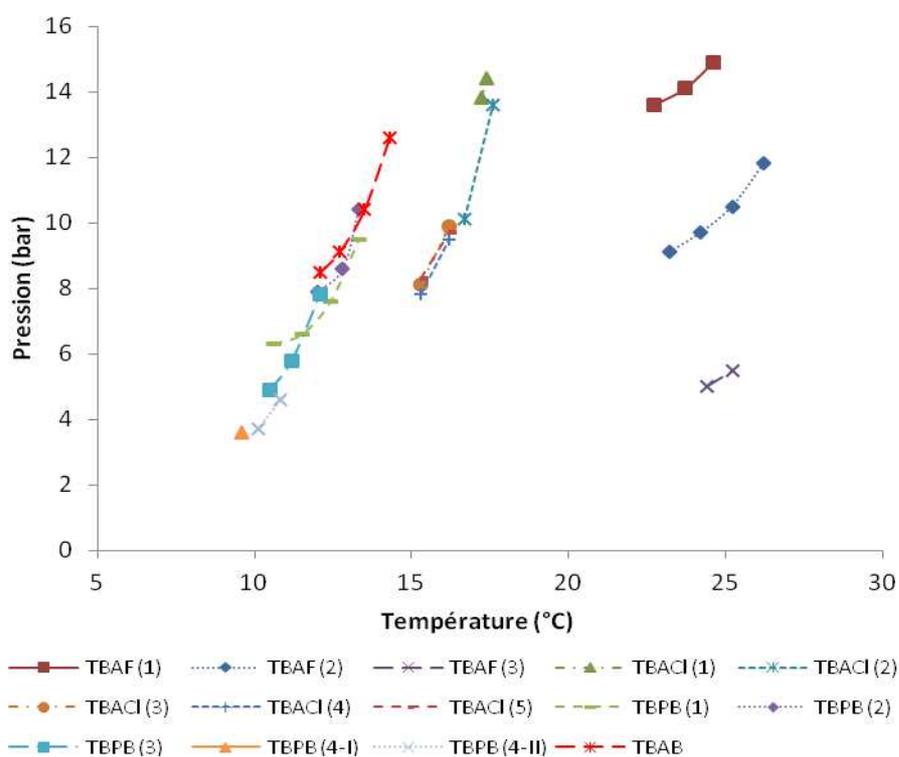


Figure 3.74 – Courbes d'équilibres obtenues pour chaque expérience réalisée avec des sels d'ammonium et phosphonium quaternaires.

La figure 3.74 montre les courbes d'équilibre de chaque expérience réalisée avec du CO<sub>2</sub> et des sels d'ammonium et phosphonium quaternaires. Les semiclathrates de TBACl, TBAB et TBPB ont une pente similaire, par opposition aux semiclathrates de TBAF. Les semiclathrates de TBAF sont les plus stables, suivis par les semiclathrates de TBACl, les semiclathrates de TBAB et ceux de TBPB en dernier. Cette observation est cohérente avec les diagrammes de phase des semiclathrates de sels correspondants dans l'eau. Avec cette information, on peut en conclure que les semiclathrates de TBAF sont les plus intéressants comme additifs pour le procédé de captage en CO<sub>2</sub>. Cependant, ils sont connus pour être fortement corrosifs, et toxiques. Les semiclathrates de TBACl, malgré leur caractère corrosif, peuvent être un compromis intéressant compte tenu de leur faible toxicité.

Dans la figure 3.75, les semiclathrates de TBAB et de TBPB sont analysés avec plus de détails. On ne peut pas distinguer de différence nette entre les courbes. TBPB qui possède un point de congruence inférieur à celui de TBAP permet de travailler à plus basse température. Donc pour le procédé de captage de CO<sub>2</sub>, il serait nécessaire de prendre en compte tous les facteurs, comme le prix du sel, leur chaleur de formation, leur corrosivité, leur toxicité, leur disponibilité, de façon à pouvoir choisir l'un ou l'autre comme additif.

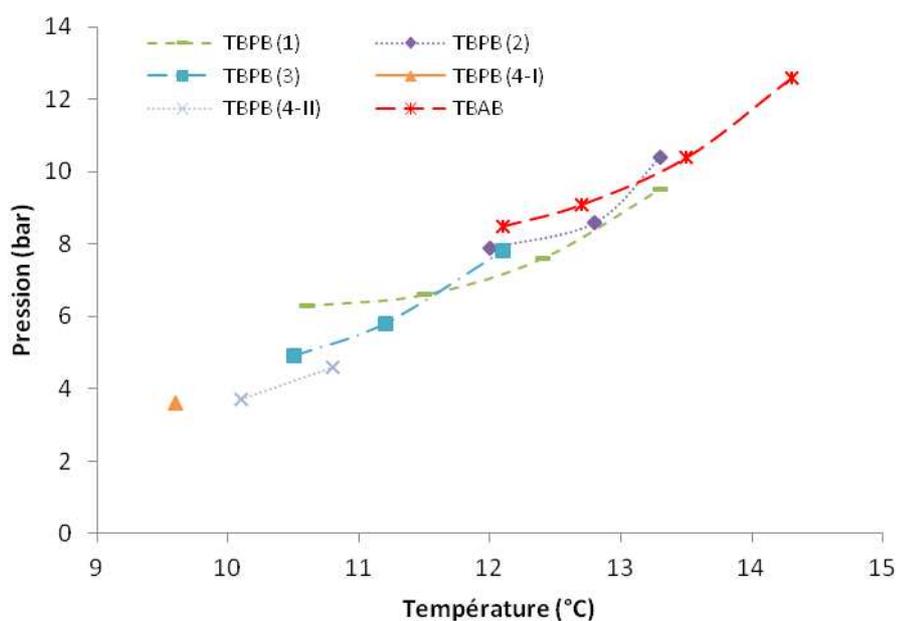


Figure 3.75 – Courbes d'équilibres des semiclathrates de TBAB et de TBPB.



# 4 Pilote industriel

Cette partie concerne le dimensionnement d'un pilote semi-industriel pour le captage de dioxyde de carbone avec du TBAB par formation de semiclathrate d'hydrates mixtes dans un réacteur à bulles. Le choix d'utiliser le TBAB a été basé sur le fait qu'une installation de climatisation à partir d'une solution de TBAB existait déjà à l'École des Mines et ainsi on avait tout les éléments nécessaires pour démarrer le dimensionnement du procédé. On montre ici les éléments ayant permis le dimensionnement des différents éléments, ainsi que les premières expériences réalisées dans cette nouvelle installation.

## 4.1 Etat de l'art des colonnes à bulles

L'amélioration des transferts gazeux dans un réacteur peut être réalisée à l'aide de divers équipements mécaniques tels que l'introduction d'un agitateur, la pulvérisation du liquide dans le gaz à l'aide d'une buse, ou le barbotage du gaz dans le liquide à l'aide d'un tube à orifices. Ces différentes stratégies correspondent à différents types de réacteurs: réacteur agité, colonne de pulvérisation, et colonne à bulles. Parmi ces technologies, le réacteur agité est celui généralement utilisé pour effectuer la formation des hydrates de gaz dans des systèmes de petite taille, de quelques litres (Luo *et al.* 2007).

Bien que le réacteur agité soit facile à construire et à exploiter à l'échelle du laboratoire, il n'est pas très approprié pour des applications industrielles du fait qu'il implique une grande dissipation d'énergie (Luo *et al.* 2007). On préférera en général une technologie avec un contact continu entre le gaz et le liquide par un système de contre courant et une séparation à plusieurs étages, comme par exemple dans la distillation.

La colonne à bulles est un réacteur de type industriel couramment utilisé pour les systèmes gaz – liquide. Comme la formation des hydrates est également une réaction gaz-liquide, une colonne à bulles peut être un choix approprié pour ce procédé à un niveau industriel.

Dans ce chapitre, nous commençons par donner une explication brève de ce que sont les colonnes à bulles, leurs caractéristiques et leurs applications. Nous donnons ensuite une description de leur conception, de leur mise à l'échelle, et de leurs paramètres de fonctionnement les plus importants : la rétention de gaz (qui sera discuté dans une section suivante), les propriétés des bulles, les coefficients de transferts de masse et de chaleur.

## 4.1.1 Introduction

Les réacteurs à colonne à bulles (ou plus simplement colonnes à bulles) sont des dispositifs de réaction à plusieurs phases dans lesquels une phase gazeuse discontinue se déplace sous forme de bulles par rapport à une phase liquide continue. Dans sa forme la plus simple, la colonne à bulles est un cylindre vertical dans lequel le gaz est injecté par le bas par un distributeur ayant une géométrie adaptée. Le gaz circule sous forme de bulles dans une phase liquide ou dans une suspension liquide – solide. Ces réacteurs sont généralement appelés « colonne à bulles à suspension » lors de la présence d'une phase solide (Kantarci *et al.* 2005).

Les colonnes à bulles appartiennent à la catégorie générale des réacteurs polyphasiques qui se composent de trois grandes catégories : le réacteur à lit de ruissellement (fixe ou lit garni), le réacteur à lit fluidisé, et la colonne à bulles. En comparaison avec les autres types de réacteurs, une colonne à bulles présente certains avantages (Deckwer et Shumpe 1993, Kantarci *et al.* 2005) :

- Elle requière peu d'entretien grâce à une construction simple et aucun problème d'étanchéité en raison de l'absence de pièces mobiles
- Haute teneur de la phase liquide (ou suspension)
- Excellentes propriétés de transfert de chaleur et, par conséquent, un contrôle plus facile de la température
- Taux de transfert de masse raisonnable entre phases pour une faible consommation d'énergie ;
- Encombrement réduit ;
- Coût relativement peu élevé.

Par contre, les inconvénients sont :

- Tendances pour les produits chimiques qui ont réagi à se mélanger avec les réactants à la fois dans la phase liquide (suspension) continue et dans la phase gazeuse dispersée ;
- Une forte chute de pression (si la colonne est exploitée dans des conditions atmosphériques) ;
- Coalescence des bulles (Deckwer et Shumpe 1993).

Les colonnes à bulles sont intensivement utilisées comme réacteurs polyphasiques et contacteurs dans l'industrie chimique, pétrochimique, biochimique et métallurgique. Elles sont utilisées en particulier dans des procédés chimiques mettant en jeu des réactions d'oxydation telles que la chloration, l'alkylation, la polymérisation et l'hydrogénation, dans la fabrication de carburants de synthèse par des procédés de conversion du gaz de fermentation, et le traitement

biologique des eaux usées. Certaines des applications chimiques très connues sont le procédé Fisher-Tropsch, la synthèse du méthanol et la fabrication de combustibles synthétiques (Kantarci *et al.* 2005).

## 4.1.2 Dimensionnement et changement d'échelle

Bien que les colonnes à bulles soient simples dans leur construction et leur utilisation, leur dimensionnement peut être une tâche difficile, en raison de l'hydrodynamique complexe et de son influence sur les caractéristiques de transport. Les colonnes à bulles industrielles fonctionnent généralement avec un rapport longueur/diamètre d'au moins 5. L'utilisation de colonnes de grands diamètres est souhaitable pour avoir des flux de gaz importants. Les hauteurs élevées sont nécessaires pour obtenir des temps de séjour long et des taux de conversion importants (Kantarci *et al.* 2005).

En général, les performances du réacteur sont régies en premier par des grandeurs spécifiques de réaction (propriétés physiques, stœchiométriques, thermodynamiques) indépendantes de la géométrie. Les performances du réacteur dépendent ensuite de sa géométrie et du type de contact des phases. Enfin, géométries et grandeurs spécifiques interviennent dans la façon dont se développera la cinétique. La modélisation de l'ensemble est complexe et fait intervenir de nombreuses considérations, schématisées sur la figure 4.1 (Deckwer et Shumpe 1993).

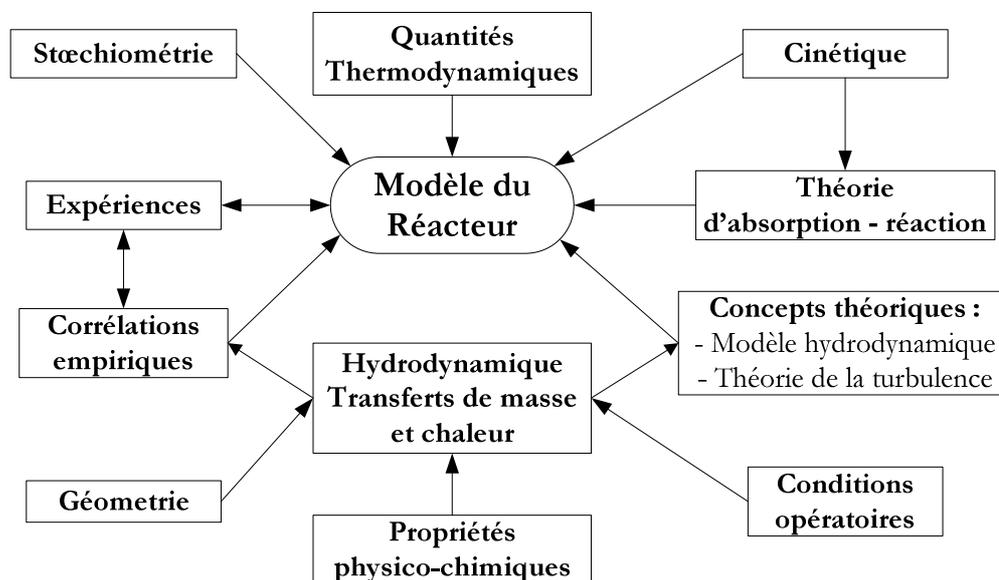


Figure 4.1 – Phénomènes présents dans le dimensionnement des colonnes à bulles (Deckwer et Shumpe 1993).

Les difficultés liées au dimensionnement lors d'un changement d'échelle (scale-up en Anglais) proviennent essentiellement de la dépendance entre l'échelle et les phénomènes tels que la dynamique des fluides ou les propriétés de transfert de chaleur et de masse. Les méthodes de scale-up utilisées dans l'industrie (de la biotechnologie à la chimie) sont basées sur un savoir-faire qui se traduit sous la forme de corrélations empiriques. Cette analyse peut être améliorée par la mise en place des modèles appropriés, mais qui doivent souvent être simplifiés pour faire face à des hydrodynamiques complexes (Deckwer et Shumpe 1993, Kantarci *et al.* 2005).

### 4.1.3 Dynamique des fluides et analyse des écoulements

Les régimes d'écoulement dans les colonnes à bulles sont classés en fonction de la vitesse superficielle du gaz dans la colonne. Trois types de régimes d'écoulements sont couramment observés dans les colonnes à bulles : le régime homogène (écoulement avec des bulles), le régime hétérogène (turbulent) et le régime d'écoulement piston; la figure 4.2 montre les différences entre les divers régimes d'écoulement gazeux. Il existe aussi ce qu'on appelle un régime de « mousse » mais qui n'est pas couramment rencontré dans les colonnes à bulles (Kantarci *et al.* 2005).

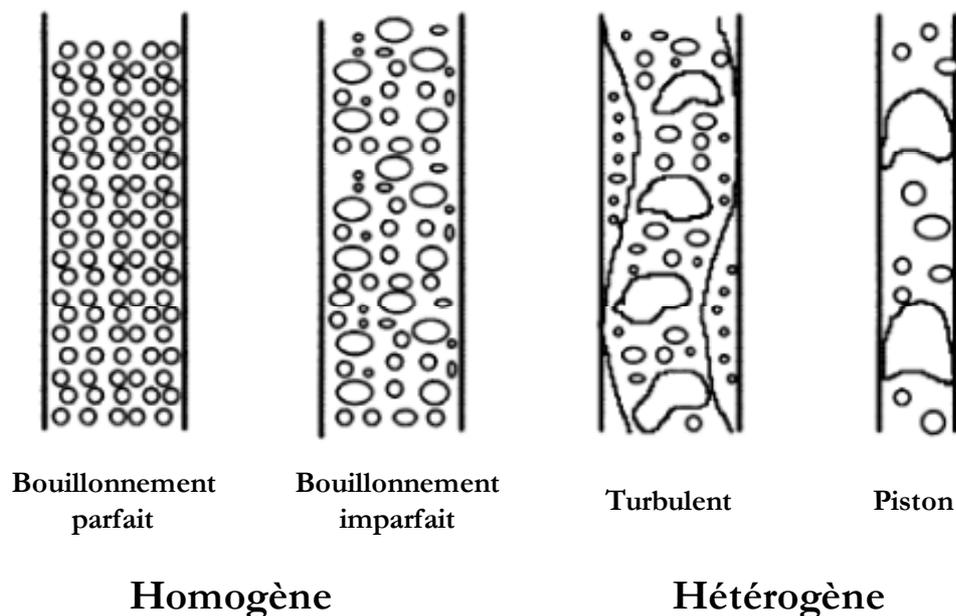


Figure 4.2 – Les principaux types d'écoulements de gaz dans les colonnes à bulles (Bouaifi *et al.*, 2001).

Le régime de bouillonnement parfait est obtenu à basse vitesse superficielle de gaz (environ moins de 5 cm/s dans les colonnes semi-batch). Il est caractérisé par des bulles de petites tailles

relativement uniformes. La taille des bulles est presque entièrement dictée par la conception du distributeur et les propriétés du système en accord avec Thorat et Joshi (2004) car il n'y a pratiquement pas de coalescence ni de rupture. Ce type de régime est caractérisé par une agitation douce et homogène sur la totalité de la section transversale de la colonne (Kantarci *et al.* 2005)

Le régime turbulent est observé pour des vitesses de gaz élevées, supérieures à 5 cm/s dans les colonnes batch. Ce régime est caractérisé par son inhomogénéité à cause d'un mouvement turbulent accru de bulles de gaz, et à cause aussi de la recirculation du liquide. L'écoulement est non stationnaire et de grosses bulles se forment par coalescence. Ces grosses bulles ont des temps de séjour plus courts. Les phénomènes de coalescence et de rupture des bulles sont importants et aboutissent à une distribution de taille des bulles larges. La taille moyenne est fixée par le taux de dissipation d'énergie. Ce type d'écoulement est fréquemment observé au niveau industriel dans des colonnes de grand diamètre. Kantarci *et al.* (2005) ont affirmé que le coefficient de transfert de masse gaz-liquide est inférieur dans le régime turbulent par rapport à un écoulement homogène. Les colonnes à bulles sont principalement exploitées dans des conditions de flux hétérogènes et l'interprétation des mesures efficaces des surfaces interfaciales, les estimations des paramètres de conception et les concepts de la modélisation des réacteurs sont généralement fondés sur l'hypothèse de deux classes de bulles distinctes : grandes et petites (Kantarci *et al.* 2005).

Un régime d'écoulement piston est aussi observable dans des colonnes avec de petits diamètres, généralement installées dans des laboratoires, pour des débits de gaz élevés. Ce régime tire son nom de la formation des regroupements de bulles comme si la circulation du gaz avait un comportement similaire à un écoulement piston (Kantarci *et al.* 2005).

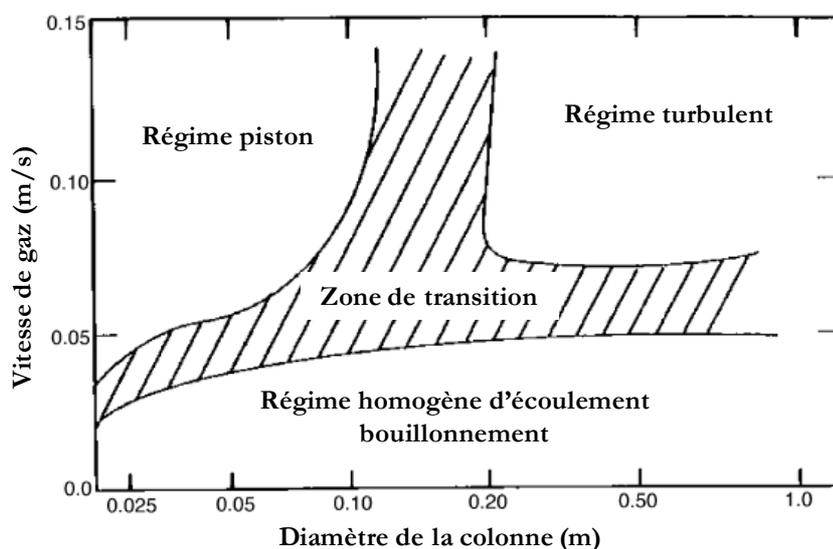


Figure 4.3 – Diagramme des régimes d'écoulements pour les colonnes à bulles (Deckwer *et al.* 1980)

Afin de caractériser les régimes d'écoulement, il n'est malheureusement pas possible de donner des plages quantitatives définies pour les vitesses superficielles. Différentes études réalisées avec différents systèmes d'exploitation et de conditions opératoires fournissent des résultats différents. Dans la figure 4.3, un diagramme de régime d'écoulement est présenté par Deckwer *et al.* (1980) qui identifie les limites des régimes d'écoulements possibles (Kantarci *et al.* 2005) :

La figure 4.3 donne une description quantitative de la dépendance des régimes d'écoulements en fonction du diamètre de la colonne et de la vitesse de gaz superficiel. Elle est valable pour les colonnes à bulles et à « suspension » avec une phase liquide stationnaire (batch) contenant un fluide avec une viscosité basse. Les régions hachurées dans la figure indiquent les régions de transition entre les différents régimes d'écoulements. Néanmoins, les frontières exactes associées avec les régions de transition dépendent du système étudié.

#### 4.1.4 La rétention de gaz (gas hold-up)

La rétention de gaz ( $\varepsilon_G$ ) est un paramètre clé pour le dimensionnement des colonnes à bulles parce qu'il caractérise ensuite les phénomènes de transfert. Il est défini comme une fraction de volume de phase gaz occupée par les bulles dans le volume total du mélange (Kantarci *et al.* 2005). Il y a de nombreuses corrélations dans la littérature pour la prédiction du gaz hold-up pour des colonnes à bulles avec deux phases ou même trois phases. Kantarci *et al.* (2005) a présenté une liste exhaustive de corrélations pour les colonnes à bulles avec ou sans suspension. Deux ont été retenues par Akita et Yoshida (1974) et Hikita *et al.* (1980) :

$$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)^4} = a \left( \frac{d_R^2 \rho_L g}{\sigma_L} \right)^{1/8} \left( \frac{g d_R^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{1/12} \frac{u_G}{\sqrt{g d_R}} \quad \text{Équation 4.1}$$

où  $d_R$  est le diamètre de la colonne,  $\rho_L$  est la masse volumique de la phase liquide,  $g$  la constante de gravité standard,  $\sigma_L$  est la tension superficielle de la phase liquide,  $\mu_L$  la viscosité de la phase liquide,  $u_G$  la vitesse de gaz superficelle qui correspond à la vitesse du gaz injecté dans la colonne.  $a$  est égal à 0.2 pour les liquides purs et les solutions non électrolytes, ou 0.25 pour des solutions avec des sels. Les unités des différentes variables et constantes doivent être cohérentes de façon à obtenir un  $\varepsilon_G$  adimensionnel.

$$\varepsilon_G = 0.672 f \left( \frac{u_G \mu_L}{\sigma_L} \right)^{0.578} \left( \frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0.131} \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0.062} \left( \frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.107} \quad \text{Équation 4.2}$$

où  $f$  est égal à 1 pour les solutions sans électrolytes et fonction de la force ionique pour les solutions contenant des sels,  $\rho_G$  est la masse volumique de la phase gazeuse et  $\mu_G$  est la viscosité de la phase gaz.

Normalement, l'équation 4.1 donne une bonne estimation de la rétention du gaz. Hikita *et al.* (1980) ont été les premiers à considérer également les propriétés physiques du gaz dans leurs corrélations (Deckwer et Shumpe 1993).

Öztürk *et al.* 1987 ont étudié le gaz hold-up dans 50 systèmes gaz-liquide différents (gaz: H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Air, CO<sub>2</sub> à la pression atmosphérique). Ils ont également examinés les corrélations rapportées dans la littérature pour ajuster leurs données. Parmi les corrélations applicables, celles d'Akita et Yoshida (1974) et Hikita *et al.* (1980) ont donné le meilleur ajustement avec une erreur moyenne d'environ 11%. Par conséquent Öztürk *et al.* (1987) ont choisi de ne pas proposer de nouvelles corrélations et ont recommandé les équations 4.1 et 4.2 pour le dimensionnement (Deckwer et Shumpe 1993).

Le gaz hold-up augmente proportionnellement avec la vitesse du gaz et la pression de travail, mais diminue avec l'augmentation de la viscosité du liquide et la concentration du solide. Dans les colonnes à bulles, l'effet de la taille de la colonne sur la rétention du gaz est négligeable lorsque le diamètre de la colonne est supérieur à 10 - 15 cm et la hauteur est supérieure à 1 - 3 m soit des rapports hauteur/diamètre de plus de 5. À de faibles vitesses de gaz, le gaz hold-up dépend du nombre, de la hauteur de la colonne et du diamètre des trous du distributeur de gaz. Pour un diamètre de l'orifice supérieur à 1 mm, l'influence du distributeur de gaz dans la rétention du gaz devient négligeable (Kantarci *et al.* 2005).

### 4.1.5 Caractéristiques des bulles

La population des bulles, leurs contributions au gaz hold-up et leurs vitesses d'ascension ont un impact significatif sur l'hydrodynamique du système, ainsi que sur les coefficients de transfert de chaleur et de masse dans une colonne à bulles. Pour cette raison, il est important d'obtenir des informations sur les propriétés des bulles dans la suspension (Kantarci *et al.* 2005).

La taille des bulles augmente avec : la vitesse superficielle du gaz, la concentration du solide (jusqu'à une certaine valeur), la viscosité et la tension superficielle du liquide. La contribution des petites bulles pour le gaz hold-up est essentiellement constante dans un régime de type piston turbulent, étant approximativement égale au hold-up de la zone de transition due au manque des grandes bulles. En cas de présence de particules solides, le hold-up des grandes bulles dépend du diamètre de la colonne, mais pas de la concentration en solide, tandis que le contraire est observé pour les petites bulles (Kantarci *et al.* 2005).

### 4.1.6 Coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert global massique par unité de volume de la dispersion dans une colonne à bulles est régi par le transfert de masse du côté de la phase liquide,  $k_L a$  en supposant que la résistance dans la phase gaz est négligeable (Deckwer et Shumpe 1993, Kantarci *et al.* 2005). En supposant que les bulles sont sphériques, la surface interfaciale spécifique gaz-liquide est liée au hold-up de gaz,  $\varepsilon_G$ , et le diamètre moyen de Sauter,  $d_S$ . Ainsi, selon Kantarci *et al.* (2005) :

$$a_S = \frac{6\varepsilon_G}{d_S} \quad \text{Équation 4.3}$$

où le diamètre moyen de Sauter est défini comme le diamètre d'une sphère ayant le même rapport surface/volume que la particule étudiée.

Ainsi, une connaissance précise de la rétention de gaz et de la distribution de tailles de bulles est nécessaire pour quantifier l'interface gaz-liquide. Dans les réacteurs avec des phases liquide et gazeuse, le transfert de masse du gaz à la phase liquide est la grandeur la plus importante à quantifier. Le coefficient volumique de transfert de masse est un paramètre clé dans la caractérisation et la conception des réacteurs industriels agités et non agités contenant une phase liquide. Cependant, la plupart des études réalisées se limitent à la détermination du coefficient volumétrique de transfert de masse,  $k_L a$ , qui est le produit du coefficient de transfert de masse liquide  $k_L$  et de l'aire interfaciale  $a$  (en  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) (Kantarci *et al.* 2005).

Comme le transfert de masse est un phénomène clé dans les réactions chimiques qui ont lieu dans le réacteur, il est important d'estimer les coefficients de transfert de masse pour la conception et le scale-up de ces réacteurs. Le coefficient de transfert de masse,  $k_L a$ , augmente avec la vitesse du gaz, la densité du gaz, la pression, mais il diminue avec l'augmentation de la concentration du solide et de la viscosité du liquide (Kantarci *et al.* 2005).

### 4.1.7 Coefficient de transfert de chaleur

Le contrôle thermique dans les colonnes à bulles est important puisque dans de nombreux processus chimiques et biochimiques, les réactions chimiques sont accompagnées d'endothermie ou d'exothermie (Kantarci *et al.* 2005).

Le coefficient de transfert de chaleur augmente avec la température, la vitesse superficielle du gaz, et la taille des particules, mais est une fonction décroissante de la viscosité du liquide et de la masse volumique des particules. L'effet de la concentration en solides est très complexe avec des situations où le coefficient de transfert de chaleur augmente ou diminue. Il est en outre plus élevé au centre de la colonne qu'à la proximité de la paroi, parce que les grosses bulles circulent

au centre de la colonne et qu'elles sont plus efficaces pour améliorer le transfert de chaleur dans le système (Kantarci *et al.* 2005).

Maintenant qu'une brève introduction au sujet des colonnes à bulles et les paramètres importants pour le dimensionnement du réacteur a été faite on va passer au dimensionnement du procédé de captage.

## 4.2 Dimensionnement du procédé de climatisation/captage de CO<sub>2</sub>

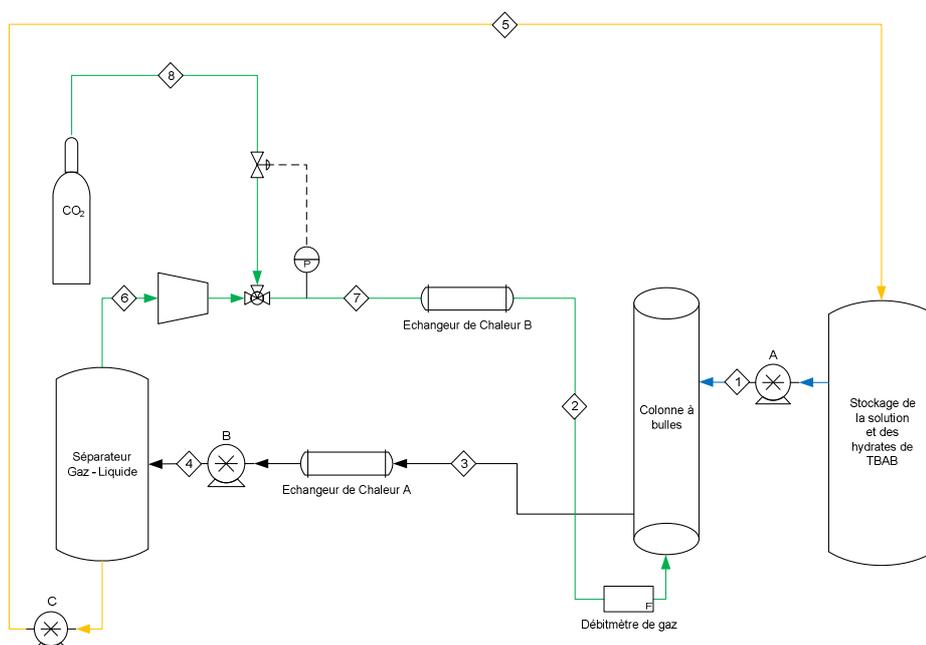


Figure 4.4 – Schéma du procédé de captage de CO<sub>2</sub>.

L'objectif de ce nouveau procédé en continu est la production des semiclathrates hydrates de TBAB, après formation des semiclathrates mixtes de TBAB et CO<sub>2</sub> avec l'objectif de utiliser le sorbet pour une utilisation comme fluide frigoporteur dans une installation de climatisation. Ce concept utilise le CO<sub>2</sub> de façon à générer des hydrates mixtes à partir d'une solution de TBAB. Le schéma du procédé est présenté sur la figure 4.4.

Une solution aqueuse de TBAB sort du réservoir de stockage et entre dans la colonne à bulles grâce à une pompe A (circuit #1). La solution est mise en contact avec le CO<sub>2</sub> injecté (circuit #2) et les hydrates mixtes sont formés dans la colonne. La suspension composée d'une phase liquide (eau et TBAB) et d'une phase solide (semiclathrates mixtes) sort de la colonne (circuit #3). Sa température est contrôlée par l'échangeur de chaleur A pour compenser la chaleur émise par la formation exothermique des hydrates dans la colonne. Dans le séparateur, le système est dépressurisé de façon à dissocier les hydrates mixtes et libérer le CO<sub>2</sub>. Une phase

liquide à basse température est formée, qui se recristallise ensuite partiellement en hydrates de TBAB due aux conditions de fonctionnement du séparateur propres à la formation de ces hydrates. Le sorbet obtenu (mélange hydrates de TBAB + solution liquide résiduelle) est alors renvoyé à la cuve de stockage avec la phase liquide restante grâce à la pompe C (circuit #5). Le gaz en provenance du séparateur est ensuite comprimé jusqu'à la pression de formation des hydrates mixtes (circuit #6), puis mis à la température de travail par l'échangeur de chaleur B (circuit #7). Le CO<sub>2</sub> utilisé dans le pilote provient d'une bouteille d'Air Liquide sur pression de 50 bars ; elle est ensuite reliée au système par le circuit #8 et la pression du pilote est contrôlée par une vanne connectée à un capteur de pression avec l'objectif de maintenir la pression de travail constante pendant les expériences.

## 4.2.1 Colonne à bulles

L'objectif est de concevoir une colonne à bulles à l'échelle pilote, c'est à dire avec un volume d'environ 50 dm<sup>3</sup>. Il est nécessaire de déterminer les débits massiques des flux entrant et sortant de la colonne.

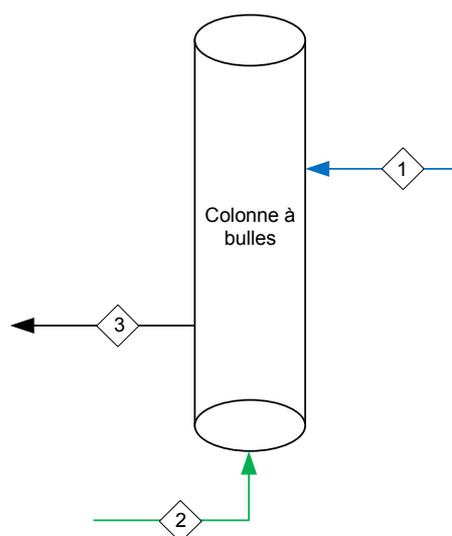


Figure 4.5 – Colonne à bulles et flux respectifs.

Comme le montre la figure 4.5, les flux 1 et 2 sont entrants tandis que le flux 3 est le courant de sortie. La température du courant de liquide est de 12,1 °C qui correspond à la température d'équilibre entre l'hydrate de TBAB et la phase liquide pour une concentration de 40% (% en masse de TBAB dans la solution) (Darbouret 2005 ; Oyama *et al.* 2005). La solution liquide utilisée a donc une fraction massique en TBAB de 0,4. Ces conditions de température et de composition sont très proches du point de congruence (Oyama *et al.* 2005), ce qui signifie que

la composition de la phase liquide ne varie pas durant la formation des hydrates à température constante.

La température dans le courant de gaz est la température ambiante, soit environ 20 °C.

Il est nécessaire de calculer l'entrée de CO<sub>2</sub> dans la colonne car le gaz sera l'espèce limitant de la réaction de cristallisation. Son bilan matière est déterminé par l'équation 4.4.

$$Q_2 = \frac{Q_{V,3} \rho_{Coulis,3} (1 - x_{M,Coulis,3})}{MM_{3,L} / 1000} x_{CO_2,3} MM_{CO_2} + HydMix_{CO_2} \quad \text{Équation 4.4}$$

où  $Q_2$  correspond au débit massique du flux 2 (gaz pur) en kg.s<sup>-1</sup> ;  $Q_{v,3}$  est le débit volumétrique du courant du flux 3 en m<sub>3</sub>.s<sup>-1</sup> ;  $\varphi_{s,3}$  est la fraction volumique de la phase solide dans la courant numéro 3 ;  $\rho_{Coulis,3}$  est la masse volumique de la suspension dans le courant 3 en kg.m<sup>-3</sup> ;  $MM_{3,L}$  est la masse molaire de la phase liquide du courant 3 en g.mol<sup>-1</sup> et est déterminée par l'équation 4.5 ;  $x_{CO_2,3}$  est la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide du courant 3 en fraction molaire ;  $MM_{CO_2}$  est la masse molaire du dioxyde de carbone, soit environ 44 g.mol<sup>-1</sup> ;  $HydMix_{CO_2}$  est la masse (kg) de CO<sub>2</sub> consommée dans la formation des hydrates mixtes.

$$MM_i = (1 - x_{M,TBAB,i}) MM_{H_2O} + x_{M,TBAB,i} MM_{TBAB} \quad \text{Équation 4.5}$$

où  $x_{M,TBAB,i}$  est la fraction molaire de TBAB dans la phase liquide du courant i.

Considérant que tous les hydrates formés sont retirés de la colonne,  $HydMix_{CO_2}$  peut être remplacé par l'expression suivante :

$$HydMix_{CO_2} = Q_{V,3} \cdot \rho_{Slurry,3} \cdot \tilde{x}_{CO_2} \quad \text{Équation 4.6}$$

où  $\tilde{x}_{CO_2}$  est la fraction massique de gaz dans l'hydrate mixte : 5,9%. Cette valeur a été déterminée sur la base des résultats de l'expérience TBAB – CO<sub>2</sub> (tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Rapports massiques et molaires dans l'hydrate mixte de TBAB et CO<sub>2</sub>.

	Nombre de moles par mol de sel (mol)	Masse correspondante (g)	Fraction massique (m/m)	Fraction molaire (mol/mol)
TBAB	1	322	31,4%	2,6%
H <sub>2</sub> O	35,8	644	62,8%	93,8%
CO <sub>2</sub>	1,37	60	5,9%	3,6%

Sur la base d'une mole d'hydrate mixte et de la structure de l'hydrate trouvé (1TBAB+1,35CO<sub>2</sub> + 35,8 H<sub>2</sub>O), la composition relative de chaque composant est déterminée (tableau 4.1).

L'étape suivante consiste à calculer la quantité d'hydrates formée (équation 4.7). L'équation 4.7 est une équation cinétique classique obtenue pour une réaction de premier ordre pour le gaz avec la considération que le transfert massique de gaz entre la phase gazeuse et la phase liquide est l'étape limitant de la formation des semicltrates. Elle montre la force motrice de la réaction ( $hP - h_{Eq}P_{Eq}$ ) et on considère que le gaz réagit seulement dans la phase liquide.

$$r_{\max}^{\text{CO}_2} = \frac{k_l}{d_b} 6\varepsilon_G (hP - h_{Eq}P_{Eq}) C_{\text{H}_2\text{O}} V_b \quad \text{Équation 4.7}$$

où  $r_{\max}^{\text{CO}_2}$  est la quantité de  $\text{CO}_2$  consommé lors de la cristallisation des hydrates en  $\text{mol.s}^{-1}$ ,  $k_l$  est le coefficient de transfert de masse liquide en  $\text{m}^2.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ,  $d_b$  est le diamètre des bulles en mètres,  $h$  est l'inverse de la constante de Henry en  $\text{bar}^{-1}$ ,  $P$  est la pression de la colonne en bar,  $h_{Eq}$  est l'inverse de la constante de Henry à l'équilibre en  $\text{bar}^{-1}$ ,  $P_{Eq}$  est la pression d'équilibre de l'hydrate mixte en bar,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  est la concentration de l'eau à l'intérieur de la colonne en  $\text{mol.dm}^{-3}$ , et  $V_b$  est le volume en  $\text{dm}^3$  de la phase liquide ainsi que la rétention de gaz, en d'autres termes, le volume dans lequel la cristallisation se produit, c'est-à-dire le volume de la réaction de formation des hydrates mixtes.

Le gaz hold-up ( $\varepsilon_G$ ) est calculé par l'équation 4.1 avec  $a$  égal à 0,25. Luo *et al.* (2007) ont utilisé cette équation pour décrire leurs résultats et obtenir une colonne à bulles avec de l'hydrate de méthane, en régime d'écoulement homogène. L'équation d'Akita et Yoshida (1974) a donc été choisie pour obtenir la rétention de gaz.

Le coefficient de transfert de masse liquide ( $k_l$ ) est déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$\frac{k_l}{d_b} = 5.63 \times 10^{-5} \left( \frac{g \rho_L^2 D_{12} \sigma}{\mu_L^3} \right)^{1/2} \exp(-0.131 C_s^2) \quad \text{Équation 4.8}$$

où  $D_{12}$  est la diffusivité du gaz dans la phase liquide en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $C_s$  est la concentration en solides dans la phase liquide déterminée par un rapport en pourcentage entre la masse des solides et le volume de la solution. Nous avons pris la valeur de  $C_s$  égale à zéro parce que on considère que les solides dans le système (les semicltrates) sont enlevés du réacteur de que ils sont formés. L'équation 4.8 a été proposée par Chisti (1989) puis utilisée par Hashemi *et al.* (2009) dans leurs travaux.

La diffusivité du gaz ( $D_{12}$ ) est calculée avec l'expression proposée par Funazukuri et Nishio (1995) pour le  $\text{CO}_2$  dans l'eau et dans les solutions électrolytiques :

$$D_{12} = 1.013 \times 10^{-14} \mu_L^{-0.9222} T(K) \quad \text{Équation 4.9}$$

Le  $d_b$  est déterminée par l'équation proposée par Moo-Young *et al.* (1981) :

$$d_b = 0.19d_0^{0.48} \text{Re}_0^{0.32} \quad \text{Équation 4.10}$$

$d_0$  est le diamètre de l'orifice en mètres lorsque le gaz est injecté à l'intérieur de la colonne et  $\text{Re}_0$  est le nombre de Reynolds de l'orifice du distributeur de gaz :

$$\text{Re}_0 = \frac{4Q_V \rho_G}{\pi d_0 \mu_G} \quad \text{Équation 4.11}$$

où  $Q_V$  est le débit volumétrique du gaz injecté à l'intérieur de la colonne à bulles en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le diamètre de l'orifice est de 0,1 mm pour garantir une petite taille de bulles de gaz. Afin d'assurer une circulation homogène du gaz, la vitesse superficielle du gaz a été choisie à la valeur de  $0,05 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le débit volumique de gaz est déterminé à partir d'un bilan massique (Equation 4.4) par l'équation 4.12.

$$Q_{V,2} = \frac{Q_2 ZRT}{P \times MM_{\text{CO}_2} / 1000} \quad \text{Équation 4.12}$$

La pression d'équilibre ( $P_{Eq}$ ) est déterminée sur la base des résultats expérimentaux de l'expérience  $\text{CO}_2$  - TBAB (Tableau 3.5). Par conséquent, il est nécessaire d'ajuster l'expression des résultats en vue de prédire la pression d'équilibre en fonction de la température. Ainsi une équation empirique a été créée – expression 4.13. Les constantes de cette relation ont été obtenues avec l'aide du SOLVEUR© de Microsoft Excel :

$$P_{Eq}(\text{bar}) = [e \times T(\text{K})]^q + u + \frac{i}{T(\text{K})} \quad \text{Équation 4.13}$$

Tableau 4.2 – Constantes utilisées dans l'équation 4.13.

e	$3,51 \times 10^{-3}$
q	214,7
u	7,56
i	$-2,92 \times 10^{-2}$

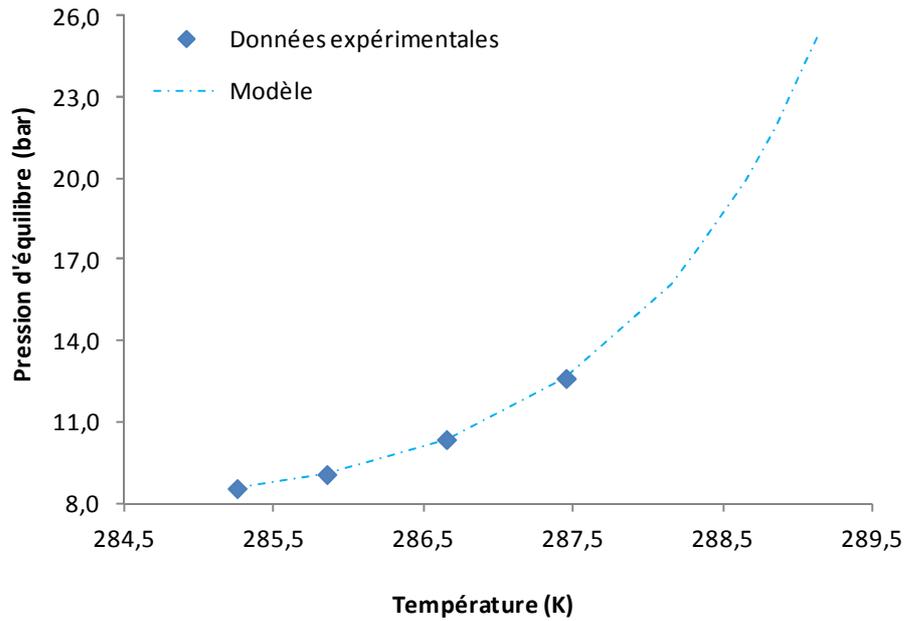


Figure 4.6 – Pression d'équilibre en fonction de la température absolue.

La figure 4.6 montre les données expérimentales (points) et les résultats calculés (équation 4.13). L'erreur globale obtenue est de 0,54%. Par contre, l'extrapolation pour des températures plus grandes que 14 ° C est à utiliser avec prudence.

La constante de Henry (h) est obtenue à partir du programme de Diamond *et al.* (2003) pour la pression d'équilibre et la pression de la colonne.

La concentration de l'eau dans la phase liquide ( $C_{H_2O}$ ) est déterminée par l'équation 4.14 :

$$C_{H_2O} = \frac{\rho_L (1 - x_{M,TBAB})}{MM_{H_2O}} \quad \text{Équation 4.14}$$

Un facteur important à considérer est la chaleur dégagée par la cristallisation qui doit être compensée par un refroidissement de même ampleur. Une valeur maximale de 3 kW a été choisie comme puissance de refroidissement afin d'utiliser le matériel existant. Comme nous disposons d'un groupe de réfrigération d'une puissance de 3 kW, nous avons défini la chaleur maximale autorisée pour la cristallisation à cette même valeur de 3 kW. Ainsi, avec connaissance de l'enthalpie de formation des hydrates mixtes, la vitesse de formation peut être déterminée.

La chaleur de formation est calculée à partir de l'Équation 4.15.

$$\Delta H_{f,HydMix}^0 = 4,2843 P^3 - 350,84 P^2 + 9231,9 P + 109095 \quad \text{Équation 4.15}$$

où  $\Delta H_{f,HydMix}^0$  est l'enthalpie de formation en  $J \cdot mol^{-1}$ , et  $P$  est la pression en bar.

Dans l'équation 4.7, qui correspond à la vitesse de formation des hydrates, si la pression à l'intérieur de la colonne est définie, le volume de réaction ( $V_b$ ) est obtenu. La pression doit être supérieure à la pression d'équilibre pour que la cristallisation ait lieu. De même, plus grande sera la différence de pression, et plus élevée sera la force motrice de la formation des hydrates. La pression d'équilibre dépend de la température de la colonne, qui elle-même dépend de la chaleur dégagée par la cristallisation. La chaleur de cristallisation est de l'ordre de  $1 \times 10^5$  J par kg d'hydrate formé d'accord avec Deschamps et Dalmazzone (2009). Par conséquent, une grande quantité d'énergie sera libérée à l'intérieur de la colonne.

Une température de 15 °C a été fixée comme température à l'intérieur de la colonne. Avec l'équation 4.13, nous déterminons la pression d'équilibre qui vaut 16,1 bars. Ensuite, une valeur de pression supérieure à celle-ci est choisie comme étant la première valeur de pression analysée. Avec la pression ainsi définie, l'enthalpie de formation est calculée ainsi que le volume de la réaction avec l'équation 4.15 pour cette valeur de pression.

La rétention de gaz ( $\varepsilon_G$ ) et le rapport  $k_l/d_b$  dépendent du diamètre de la colonne (respectivement calculés par l'équation 4.1 et l'équation 4.8). Le diamètre de la colonne est de 0,3 m.

Le taux d'hydrate formé est déterminé en fonction de l'équation 4.16 avec la considération que toute l'énergie obtenue par cristallisation des semiclathrates est retirée du système et que ça correspond exactement à la chaleur échangée dans l'échangeur de chaleur :

$$r_{\max}^{CO_2} = \frac{Q_{\max}}{\Delta H_f^0} \quad \text{Équation 4.16}$$

où  $Q_{\max}$  est la chaleur maximum échangée dans l'échangeur de chaleur situé-après la colonne à bulles ( $J \cdot s^{-1}$ ).

Le maximum de chaleur échangé est de 3000 W pour le matériel existant. Par conséquent, en choisissant la pression à l'intérieur de la colonne, l'enthalpie de formation des hydrates mixtes est déterminée. La vitesse de formation est obtenue à partir de l'équation 4.16 et par conséquent  $V_b$  est calculée à partir de l'équation 4.7. Le volume de la colonne a été déterminé à différentes pressions, pour une température opératoire de 15 °C, ce qui correspond à une pression d'équilibre de 16,1 bars. La pression minimale étudiée était de 16,2 bars et la pression maximale 20 bar.

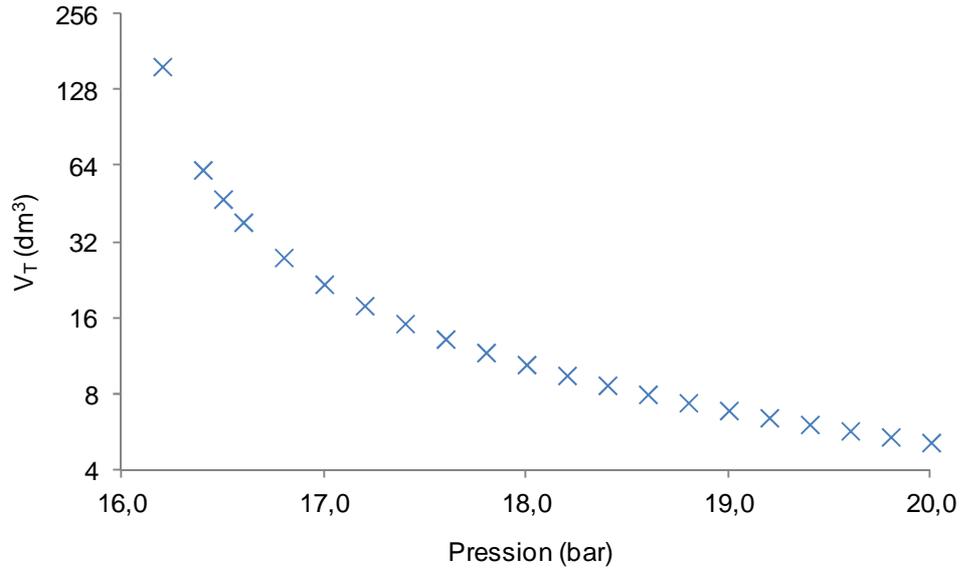


Figure 4.7 – Volume de la colonne ( $V_T$ ) en fonction de la pression dans la colonne.

La Figure 4.7 présente la forte influence de la pression sur le volume. Plus la pression est proche de la valeur d'équilibre, et plus élevé est le volume. Par exemple, à 16,2 bars,  $V_T$  est de 158,6 dm<sup>3</sup>. Par contre à 16,4 bars, la valeur est diminuée à 61,7 dm<sup>3</sup>, soit d'un rapport de presque 3. Pour un volume total de 50 dm<sup>3</sup>, une pression de 16,5 bars est donc suffisante.

La pression due à la suspension est calculée avec l'équation 4.17.

$$P_{Conlis} = \rho_{Slurry} g h_L \quad \text{Équation 4.17}$$

où  $P_{Conlis}$  est la pression de la phase liquide contenant des semiclathrates,  $h_L$  est la hauteur de cette phase à l'intérieur du réacteur, et  $\rho_{Conlis}$  est la masse volumique de la suspension déterminée par l'équation 4.18.

$$\rho_{Conlis} = \varphi_S \rho_H + (1 - \varphi_S) \rho_L \quad \text{Équation 4.18}$$

où  $\rho_H$  est la masse volumique de l'hydrate mixte ; sa valeur a été présentée dans la section 3.4.II et vaut 1028 kg.m<sup>-3</sup>.

Par conséquent, la pression totale ( $P_T$ ) à la base de la colonne est la somme de la pression de la suspension et de celle du gaz:

$$P_T = P_{Gas} + P_{Conlis} \quad \text{Équation 4.19}$$

Pour une pression de 16,5 bars, la vitesse maximale de consommation du CO<sub>2</sub> est de 3,24x10<sup>-3</sup> mol.s<sup>-1</sup> (l'équation 4.16) ce qui correspond à 2,43x10<sup>-3</sup> kg.s<sup>-1</sup> d'hydrate, valeur déterminé avec l'équation 4.20 où  $Q_{HydMix}$  est le débit massique des semiclathrates formés.

$$Q_{HydMix} = \frac{r_{\max}^{CO_2} \rho_{HydMix}}{M_{CO_2} / M_{TBAB}} \quad \text{Équation 4.20}$$

où  $\rho_{MixHyd}$  est la masse volumique de l'hydrate mixte ( $1028 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $M_{CO_2}/M_{TBAB}$  est la quantité relative de la phase hydrate exprimée en rapport de masse, calculée à partir des valeurs du tableau 3.8 de la section 3.4.II.

A ce stade du calcul, nous connaissons le débit d'hydrate dans le courant 3 en considérant que tous les hydrates formés dans la colonne sont retirés de la colonne (régime permanent). La détermination du débit de liquide passe par la fixation de la fraction volumique de la phase hydrate ( $\varphi_s$ ). Nous choisissons un critère de viscosité. Nous savons que la viscosité devient trop élevée quand la fraction volumique en hydrates passe au-delà de 33,3 %, la valeur est de 6 cP et à partir de ce point la viscosité augmente exponentiellement (Darbouret *et al.* 2005). Cette valeur est choisie ( $\varphi_s$ ) comme fraction de sortie. Par conséquent, le débit de liquide dans le flux 3 est déterminé avec l'équation 4.21.

$$Q_3 = \frac{HydMix}{\varphi_{s,3}} \quad \text{Équation 4.21}$$

Le débit du courant 1 est obtenu par un bilan massique sur la colonne à bulles :

$$Q_1 = Q_3 - Q_2 \quad \text{Équation 4.22}$$

Ensuite, on peut écrire un bilan énergétique sur la colonne dont on veut assurer un point de fonctionnement à  $15^\circ\text{C}$ . L'écriture d'un bilan énergétique nécessite de fixer un état de référence qui est donné dans le tableau suivant.

Tableau 4.3 – Etat de référence pour le bilan énergétique.

Température	25 °C
Pression	Pression de travail (16,5 bar)
Etat d'agrégation	H <sub>2</sub> O – liquide, libre
	TBAB – liquide, libre
	CO <sub>2</sub> – gaz
	Hydrates Mixtes (HydMix) - solide

Pour l'écriture du bilan énergétique, on considère que la colonne est isolée, que les échanges de chaleur sont seulement dus à la chaleur de réaction et aux flux d'énergies contenus dans les courants et que le courant de sortie de la colonne ne contient pas de phase gazeuse :

$$\sum_{\text{Sortie}} m_S \times H_S - \sum_{\text{Entrée}} m_E \times H_E - W + Q_{\text{Réaction}}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$Q_1 \left[ (1 - x_{M,TBAB,1}) C_{P,H_2O} (T_1 - T_{ref}) + x_{M,TBAB,1} (\Delta H_{sol}^0 + C_{P,sol} (T_1 - T_{ref})) \right] + Q_2 C_{P,CO_2} (T_2 - T_{ref}) + Q_{f,HydMix}^0$$

$$= Q_3 \left\{ (1 - \varphi_{S,3}) \left[ (1 - x_{M,TBAB,3}) C_{P,H_2O} (T_3 - T_{ref}) + x_{M,TBAB,3} (\Delta H_{sol}^0 + C_{P,sol} (T_3 - T_{ref})) \right] \right. \\ \left. + \varphi_{S,3} C_{P,HydMix} (T_3 - T_{ref}) \right\}$$

Équation 4.23

où  $Q_{f,HydMix}^0$  est la quantité de chaleur produite par la cristallisation, que nous avons fixée à la valeur de -3000 W,  $C_{P,H_2O}$  est la capacité calorifique de l'eau (4180 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  $\Delta H_{sol}^0$  est l'enthalpie de solution de TBAB dans l'eau en J.kg<sup>-1</sup> (sa valeur est déterminée dans les annexes, section en 7.6.I);  $C_{P,sol}$  est la capacité thermique de la solution eau - TBAB et est obtenue à partir de l'équation 7.7 dans la section 7.6.II;  $C_{P,HydMix}$  est la capacité thermique des hydrates mixtes et est déterminée avec l'équation 7.5 dans l'annexe 7.5.I;  $T_{ref}$  est la température de référence, définie dans l'état de référence. La température de la colonne est la même que  $T_3$ , pour le courant 3.

Avec  $\varphi_s$  égale à 0,33, la température de la colonne obtenue par l'expression 4.23 est de 28,8 °C, très nettement supérieure à la valeur attendue de 15 °C. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier l'effet de ce paramètre dans la température de la colonne. La figure 4.8 présente les résultats de  $\varphi_s$  entre 33,3% et 4,8%. Les données de la figure 4.8 correspondent au tableau 7.10 dans l'annexe 7.9.

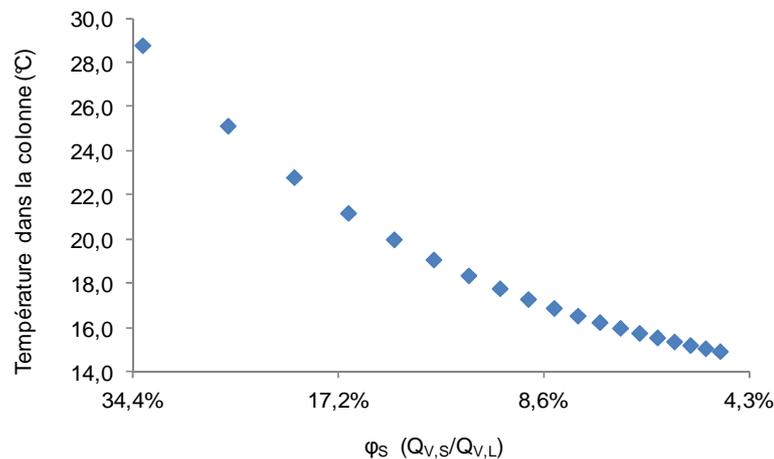


Figure 4.8 – Température de la colonne en fonction de la fraction volumétrique en solide ( $\varphi_s$ ).

Les résultats de la figure 4.8 montrent que l'augmentation de la fraction de liquide dans le courant 3 diminue la température de la colonne. Pour atteindre une température de 15 °C, il

faut soutirer un flux avec une teneur en solide de 4,8%. A partir de cette valeur, nous pouvons ensuite déterminer que la production d'hydrates mixtes sera de  $0,012 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit  $43,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Les résultats du bilan massique sont présentés dans le tableau 4.4. Si on regarde les valeurs obtenues pour le débit des trois courants, un décalage est observable et ça se doit à l'arrondissement des résultats présentés.

Tableau 4.4 – Résultats du bilan massique de la colonne à bulles.

$Q_1$ (kg/s)	0,260
$Q_2$ (kg/s)	0,006
$Q_3$ (kg/s)	0,265

Enfin, nous pouvons déterminer le diamètre de la colonne et sa hauteur, ainsi que les caractéristiques de bulles.

Le volume de la phase liquide ( $V_L$ ) est obtenu à partir de  $V_b$  et  $\varepsilon_G$  comme montre l'équation 4.24. Le diamètre de la colonne ( $d_R$ ) est calculé avec  $V_L$  et le rapport entre la hauteur et le diamètre de la phase liquide dans la colonne ( $h_L/d_R$ ) (équation 4.25).

$$V_L = V_b(1 - \varepsilon_G) \quad \text{Équation 4.24}$$

$$d_R = \left( \frac{4V_L}{\pi \times h_L/d_R} \right)^{1/3} \quad \text{Équation 4.25}$$

$h_L/d_R$  a été choisi à la valeur de 3,35 pour se rapprocher de la valeur  $h_T/d_R$  d'environ 5, qui conduit à une retenue de gaz indépendante de la taille de la colonne (Kantarci *et al.* 2005).

Le tableau 4.5 présente les principaux résultats de la conception de la colonne à bulles.

Tableau 4.5 – Taille de la colonne à bulles et d'autres propriétés importantes.

$d_R$ (mm)	188
$h_T$ (mm)	2000
$h_L$ (mm)	1801
$k_l/d_b$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$4,34 \times 10^{-2}$
$\varepsilon_G$	0,146
$d_b$ (mm)	2,69
$u_b$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	34,4

La vitesse de montée des bulles ( $u_b$ ) est calculée avec l'équation 4.26 d'Hadamard – Rybczynski, à partir de Moo-Young et Blanch (1981).

$$u_b = \frac{4Q_L}{18\mu_L} d_b^2 \quad \text{Équation 4.26}$$

L'injecteur de gaz a été construit par nos soins, sans optimisation préalable. Il consiste en un tuyau horizontal, en forme de serpent, percé d'orifices de 1 mm. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 – Caractéristiques de l'injecteur de gaz.

Hauteur (mm)	505
Diamètre (mm)	85
$d_0$ (mm)	1
$N_0$	45

Un diamètre de  $\frac{3}{4}$  de pouce a été choisi pour le courant liquide et sorbet. Avec l'équation 4.27, la vitesse est déterminée pour chaque courant :

$$u_i = \frac{4Q_V}{\pi d_p^2} \quad \text{Équation 4.27}$$

où  $d_p$  est le diamètre de la conduite et  $u_i$  est la vitesse du courant respectif.

Les valeurs obtenues pour chaque courant sont de 0,88 et 0,90  $\text{m.s}^{-1}$ , respectivement pour les courants 1 et 3. Ces valeurs sont proches de 1  $\text{m.s}^{-1}$ .

## 4.2.2 Echangeur de chaleur A

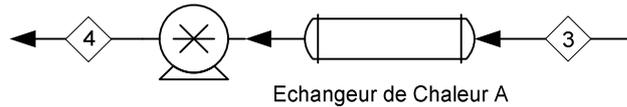


Figure 4.9 – Echangeur de chaleur A et courants respectifs.

Nous rappelons que le maximum de chaleur échangée est de 3000 W. Pour confirmer cette limite, un bilan énergétique est fait pour le système présenté dans la Figure 4.9.

$$\begin{aligned}
 & Q_3 \left\{ (1 - \varphi_{S,3}) \left[ (1 - x_{M,TBAB,3}) C_{P,H_2O} (T_3 - T_{ref}) + x_{M,TBAB,3} (\Delta H_{sol}^0 + C_{P,sol} (T_3 - T_{ref})) \right] \right. \\
 & \left. + \varphi_{S,3} C_{P,MixHyd} (T_3 - T_{ref}) \right\} \\
 = & Q_4 \left\{ (1 - \varphi_{S,4}) \left[ (1 - x_{M,TBAB,4}) C_{P,H_2O} (T_4 - T_{ref}) + x_{M,TBAB,4} (\Delta H_{sol}^0 + C_{P,sol} (T_4 - T_{ref})) \right] \right. \\
 & \left. + \varphi_{S,4} C_{P,MixHyd} (T_4 - T_{ref}) \right\} + Q_R
 \end{aligned}$$

$$\text{Équation 4.28}$$

où les propriétés du courant 4 sont les mêmes que celle du courant 3, excepté  $T_4$  qui vaut  $12,1\text{ }^\circ\text{C}$ .  $Q_R$  est la quantité de chaleur évacuée. L'état de référence est le même que celui du tableau 4.3 et que il n'y a pas de changement de phase à l'intérieur de l'échangeur est ainsi que les quantités respectives de chaque phase restent constantes.

La valeur obtenue pour le  $Q_R$  est de  $2987\text{ W}$ , qui est inférieure à la valeur limite. Il n'est donc pas nécessaire de revoir la conception de la colonne à bulles avec cette nouvelle valeur. D'un point de vue technologique, l'échangeur de chaleur sera un échangeur à double tube.

### 4.2.3 Séparateur gaz - liquide

Le séparateur gaz - liquide (SGL) est un équipement qui est conçu avec 2 objectifs : la dissociation de l'hydrate mixte et la récupération du gaz avec pour conséquence la re-formation de l'hydrate de TBAB.

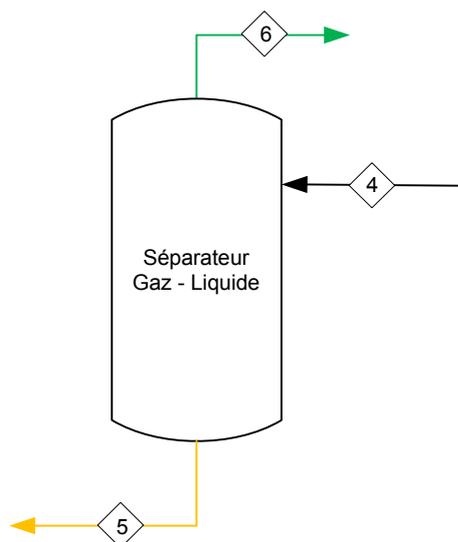


Figure 4.10 – Gaz - séparateur de liquide et flux respectifs.

La figure 4.10 présente le SGL ainsi que les courants qui entrent (4) et qui sortent (5 et 6). Cet appareil fonctionne à  $12,1\text{ }^\circ\text{C}$ , qui est la température de formation des hydrates de TBAB à une concentration massique de TBAB de 40% dans la phase liquide. En raison de la faible valeur de  $\phi_S$  (4,8 %), la concentration de TBAB dans la phase liquide est considérée comme constante et égale à 40%.

Tenant compte du fait que tous les hydrates mixtes se dissocient et que tout le TBAB généré par la fonte de l'hydrate est complètement re-consommé pour la formation d'un hydrate de TBAB, on détermine la masse de semiclathrate de TBAB de la manière suivante :

$$TBABHyd = HydMix \frac{MM_{TBABHyd}}{MM_{HydMix}} \quad \text{Équation 4.29}$$

Par conséquent, la masse d'hydrate formée est de  $9,2 \times 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$ . Encore une fois, par deux bilans de masse au SGL, les compositions des courants 5 et 6 peuvent être déterminées. Le premier bilan est appliqué au  $\text{CO}_2$  :

$$\frac{Q_{V,4} (1 - x_{M,Cond,4}) \rho_{Cond,4}}{MM_{4,L} / 1000} x_{CO_2,4} MM_{CO_2} = \frac{Q_{V,5} (1 - x_{M,Cond,5}) \rho_{Cond,5}}{MM_{5,L} / 1000} x_{CO_2,5} MM_{CO_2} + Q_6 \quad \text{Équation 4.30}$$

Le deuxième bilan de masse est un bilan global:

$$Q_4 = Q_{5,L} + Q_{5,S} + Q_6 \quad \text{Équation 4.31}$$

où  $Q_{5,L}$  et  $Q_{5,S}$  sont les débits massiques de la phase liquide et la phase solide, respectivement dans le courant 5. En fait,  $Q_{5,L}$  est la quantité d'hydrates formée –  $9,2 \times 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$  ou  $33,2 \text{ kg.h}^{-1}$ .

Les deux bilans doivent être résolus en même temps. Une valeur initiale de la pression doit être choisie afin de déterminer la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans le courant 5. La pression initiale est choisie à la valeur de 5 bars proche de la valeur de la pression d'équilibre des hydrates mixtes à  $12,1 \text{ }^\circ\text{C}$  : 8,53 bars. Par conséquent, les hydrates mixtes vont se dissocier et former des hydrates de TBAB, car leur formation se produit à la pression atmosphérique.

Ensuite, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.7 :

Tableau 4.7 - Résultats des bilans massiques au SGL.

Courants	4	6	5
Q (kg/s)	0,264	$4,32 \times 10^{-3}$	0,260
$Q_L$ (kg/s)	0,252	-	0,250
$Q_{HydMix}$ (kg/s)	$1,20 \times 10^{-2}$	-	-
$Q_{HydTBAB}$ (kg/s)	-	-	$9,21 \times 10^{-3}$

Le facteur énergétique doit également être pris en compte, car la température à l'intérieur du SGL doit rester constante et égale à  $12,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Afin de garantir ce principe, un bilan énergétique est appliqué à cet équipement.

$$\begin{aligned}
& \left. \left\{ (1-\varphi_{S,4}) \left[ (1-x_{M,TBAB,4}) C_{P,H_2O} (T_4 - T_{ref}) + x_{M,TBAB,4} (\Delta H_{sol}^0 + C_{P,sol} (T_4 - T_{ref})) \right] + \right\} \right. \\
& \left. \varphi_{S,4} C_{P,HydMix} (T_4 - T_{ref}) \right\} \\
& + Q_{f,HydTBAB}^0 = \\
& \left. \left\{ (1-\varphi_{S,5}) \left[ (1-x_{M,TBAB,5}) C_{P,H_2O} (T_5 - T_{ref}) + \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. x_{M,TBAB,5} (\Delta H_{sol}^0 + C_{P,sol} (T_5 - T_{ref})) \right] + \varphi_{S,5} C_{P,HydMix} (T_5 - T_{ref}) \right\} \right. \\
& \left. + Q_6 C_{P,CO_2} (T_6 - T_{ref}) - Q_{f,HydMix}^0 \right\} \quad \text{Éq. 4.32}
\end{aligned}$$

où  $Q_{f,HydMix}^0$  est la chaleur de formation des hydrates et correspond à la quantité d'hydrate dissocié multiplié par la chaleur de formation à la pression de travail du SGL;  $Q_{f,HydTBAB}^0$  est la chaleur de formation de l'hydrate de TBAB et sa valeur est de  $1,93 \times 10^5$  J. kg<sup>-1</sup> selon Oyama *et al.* (2005).  $\varphi_{S,5}$  est la fraction en hydrates dans le courant 5. Elle est obtenue à partir du bilan massique et correspond à 3,7 % massique.

Cette équation a été résolue avec l'aide de SOLVEUR<sup>®</sup>, et la pression trouvée est de 5,7 bars.

Pour réellement concevoir le SGL, la première chose à faire est de choisir entre une cuve verticale ou horizontale. Étant donné que les valeurs de débits des écoulements sont faibles, un réservoir vertical est choisi, car pour un même volume, ils occupent moins d'espace au sol par rapport aux récipients horizontaux. (Branan, 2005). Il faut ensuite déterminer la vitesse de sédimentation ( $u_t$ ) des gouttelettes de liquide. Cela se fait avec l'équation 4.33 à partir de Sinnott (2003).

$$u_t = \left( \frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 4.33}$$

La valeur obtenue pour  $u_t$  sera multiplié par 0,15 pour fournir une marge de sécurité en cas d'inondation (Sinnott 2003). La valeur obtenue est 0,102 m.s<sup>-1</sup>.

Puis à partir de  $u_t$  et du débit volumique du gaz ( $Q_V$ ) (courant 6), le diamètre minimal de la cuve ( $d_V$ ) est calculé avec l'équation 4.31.

$$d_V = \sqrt{\frac{4Q_V}{\pi u_t}} \quad \text{Équation 4.34}$$

Une valeur de diamètre de 0,07 m est trouvée. Ensuite, il faut calculer la hauteur du coulis à l'intérieur du SGL. En supposant une durée de temps de séjour de 10 min que est une valeur traditionnellement utilisée pour ce type de séparateur (Sinnott 2003), et avec le débit volumique du courant 5, le volume de la suspension obtenu est de 0,14 dm<sup>3</sup>. La hauteur de la suspension est simplement le volume divisé par la surface de la cuve, déterminée avec  $d_V$ . Par conséquent, la hauteur de la suspension est de 0,37 m pour un  $d_V$  de 0,07 m. La distance entre la sortie du gaz et l'entrée de la suspension doit être égale au diamètre de la cuve ou 1 m, selon la valeur la

plus grande, pour assurer le bon dégagement des gouttes de liquide. (Sinnott, 2003). On trouve une hauteur finale de 38,4 m qui est une valeur aberrante. Le diamètre est augmenté afin de diminuer la hauteur. Donc le diamètre est choisi à la valeur de 0,7 m, ce qui correspond à une hauteur de suspension de 0,4 m et une hauteur totale de 2 m. Ainsi, le volume total du séparateur est de 770 dm<sup>3</sup>.

## 4.2.4 Compresseur

Le compresseur est nécessaire pour augmenter la pression du gaz à réinjecter dans la colonne dans les conditions requises. La puissance nécessaire au compresseur est déterminée avec l'équation 4.35 (Sinnott, 2003).

$$W = Z \frac{RT_6}{MM_{CO_2}} \frac{n_{comp}}{n_{comp} - 1} \left[ \left( \frac{P_7}{P_6} \right)^{\frac{(n_{comp}-1)}{n_{comp}}} - 1 \right] \quad \text{Équation 4.35}$$

où l'indice 6 correspond aux conditions du courant 6 à l'entrée du compresseur et l'indice 7 à la courant 7 à la sortie. La valeur de  $n_{comp}$  dépendra de la conception technologique et du fonctionnement de la machine.

Les compresseurs à un seul étage peuvent augmenter la pression jusqu'à un facteur 3 dans le meilleur des cas, et généralement d'un facteur 2. Des taux de compression plus élevés génèrent des échauffements trop importants. Il faut alors utiliser plusieurs compresseurs en série avec des refroidissements intermédiaires (Sinnott 2003).

Dans notre cas ; nous avons besoin de faire varier la pression 5,7 à 16,5 bar, soit un taux de compression de 2,9, ce qui correspond à la limite haute d'un compresseur à un seul étage.

La température après la compression est déterminée par l'équation 4.36 (Sinnott 2003).

$$T_7 = T_6 \left( \frac{P_7}{P_6} \right)^{m_{comp}} \quad \text{Équation 4.36}$$

où  $m_{comp}$  est un terme obtenu à partir de l'efficacité de l'équipement et les propriétés du gaz (Sinnott 2003).

Pour la compression, le facteur  $m_{comp}$  est déterminé avec l'équation 4.38 à partir Sinnott (2003).

$$m_{comp} = \frac{(\gamma - 1)}{\gamma \times \eta} \quad \text{Équation 4.37}$$

où  $\gamma$  est le rapport entre les capacités calorifiques -  $C_p/C_v$ . Pour le CO<sub>2</sub>, la valeur est déterminée à partir 4.38 ;

$$\gamma = \frac{C_p}{C_p - R} = 1,3 \quad \text{Équation 4.38}$$

$\eta$  est le rendement du compresseur. Pour un compresseur à piston, le rendement est de 83% pour un taux de compression de 2,9 (figure 7.5, annexe 7.10). Par conséquent,  $m_{comp}$  est égal à 0,28.  $\eta$  peut être calculé ensuite à partir de 4.39.

$$\eta_{comp} = \frac{1}{1 - m_{comp}} \quad \text{Équation 4.39}$$

La puissance totale de compression peut être déterminée, ainsi que la température de sortie. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.8. La puissance totale est pondérée par le rendement du système.

Tableau 4.8 – Résultats de la compression.

$T_1$ (°C)	12,1
$T_2$ (°C)	16,2
Puissance (J.kg <sup>-1</sup> )	5,99x10 <sup>4</sup>
Puissance (W)	314

## 4.2.5 Echangeur de Chaleur B

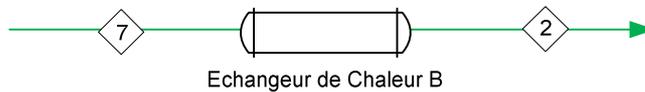


Figure 4.11 – Echangeur de chaleur B et courants respectifs.

L'objectif de l'échangeur de chaleur B est de contrôler la température du courant de gaz qui est injecté dans la colonne à bulles à 15,0 °C. A partir d'un bilan énergétique fait pour les courants 7 et 2, la chaleur échangée est obtenue avec l'équation 4.40 :

$$Q_7 C_{p,7} (T_7 - T_{ref}) + Q_D = Q_2 C_{p,2} (T_2 - T_{ref}) \quad \text{Équation 4.40}$$

où  $T_2$  et  $T_7$  sont présentées dans le tableau 4.9, et  $Q_D$  est la quantité de chaleur nécessaire pour refroidir la température du courant gazeux. La valeur de puissance obtenue est négative car cela correspond à une chaleur retirée au système.

Tableau 4.9 – Données du dimensionnement de l'échangeur de chaleur B.

$Q_2 = Q_7$ (kg.s <sup>-1</sup> )	5,83x10 <sup>-3</sup>
T <sub>2</sub> (°C)	16,5
T <sub>7</sub> (°C)	15,0
Puissance (W)	-6,3

## 4.2.6 Pompes

Il y a trois pompes dans le processus: une pompe (A) entre le stockage et la colonne à bulles, et une autre pompe (B) entre la colonne et le SGL, et une dernière pompe (C) entre le SGL et le stockage. Bien que les deux dernières pompes ne soient pas nécessaires du point de vue de la différence de pression, les deux courants respectifs (4 et 5) contiennent des matières solides, et l'équipement permet aussi de gérer des pressions variables en amont et en aval. Le dimensionnement des pompes a été basé sur les travaux de Sinnott (2003).

L'équation pour dimensionner la pompe est donnée par l'équation 4.41 :

$$\Delta H_{pompe} = \frac{\Delta P}{\rho g} + \frac{\Delta P_f}{\rho g} + \Delta h \quad \text{Équation 4.41}$$

où  $\Delta P$  est la différence entre la pression en aval et en amont ;  $\Delta P_f$  est la perte de pression due au frottement dans la tuyauterie ;  $\Delta h$  est la différence entre la hauteur de liquide après et avant la pompe;  $\rho$  est la masse volumique du fluide transporté.

Le  $\Delta P_f$  est pris par défaut à la valeur de 0,01 MPa afin de s'assurer que la pompe peut continuer à fonctionner même dans avec des tuyaux encrassés. La hauteur maximale est la hauteur du stockage. Le travail requis de la pompe est déterminé par l'équation 4.42 :

$$g\Delta h + \frac{\Delta P}{\rho} - \frac{\Delta P_f}{\rho} = W \quad \text{Équation 4.42}$$

La pression à l'entrée de la pompe doit être suffisamment élevée pour empêcher la cavitation. Le phénomène de cavitation se produit lorsque des bulles de vapeur ou de gaz se forment dans le corps de pompe lorsque la pression est inférieure à la pression de vapeur du liquide (Sinnott, 2003). Pour déterminer la hauteur d'aspiration positive nette (NPSH en anglais) disponible, l'équation 4.43 est utilisée.

$$NPSH = \frac{P_1}{\rho} + h - \frac{\Delta P_f}{\rho} - \frac{P_v}{\rho} \quad \text{Équation 4.43}$$

où  $P_1$  est la pression avant la pompe et  $P_v$  est la pression de vapeur du fluide dans les conditions en amont de la pompe.

Enfin, les résultats obtenus pour la conception des trois pompes sont présentés dans le tableau 4.10.

La pompe A a comme objectif le transport d'une solution de TBAB donc une simple pompe centrifuge est suffisante pour nos besoins. Le type de pompe choisie pour les pompes B et C est une pompe à cavité progressive (pompe Moineau). Ce type de pompe est adaptée aux fluides contenant des solides, et permet de remonter la pression jusqu'à des pressions élevées.

Tableau 4.10 – Données du dimensionnement des pompes.

	A	B	C
Q (kg.s <sup>-1</sup> )	0,26	0,27	0,24
P <sub>1</sub> (Pa)	1,01x10 <sup>5</sup>	1,65x10 <sup>6</sup>	5,73x10 <sup>5</sup>
P <sub>2</sub> (Pa)	1,65x10 <sup>6</sup>	5,73x10 <sup>5</sup>	1,01x10 <sup>5</sup>
ΔP (Pa)	1,55x10 <sup>6</sup>	-1,08x10 <sup>6</sup>	-4,71x10 <sup>5</sup>
ρ <sub>L</sub> (kg.m <sup>-3</sup> )	1031	1033	1033
μ (Pa.s)	6,14x10 <sup>-3</sup>	6,87x10 <sup>-3</sup>	6,70x10 <sup>-3</sup>
P <sub>V</sub> (Pa)	1404	1025	847
NPSH	161	54,5	7,9
W (J.kg <sup>-1</sup> )	1532	-1014	-427
ΔP <sub>pompe</sub> (m)	157	-103	-43
P <sub>W</sub> (W)	397	-269	-103
Q <sub>V</sub> (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,91	0,92	0,84

## 4.2.7 Stockage

La cuve de stockage utilisée est déjà présente dans notre laboratoire. Elle est commune à un autre projet de recherche qui concerne la climatisation par hydrates de TBAB (Douzet, 2011). Elle est déjà remplie d'une solution de TBAB (fraction massique de 0,4). Ses dimensions sont présentées dans le tableau 4.11.

Tableau 4.11 – Dimensions du stockage des hydrates.

Hauteur (m)	1,5
Diamètre (m)	1,1
Volume (m <sup>3</sup> )	1,4

## 4.3 Pilote de captage de CO<sub>2</sub>

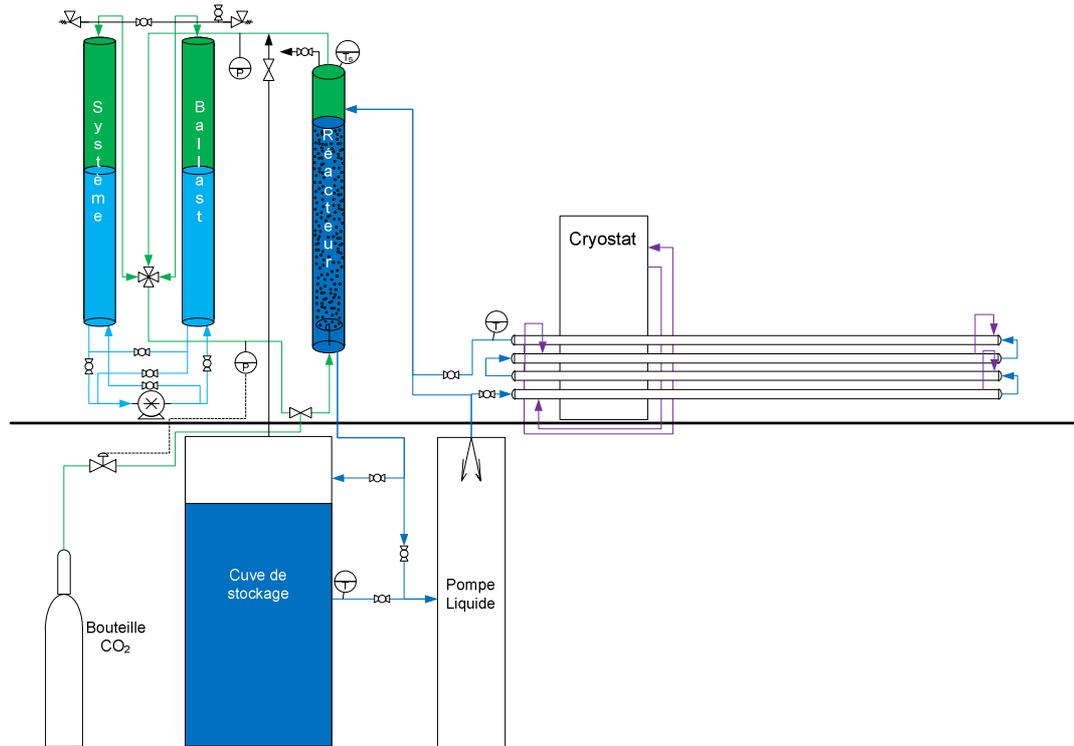


Figure 4.12 – Schéma du pilote de captage de CO<sub>2</sub>.

Dans la figure 4.12, une représentation du procédé final est montrée. Les courants en bleu clair contiennent de l'eau, les courants en bleu foncé correspondent à une solution aqueuse de TBAB avec la présence possible d'hydrates mixtes dans le courant qui sort du réacteur. Le fluide vert correspond à la circulation du CO<sub>2</sub> entre le système de pompage du gaz et la colonne. Le fluide indiqué en violet correspond à la solution d'éthanol qui est utilisée pour refroidir le fluide circulant dans la colonne à bulles. La ligne horizontale noire qui est située entre la colonne et la cuve de stockage symbolise la position du premier étage au-dessous duquel se trouvent la cuve de stockage, la bouteille de CO<sub>2</sub> et la pompe moineau. La colonne à bulles, le système de ballasts et le cryostat avec les échangeurs de chaleur sont situés au premier étage.

Le séparateur gaz-liquide n'a pas encore été construit notre premier objectif étant la modélisation de la formation des hydrates mixtes dans la colonne à bulles. La cuve de stockage fait donc pour l'instant office de séparateur à pression atmosphérique.

### 4.3.1 La colonne à bulles

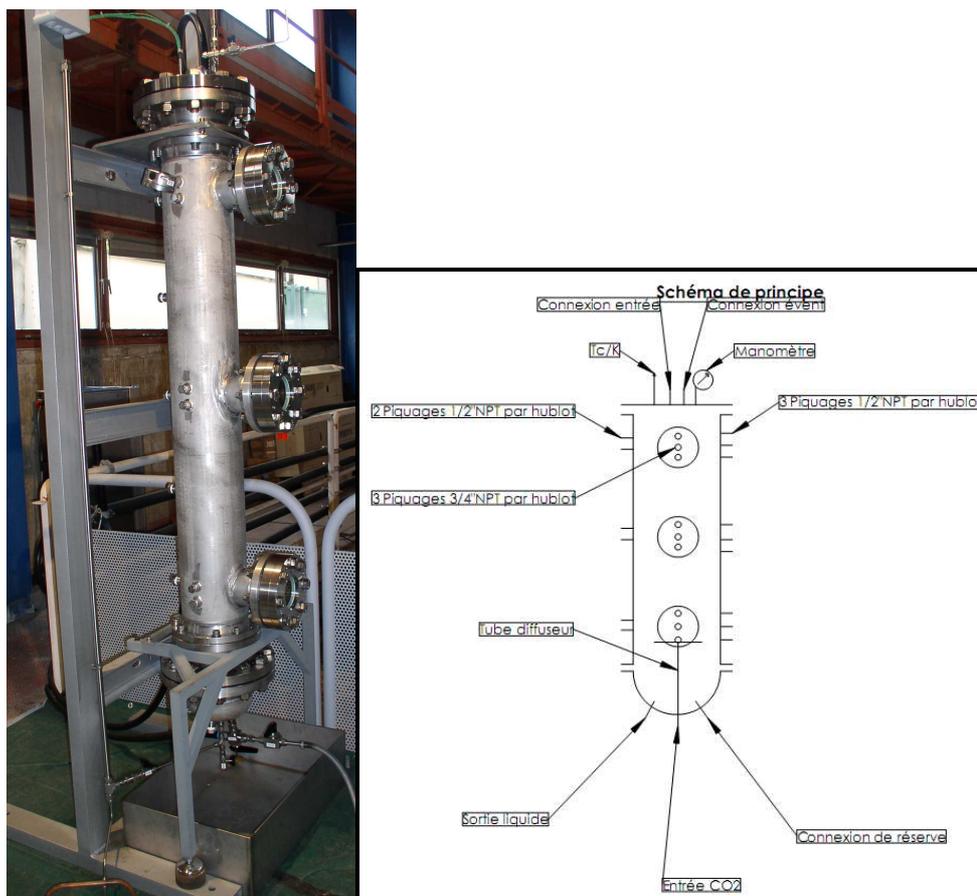


Figure 4.13 – La colonne à bulles avec son schéma de principe.

Le réacteur a été construit par Autoclave France sur les bases des dimensions déterminées dans la section précédente. Il est composé d'un corps et de deux couvercles en Inox 304L. Le corps a un diamètre de 184 mm (intérieur) et une hauteur interne de 1800 mm.

La figure 4.13 montre la colonne à bulles : elle est munie de trois hublots transparents pour permettre la visualisation de l'intérieur de la colonne. Il y a plusieurs connexions dans la colonne qui sont présentées dans la même figure. Les raccords actuellement utilisés correspondent à l'entrée (en haut de la colonne) et la sortie de la phase liquide (en bas de la colonne) ; l'entrée du gaz se fait au moyen d'un tube diffuseur en bas de la colonne et sa sortie sur une connexion située sur le couvercle supérieur. Une vanne pour prélever des échantillons d'hydrates formés est également raccordée à un des piquages sur le corps du réacteur au niveau du hublot intermédiaire. Un manomètre est placé au niveau du hublot haut afin d'avoir un accès visuel rapide à la pression régnant dans le réacteur. Enfin, une rampe de thermocouples est insérée par le haut du réacteur jusqu'au bas (figure 4.14). Elle contient cinq thermocouples du type K pour mesurer la température à cinq hauteurs différentes : 310, 610, 910, 1210 et 1510 mm à partir de la « tête » de la colonne.

Il existe enfin de nombreuses autres connexions placées sur le corps du réacteur qui pourront être utilisées dans l'avenir pour des instruments de mesure additionnels ou pour changer la position d'entrée et de sortie des fluides dans la colonne.



Figure 4.14 – Sondes de température de la colonne à bulles.

### 4.3.2 Système de ballasts

Ce système est une conception originale, conçu pour faire circuler un gaz sous pression, grâce à une circulation d'un liquide (ici de l'eau) entre deux ballasts.

La figure 4.15 montre le système de deux ballasts. Ce système a pour principe de faire circuler de l'eau de l'un à l'autre, alternativement, par l'action d'une pompe. Son fonctionnement est le suivant :

Le système part de l'équilibre où chaque ballast est rempli à mi hauteur par de l'eau (le reste étant occupé par le gaz) ;

La pompe démarre, ce qui provoque le transfert de l'eau d'un ballast vers l'autre ;

Dans le ballast où le niveau de l'eau augmente, la pression augmente sensiblement. Le gaz est ainsi injecté dans le diffuseur en bas de la colonne à bulles ;

Dans l'autre ballast, la baisse du niveau liquide provoque une aspiration qui récupère le gaz provenant du haut de la colonne à bulles ;

Quand le niveau de l'eau arrive à une valeur limite prédéfinie, un système de vannes pneumatique inverse le sens de circulation de l'eau et le rôle de chaque ballast de manière à ce que le gaz ait toujours une circulation du bas vers le haut de la colonne.

L'inconvénient de ce genre de système est que la circulation du gaz se produit seulement quand la pression à l'intérieur du « ballast compresseur » est supérieure à la pression dans le bas de la colonne à bulles. Il en résulte un flux de gaz inconstant, mais ce phénomène diminue avec la pression du système.

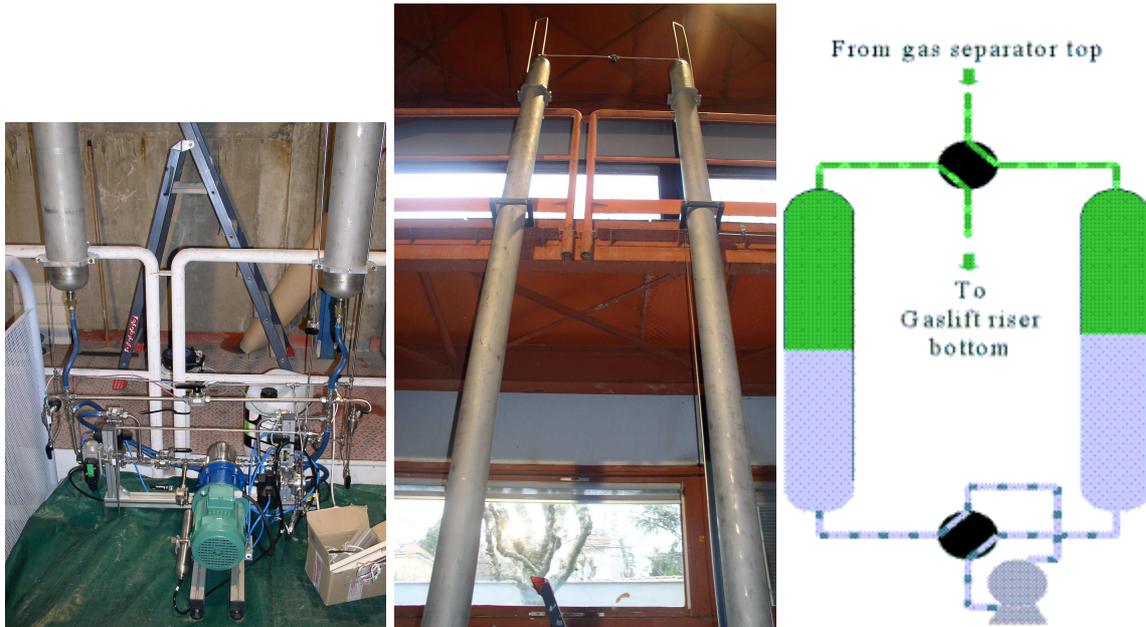


Figure 4.15 – Système de ballasts (à gauche la partie pneumatique et au centre les deux ballasts) et leur schéma du fonctionnement.

Tableau 4.12 – Dimensions des ballasts.

Diamètre (mm)	139
Hauteur (mm)	2748
Volume total (litres)	41,6

Les dimensions des ballasts sont indiquées dans le tableau 4.12 : la pompe utilisée pour faire circuler l'eau dans les ballasts est une pompe Liquiflo modèle M8 de la série MAX<sup>®</sup> (figure 4.16). Elle a un corps en inox 316, avec engrenages en PEEK (Poly-Ether-Ether-Ketone) et un entraînement magnétique. Il y a donc une séparation physique entre le fluide mis en circulation par les engrenages, et le moteur lui-même. Ce type de pompe peut donc fonctionner sous haute pression sans risque de fuites. Ses spécifications sont présentées dans le tableau 4.13.



Figure 4.16 – Pompe à engrenages Liquiflo.

Tableau 4.13 – Spécifications de la pompe à engrenages M8 de Liquiflo.

Débit (m <sup>3</sup> /h)	3
Puissance (W)	750
Vitesse de rotation (tr/min)	1450
Différence de pression maximale (bar)	24

### 4.3.3 Echangeurs de chaleur

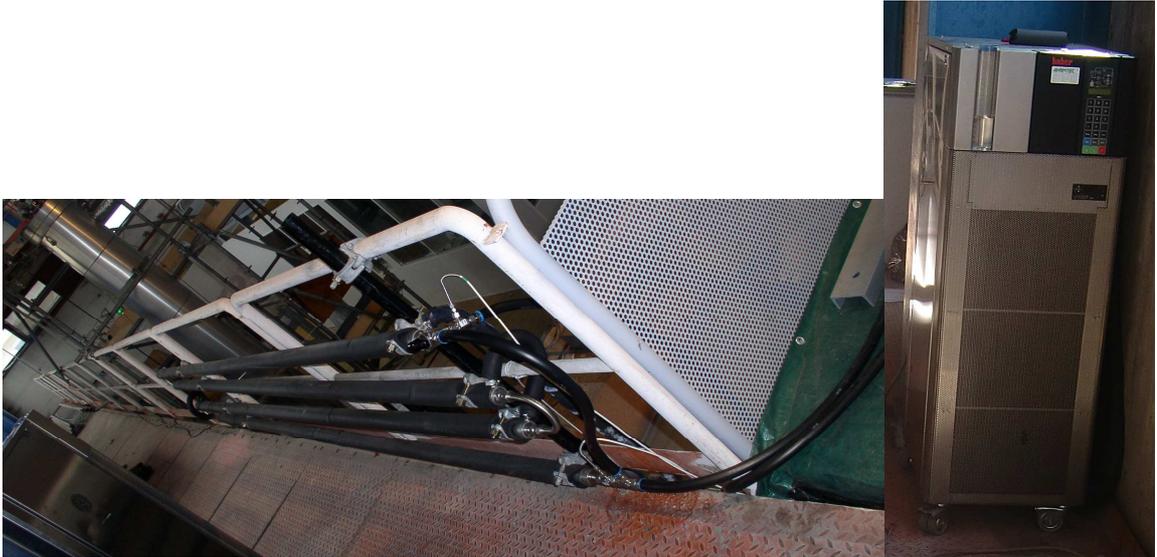


Figure 4.17 – Echangeurs de chaleur et cryostat.

Dans la figure 4.17 sont montrés les échangeurs de chaleur et le cryostat. Leur objectif est le refroidissement de la phase liquide dans la colonne à bulles. Il s'agit donc d'un échangeur externe qui fait circuler la solution de la colonne à bulles dans quatre échangeurs de chaleur concentriques, et la renvoie à la colonne. Le cryostat est connecté aux doubles enveloppes des échangeurs de chaleur de façon à ce que la solution d'éthanol utilisée pour refroidir la solution circule en contrecourant.

Le cryostat utilisé est un Unistat 385 de Huber, ces caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.13.

Les dimensions des échangeurs de chaleur sont montrées dans le tableau 4.14. Ceux-ci ont été volontairement surdimensionnés afin de pouvoir satisfaire rapidement aux éventuels développements du prototype.

Tableau 4.14 – Caractéristiques du cryostat.

Unistat 385	
Gamme de températures d'utilisation (°C)	-85 à +150
Résolution (K)	0,1
Puissance (W)	3000 à 20°C
Débit de la pompe de circulation à la pression extérieure (l/min)	
A 0,1 bar	20
A 0,5 bar	15
Volume interne (litres)	
	2,1
Dimensions (mm)	
Hauteur	1336
Longueur	600
Largeur	460

Tableau 4.15 – Dimensions des échangeurs de chaleur.

Diamètre interne (mm)	19,1
Diamètre externe (mm)	46
Longueur (mm)	4000

#### 4.3.4 Pompe Moineau



Figure 4.18 – Pompe moineau PCM modèle 13H24 avant et après installation.

Pendant les expériences, la solution liquide dans la colonne est toujours en circulation par action de la pompe ce qui la fait circuler entre la colonne et les échangeurs de chaleur pour maintenir la température constante dans le réacteur. Cette pompe assure également le remplissage et la vidange du réacteur en solution liquide (en début et en fin d'essai). Dans la

figure 4.18, l'image à droite correspond à l'emplacement actuel de la pompe, dans la position verticale placée à coté de la cuve de stockage. La pompe a été conçue pour faire circuler une solution de TBAB avec une concentration massique de 40 % et aussi pour être capable de transporter des hydrates en suspension. Les spécifications de la pompe sont montrées dans le tableau 4.16. Dans la configuration actuelle (circulation de la solution en boucle fermée entre la colonne et les échangeurs), elle est capable de fonctionner jusqu'à 20 bar de pression dans la boucle (entrée et sortie de pompe). Elle est également en mesure de travailler à pression atmosphérique en entrée et jusqu'à 20 bar en sortie (pour les développements futurs en boucle ouverte sur la cuve de stockage).

Tableau 4.16 – Spécifications de la pompe moineau modèle 13H24 de PCM.

Débit (m <sup>3</sup> /h)	0,4 – 1,8
Puissance (W)	4000
Pression d'aspiration (bar)	0 – 20
Pression de refoulement (bar)	20

### 4.3.5 Acquisition des données du pilote

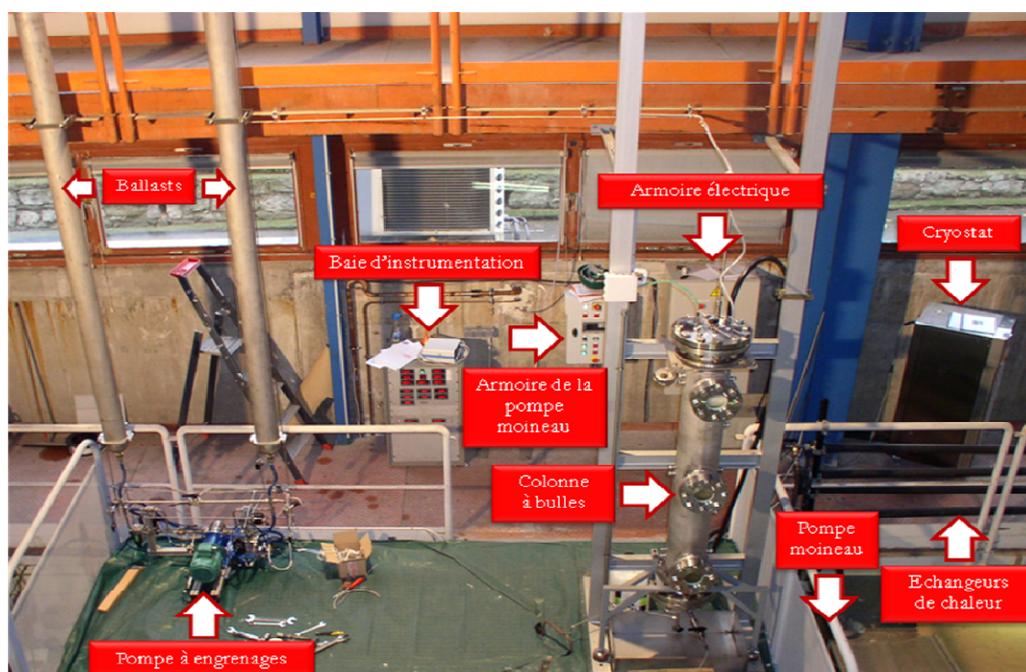


Figure 4.19 – Photo de l'installation avec l'instrumentation.

Les signaux des valeurs de températures et de pression dans l'installation sont envoyés vers des afficheurs WEST dans la baie d'instrumentation placée à côté de l'armoire électrique, présentée dans la figure 4.19. Les afficheurs sont également utilisés pour la gestion des vannes pneumatiques des ballasts.

Les afficheurs sont reliés à un PC pour l'acquisition des données pendant les expériences au moyen du logiciel LABVIEW qui permet la visualisation en temps réel de l'évolution des grandeurs mesurées.

Les figures 4.20, 4.21 et 4.22 représentent les vannes et les capteurs présents sur le pilote de captage de CO<sub>2</sub>. Tous ces éléments sont décrits dans le tableau 4.17.



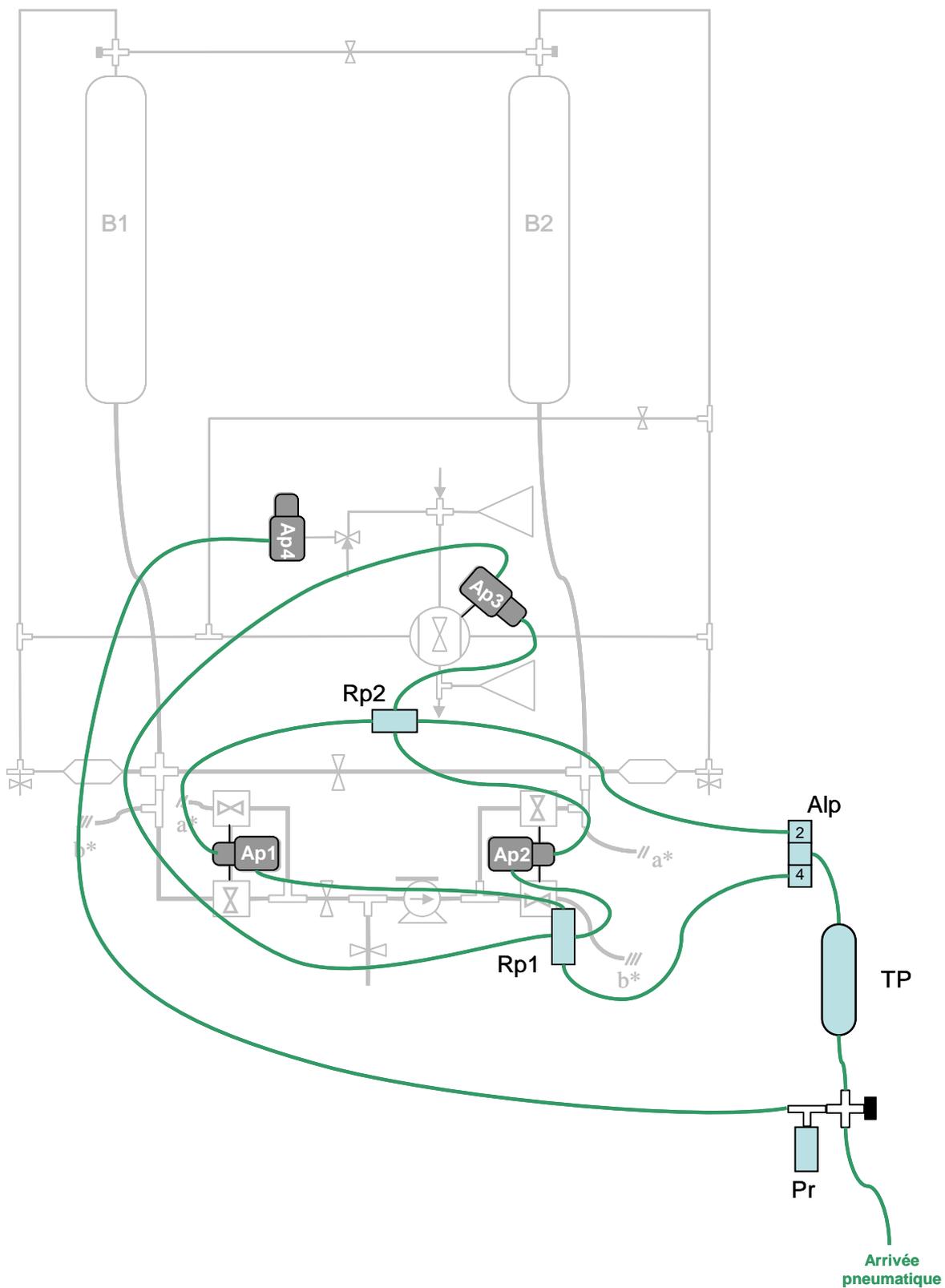


Figure 4.21 – Schéma de la partie d'instrumentation pneumatique du système de ballasts.

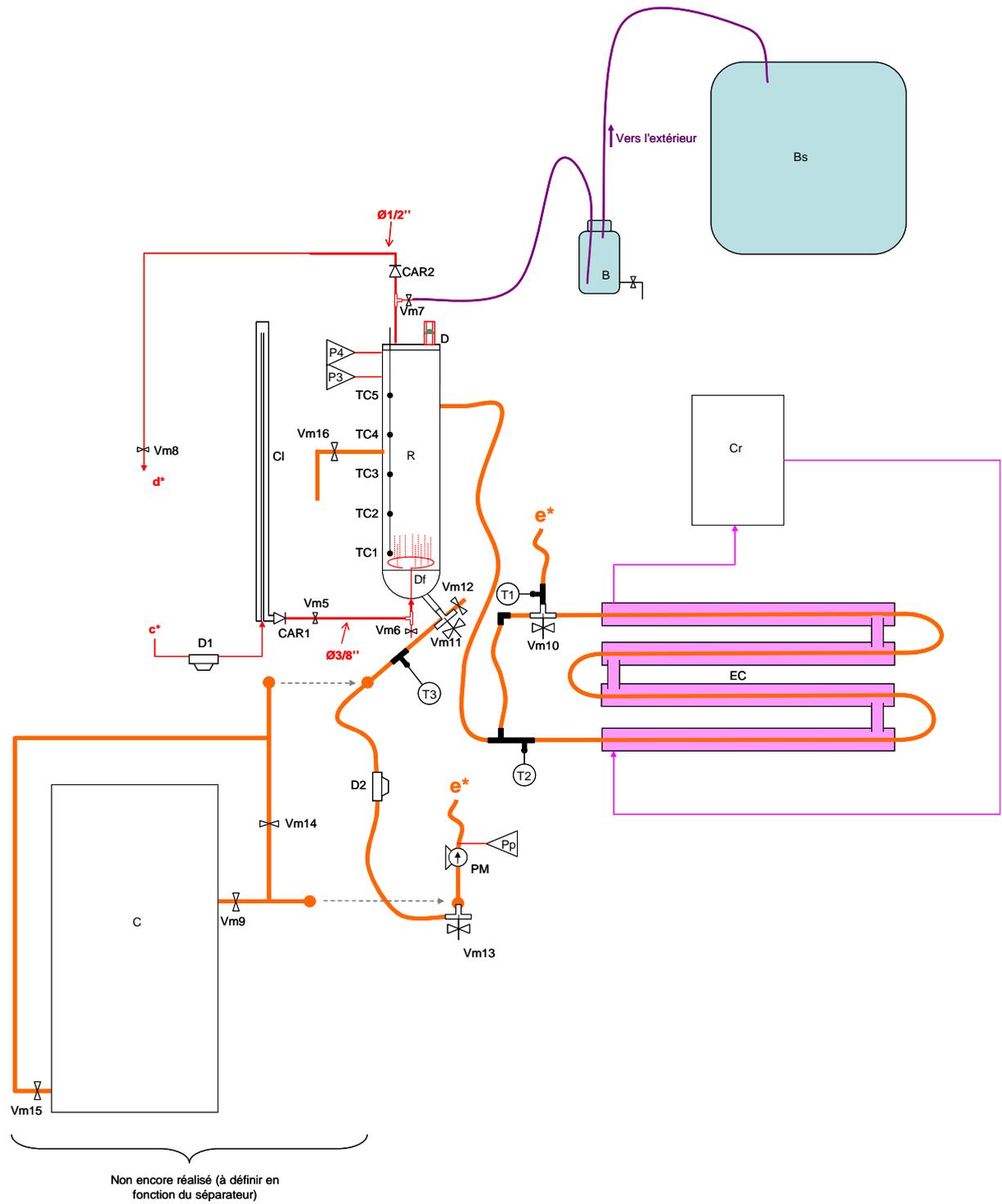


Figure 4.22 – Schéma du réacteur à bulles avec sa partie d'instrumentation.

Tableau 4.17 – Légende des figures 4.20, 4.21 et 4.22.

Repère	Désignation	Rôle	Référence
Alp	Alternateur pneumatique	Alimenter alternativement les actionneurs pneumatiques (selon les mesures de $\Delta P1$ et $\Delta P2$ )	
B	Bonbonne	Bonbonne de récupération de la solution lors de la purge de $CO_2$	Bonbonne LDPE 25L + robinet (Fisher Scientific)
B1	Ballast	Interface eau/gaz pour la mise en circulation du gaz	
B2	Ballast	Interface eau/gaz pour la mise en circulation du gaz	
Bs	Bonbonne de sécurité	Récupération du fluide en cas de rupture du disque D	
C	Cuve de stockage		
CAR1	Clapet anti retour	Empêche la circulation inverse	Swagelock SS-CHS6-1
CAR2	Clapet anti retour	Empêche la circulation inverse du gaz	Swagelock SS-8C-1/3
Cl	Colonne	Empêche le retour de liquide dans le circuit de $CO_2$	
Cr	Cryostat	Contrôler la température du fluide frigopporteur (éthanol) pour l'échangeur EC	Huber Unistat 385

D	Disque de rupture	Sécurité	Zook (via Autoclave) : Support Type ST4 (1/2NPTMx1/2NPTM) avec siège 11/16F Disque plein FPB de 11/16F 25B+/-10% @ 20°C Nickel
D1	Débitmètre Coriolis	Mesurer le débit et la masse volumique du gaz	Micro Motion Série F F025S
D2	Débitmètre Coriolis	Mesurer le débit et la masse volumique du sorbet	Micro Motion Série F F050S
Df	Diffuseur	Générer les bulles de gaz	
EC	Echangeur de chaleur	Ajuster la température de la solution avant cristallisation	
P1	Capteur de pression relative	Mesurer la pression de CO <sub>2</sub> , permet à Ap4 de réguler Vp4	Keller
P2	Capteur de pression relative	Mesurer la pression de CO <sub>2</sub>	Keller
P3	Capteur de pression	Lire la pression dans le réacteur	Capteur visuel Manomètre
P4	Capteur de pression relative	Mesurer la pression dans le réacteur	Keller
PB	Pompe Ballasts	Circulation de l'eau des ballasts	Liquiflo MAG-Drive M8 (moteur de 0.75kW)
PM	Pompe Moineau	Circulation du sorbet	PCM 13H24
Pp	Capteur de pression relative	Mesurer la pression en sortie de pompe PM	

Pr	Pressostat	Arrêter le fonctionnement du système en cas de panne pneumatique	Numatics 3490018
R	Réacteur		
Rp1	Répartiteur pneumatique		
Rp2	Répartiteur pneumatique		
S1	Soupape de sécurité	Sécurité Ballast 1	Swagelok SS-4R3A-SETA
S2	Soupape de sécurité	Sécurité Ballast 2	Swagelok SS-4R3A-SETA
T1	Sonde de température		PT100
T2	Sonde de température		PT100
T3	Sonde de température		PT100
TC1	Sonde de température		Thermocouple
TC2	Sonde de température		Thermocouple
TC3	Sonde de température		Thermocouple
TC4	Sonde de température		Thermocouple
TC5	Sonde de température		Thermocouple
TP	Réservoir tampon d'air comprimé	Permet à Alp de fonctionner sans défaut	
Vm1	Vanne manuelle	Remplissage/vidange en eau	

Vm2	Vanne manuelle	Egalisation du niveau d'eau dans les ballasts	
Vm3	Vanne manuelle	Permet le remplissage (eau) des ballasts	
Vm4	Vanne manuelle	Egalisation de la pression en CO <sub>2</sub> dans les 2 ballasts	
Vm4'	Vanne manuelle	Egalisation de la pression en CO <sub>2</sub> dans les 2 ballasts	
Vm5	Vanne manuelle	Autoriser l'arrivée du CO <sub>2</sub> dans le réacteur	
Vm6	Vanne manuelle	Vidange/remplissage du réacteur	
Vm7	Vanne manuelle	Purge du CO <sub>2</sub>	
Vm8	Vanne manuelle	Autoriser la sortie du CO <sub>2</sub> du réacteur	
Vm9	Vanne manuelle	Autorise la sortie de solution de TBAB de la cuve	
Vm10	Vanne trois voies	Orienté la solution de TBAB dans l'échangeur ou le court-circuite	
Vm11	Vanne trois voies	Permet la sortie de la solution de TBAB du réacteur	
Vm12	Vanne manuelle	Vidange/remplissage du réacteur	
Vm13	Vanne trois voies	Permet de remplir le réacteur depuis un bidon	
Vm14	Vanne manuelle	Permet de court-circuiter la cuve	

Vm15	Vanne manuelle	Permet le retour de la solution de TBAB dans la cuve	
Vm16	Vanne manuelle	Permet la prise d'échantillon dans le réacteur	
Vp1	Vanne pilotée	Permet de faire circuler l'eau d'un ballast vers l'autre	Swagelok SS-63TS8-33DDM
Vp2	Vanne pilotée		
Ap1	Actionneur pneumatique double effet		
Vp1'	Vanne pilotée	Permet de faire circuler l'eau d'un ballast vers l'autre	Swagelok SS-63TS8-33DDM
Vp2'	Vanne pilotée		
Ap2	Actionneur pneumatique double effet		
Vp3	Vanne 4 voies pilotée	Permet l'injection du gaz dans le réacteur en provenance alternative des 2 ballasts	Swagelok SS-45YF8
Ap3	Actionneur pneumatique		
Ap4	Actionneur pneumatique	Régulation de la pression de CO <sub>2</sub>	AirTorque SC00015-4 F04-N-D-11-A Asco G551 A00 1MS
Vp4	Vanne pilotée	Régulation de la pression en CO <sub>2</sub> (en début de manip)	
Vt1	Vanne 3 voies	Purge gaz	
Vt2	Vanne 3 voies	Purge gaz	
ΔP1	Capteur différentiel de pression	Mesurer le niveau d'eau dans le ballast 1	
ΔP2	Capteur différentiel de pression	Mesurer le niveau d'eau dans le ballast 2	

	Tube inox 1/2"	Ligne d'eau	
	Tube souple 1/2"	Ligne d'eau	
	Tube inox 3/4"	Ligne sorbet/solution	
	Tube souple 3/4"	Ligne sorbet/solution	
	Tube inox 1/4" sauf mention contraire	Ligne de gaz	
		Ligne fluide réfrigérant	
		Ligne air comprimé	
		Ligne évacuation gaz	
	Raccord 4 ou 3 voies 3/4"		
	Raccord 4 ou 3 voies 1/4"		
	Raccord 4 ou 3 voies 1/2"		

## 4.4 Protocole du pilote de captage de CO<sub>2</sub>

Au début de chaque expérience, la colonne à bulles est remplie jusqu'à environ 70 % (en volume) de la solution aqueuse de TBAB qui provient de la cuve de stockage, par action de la pompe moineau. Ensuite, par le jeu des différentes vannes, la solution liquide circulera entre la colonne et les échangeurs, toujours avec la même pompe.

La pression de travail désirée est obtenue grâce à l'injection du gaz (en provenance d'une bouteille). Cette pression est contrôlée par une vanne pilotée pneumatiquement (Vp4). Ensuite, la pompe du système des ballasts est mise en marche et le CO<sub>2</sub> commence à circuler entre les ballasts et la colonne.

Après que la pression se stabilise dans le réacteur (dissolution du gaz), le cryostat est mis en marche avec la température de consigne souhaitée. La formation des hydrates est observée par visualisation directe par les hublots du réacteur. Lorsque la solution est cristallisée, la pompe du système des ballasts est arrêtée, le système est isolé de la colonne pour que celle-ci puisse être dégazée.

Lors du dégazage du réacteur, les hydrates mixtes se dissocient et se recristallisent en hydrates de TBAB. Le CO<sub>2</sub> sort du réacteur vers l'atmosphère. Ensuite, le reste de la solution et les hydrates de TBAB peuvent être retournés à la cuve de stockage avec la pompe moineau.

## 4.5 Expériences réalisées avec le pilote

### 4.5.1 Première expérience

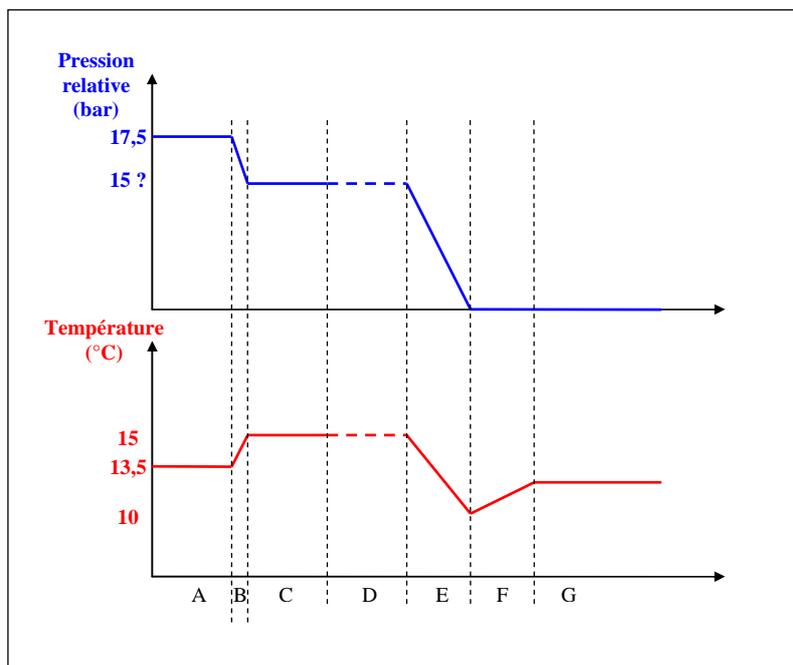


Figure 4.23 – Evolution de la pression et température dans la colonne.

Dans la figure 4.23 les évolutions schématiques de la pression et de la température moyenne dans le réacteur sont montrées pour la première expérience en fonction du temps.

A – La pression est initialement portée à environ 17,5 bar. Il n'y a pas de chute de pression due à la dissolution du CO<sub>2</sub>. Le système semble être suffisamment agité pour que cette dissolution soit quasi instantanée. La température moyenne dans le réacteur semble être d'environ 13,5 °C pour une consigne au cryostat de 10 °C. La pompe Moineau élève la température du fluide d'environ 1°C.

B – Au bout d'environ 1h30, la pression chute à environ 15 bars. La température augmente aussi, ce qui confirme la formation d'hydrates mixtes (également observée au niveau des hublots, voir figure 4.24).



Figure 4.24 – Hydrates mixtes formés dans la colonne à bulles, vue à partir du hublot du milieu.

C – Le système autorégule la pression à la consigne de 15 bars, par ouverture d'une vanne reliée à la bouteille de CO<sub>2</sub> (vanne VP4). La température moyenne dans le réacteur reste constante (environ 15 °C).

D – La pression chute en réalité légèrement et quelques injections manuelles supplémentaires de gaz ont été effectuées. La température reste égale à environ 15 °C. Les hublots indiquent une concentration en hydrates de plus en plus importante.

E – Dégazage du CO<sub>2</sub> jusqu'à pression atmosphérique. La température moyenne dans le réacteur chute. Une possible tendance de la dépendance de la température en fonction de la hauteur semble se dessiner (rampe de thermocouples). Ceci peut être dû à deux raisons :

- détente du CO<sub>2</sub>
- dissociation des hydrates mixtes

Un prélèvement de la suspension en bas de réacteur a été effectué :



Figure 4.25 – Prélèvement d'une partie des hydrates mixtes formées dans la colonne.

Il semble ne sortir qu'une solution liquide avec un aspect presque « moussieux » à une température d'environ 10 °C. Peu de temps après, on observe l'apparition d'hydrates à une température stable d'environ 12,4 °C, valeur constatée par un thermomètre comme photographié sur la figure 4.25. La même tendance semble se retrouver dans le réacteur (étapes E, F et G). Ceci confirme qu'il est possible d'obtenir des hydrates de TBAB à partir de la retro cristallisation d'un hydrate mixte par un simple abaissement de la pression.

La régulation du dégazage est effectuée manuellement par l'intermédiaire d'une vanne, et pendant ce phénomène, la solution a tendance à sortir par la purge et à cristalliser dans la conduite de dégazage et à la boucher. Une bombonne de purge serait une bonne solution pour ce problème.

## 4.5.2 Deuxième expérience

Remarque préalable : Lors de cette expérience, l'amplitude variable de la pression et de la température dans les figures 4.26 et 4.27 est due à un problème d'interférence électrique entre la pompe moineau et le système d'acquisition des données.

La pression a été portée initialement à environ 17,5 bars dans le réacteur. Le phénomène de dissolution du CO<sub>2</sub> a été clairement observé lorsque la pompe Moineau a été mise en route (environ 20 min depuis le début l'expérience avec chute de pression jusqu'à environ 12,5 bars), la pression a ensuite été à nouveau portée à 17,5 bars. Après environ 70 minutes, la pression chute et la température augmente d'un peu plus de 1 °C. Cette cristallisation est confirmée visuellement par les hublots. Le point d'équilibre pour cette solution concentrée à 40% de TBAB semble se diriger vers environ 14,5 °C et 13,5 bars.

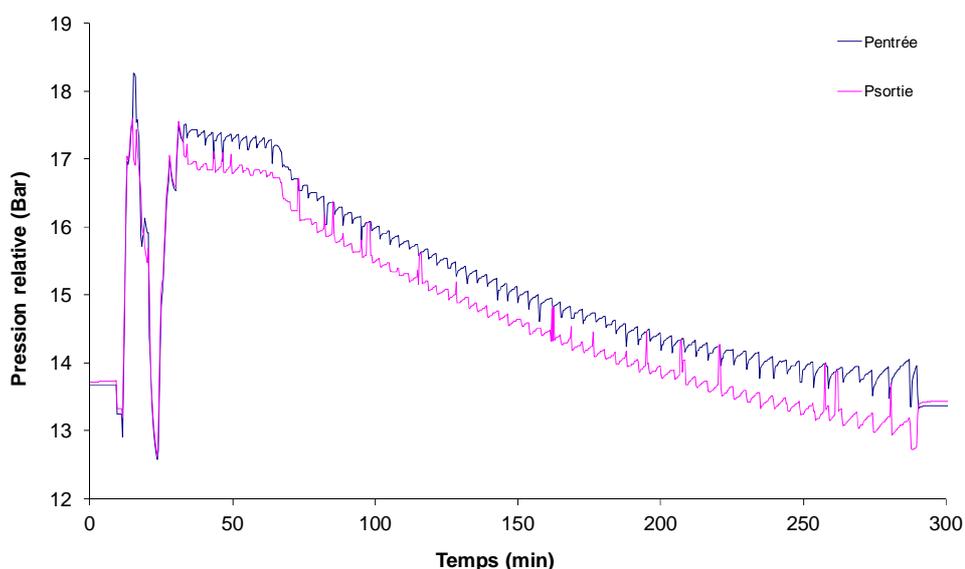


Figure 4.26 – Evolution de la pression dans le réacteur pour la deuxième expérience.

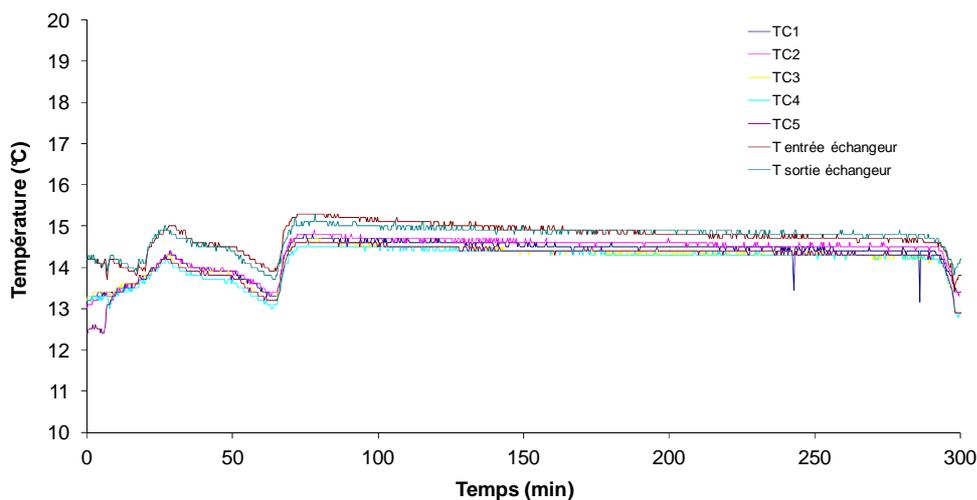


Figure 4.27 – Evolution des températures dans le réacteur pour la deuxième expérience.

En relation aux cinq thermocouples situés à l'intérieur de la colonne, où T1 se situe plus proche du distributeur de gaz et T5 en haut du réacteur, on observe une bonne cohérence entre leurs valeurs avant la cristallisation. Après la formation des hydrates mixtes, on note un léger décalage par rapport à la zone où ils se situent : les thermocouples plus proches de l'entrée de gaz (T1 et T2) ont une température supérieure aux restants. Cette différence est due à la chaleur de formation des semiclathrates et au fait que le transfert de chaleur est réduit due à la croissance et à l'agglomération des blocs d'hydrates dans le réacteur.

### 4.5.3 Troisième expérience

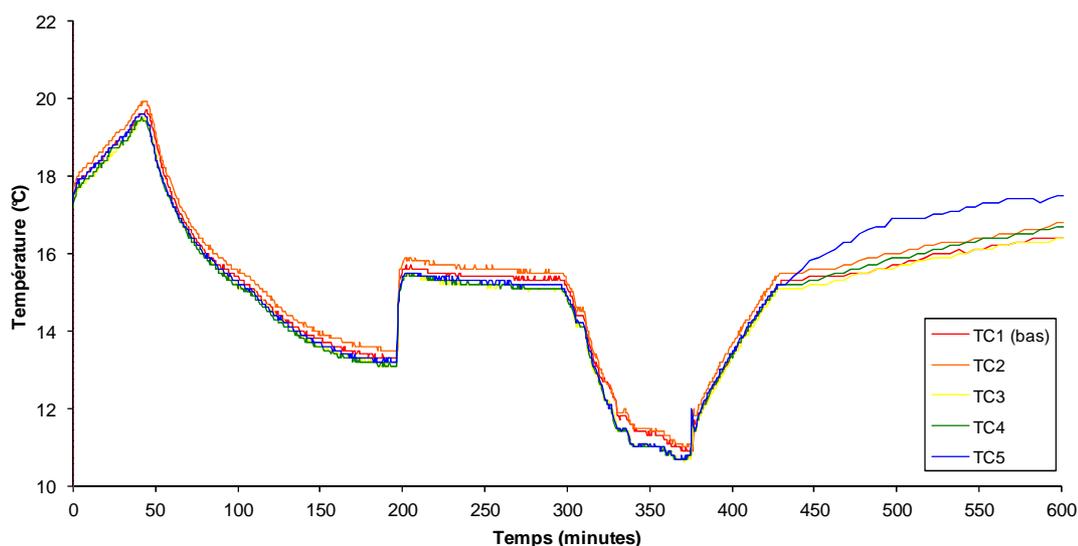


Figure 4.28 – Evolutions des températures dans le réacteur pour la troisième expérience.

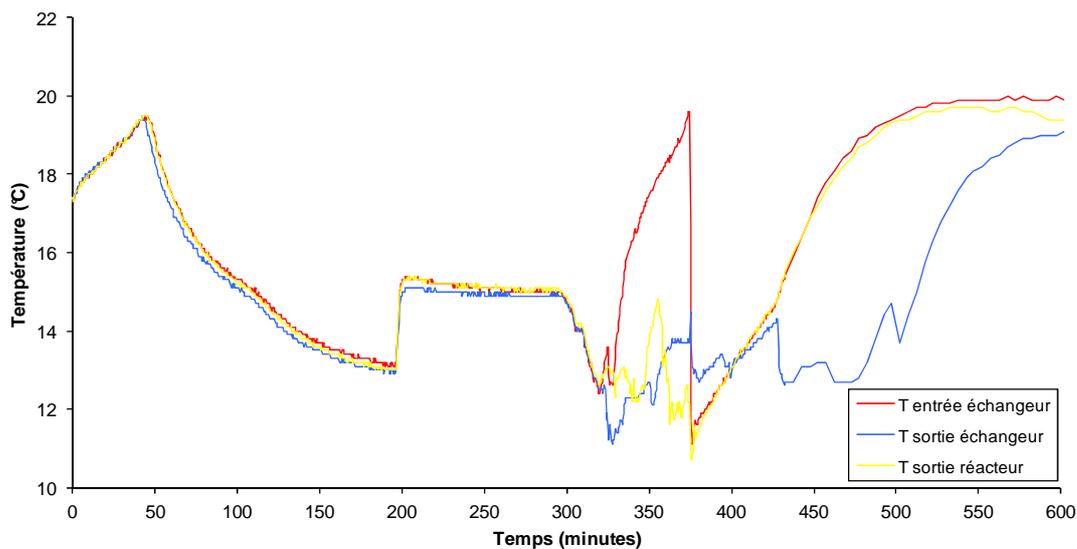


Figure 4.29 – Evolutions des températures dans les échangeurs de chaleur pour la troisième expérience.

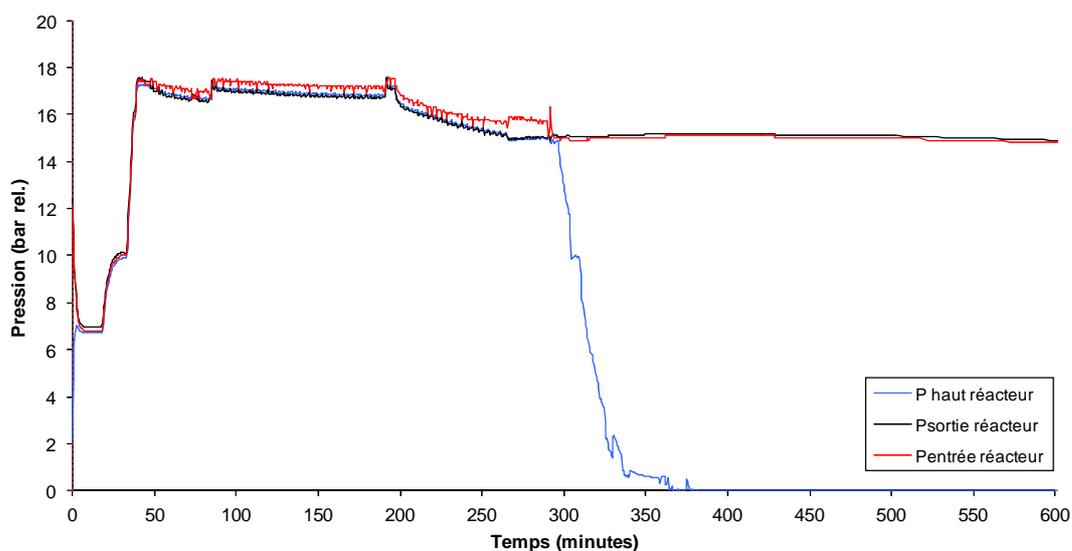


Figure 4.30 – Evolution de la pression dans le réacteur pour la troisième expérience.

La figure 4.28 montre la température dans la colonne à bulles pour la troisième expérience réalisée, alors que la figure 4.29 présente l'évolution de la température dans les échangeurs de chaleur pour la même expérience. La figure 4.30 correspond à l'évolution de la pression dans le réacteur.

L'expérience commence avec l'injection de gaz dans la colonne ; après environ 37 minutes, la pompe moineau est mise en marche de façon à faire circuler la solution entre la colonne à bulles et l'échangeur de chaleur. La pompe du système des ballasts est également mise en route pour faire circuler le gaz. Vers 50 minutes, le cryostat est mis en fonctionnement et provoque

un abaissement de la température dans le réacteur. Après 200 minutes, depuis le début de l'expérience, la cristallisation se manifeste avec une augmentation soudaine de la température, et un abaissement de la pression. La baisse de pression est visible parce que le système de régulation de pression a été déconnecté pour pouvoir observer la cristallisation. Dans la figure 4.30, à partir de 300 minutes, les ballasts ont été arrêtés due à un problème de bouchage car les bulles ont du mal à sortir du diffuseur quand il est chargé en hydrates. Les ballasts ont été en suite isolés, facteur qui montre pourquoi les courbes de pression noir et rouges restent constantes. Peu de temps après, le système est dégazé et a pour conséquence que la courbe bleue chute ce qui correspond à la pression dans le réacteur. En relation à la température, la figure 4.28 montre que durant le dégazage, la température baisse puis semble se stabiliser un peu même si cet événement est moins évident que sur l'échantillon. Ce comportement est du au fait que pendant le dégazage la solution passe a un état de surfusion, c'est-à-dire, la température de la solution de TBAB devienne inférieure à la température de cristallisation des hydrates de TBAB purs. Donc, un phénomène de rétrocrystallisation prend effet avec la transformation de la solution en hydrates de TBAB. Il est plus évident sur les échantillons que dans le réacteur, ainsi il faut maitriser le dégazage de façon à contrôler ce phénomène

#### 4.5.4 Quatrième expérience

Les figures 4.31, 4.32 et 4.33 montrent respectivement l'évolution de la température dans la colonne, dans les échangeurs de chaleur et l'évolution de la pression.

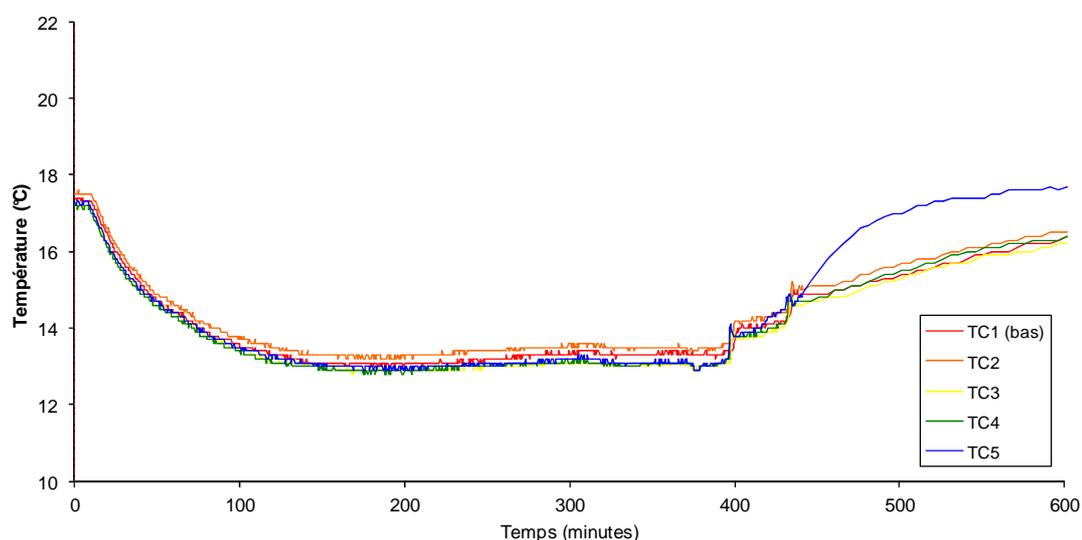


Figure 4.31 – Evolutions des températures dans le réacteur pour la quatrième expérience.

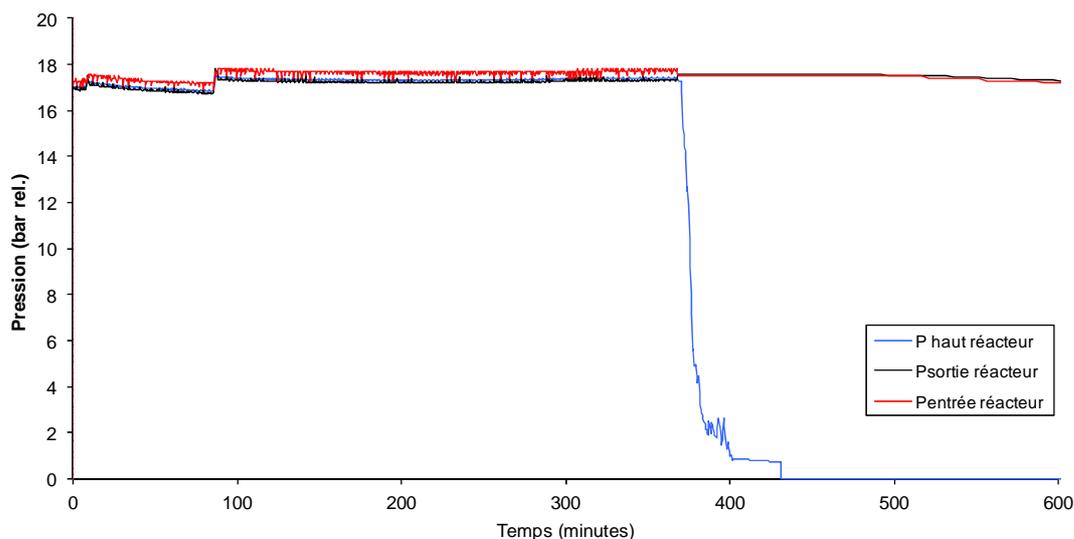


Figure 4.32 – Evolution de la pression dans le réacteur pour la quatrième expérience.

Dans cette expérience, les deux pompes et le cryostat ont été mis en marche simultanément après le remplissage du réacteur avec la solution et le gaz. La consigne dans le cryostat a été mise à 9 °C pour obtenir une température de colonne à 15 °C. Puis, elle a été abaissée de 1 °C après 1h d'expérience, aucune cristallisation ne s'est produite. 30 minutes après, la pression a été augmentée pour initier la cristallisation, mais encore rien ne s'est passé. Avec 306 minutes depuis le début, la consigne dans le cryostat a été baissée encore de 1 °C, sans produire aucune cristallisation pendant 86 minutes. Comme aucune cristallisation n'a été observée, l'expérience a été stoppée. Comme il a été remarqué pendant les expériences dans le réacteur agité que le temps de cristallisation est une variable stochastique due à la durée variable des expériences, la cristallisation n'a pas pris place simplement à cause de cette caractéristique.

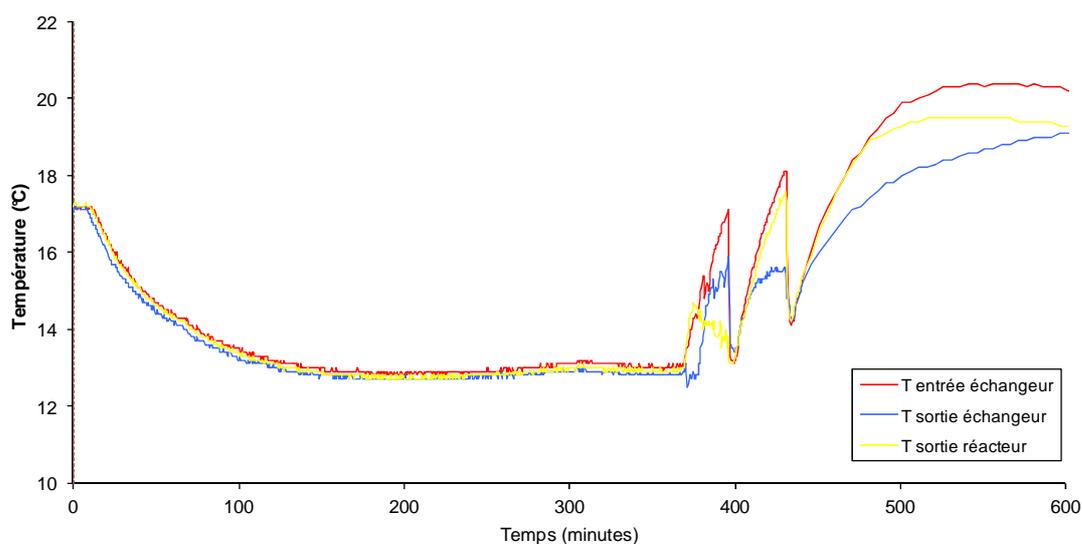


Figure 4.33 – Evolutions des températures dans le réacteur pour la quatrième expérience.

## 4.5.5 Cinquième expérience

Dans cette expérience, le retour de la solution de TBAB s'effectue sur le côté du réacteur au lieu du haut du réacteur. Avec cette nouvelle disposition, une moins bonne agitation est observée. La solution reste limpide même lorsque la circulation du liquide fonctionne (ce qui permet de voir les bulles de  $\text{CO}_2$  du diffuseur). Une bombonne de purge a aussi été installée afin de mieux contrôler le dégazage. Les figures 4.34, 4.35 et 4.36 montrent respectivement les évolutions de la pression et de la température dans la colonne ainsi que les évolutions des températures dans les échangeurs de chaleur. Au début de l'expérience, la pression monte progressivement jusqu'à environ 17,5 bars. Elle est stabilisée à cette valeur à plusieurs reprises pour compenser la dissolution du gaz dans la phase liquide. La température de consigne du cryostat est descendue en plusieurs étapes jusqu'à 8°C. Dans ces conditions, la température du fluide semble se stabiliser à un peu moins de 12 °C.

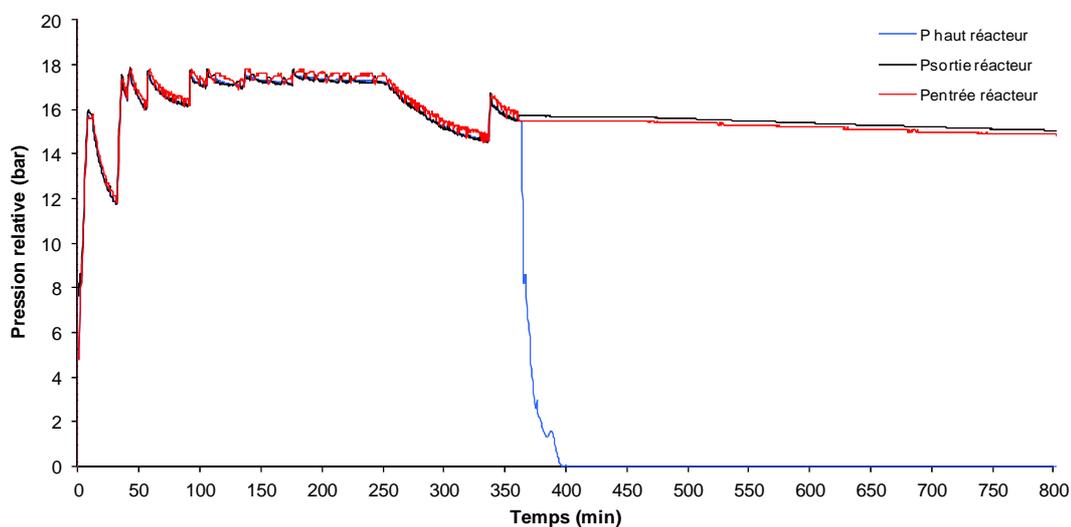


Figure 4.34 – Evolution de la pression dans la colonne.

Vers 250 minutes, la cristallisation se produit avec un pic de température à environ 14,7 °C. Ensuite, une chute de pression à environ 14,6 bars est observée mais l'équilibre ne semble pas encore être atteint à environ 337 minutes après le début de l'expérience. A ce point-là, un rajout de pression est effectué pour maintenir le système à 17,5 bars. Le système est amené vers un nouvel état d'équilibre.

Depuis le commencement de la cristallisation, des prélèvements d'échantillons ont été effectués : le phénomène de « moussage » est toujours observé avec un liquide qui semble être en surfusion à 10 °C, avant de se recristalliser à environ 11 °C. Cette valeur de 11 °C, est exactement entre les valeurs de 10 °C et 12 °C correspondant aux deux types d'hydrate de TBAB (type A et B), et ne permet donc pas d'indiquer lequel des deux a pu se former.

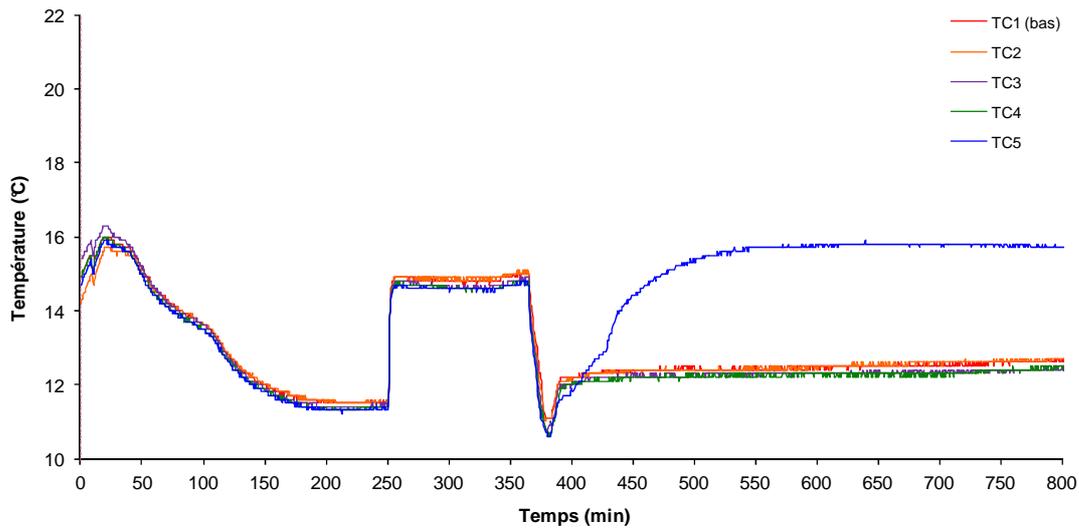


Figure 4.35 – Evolutions des températures dans la colonne.

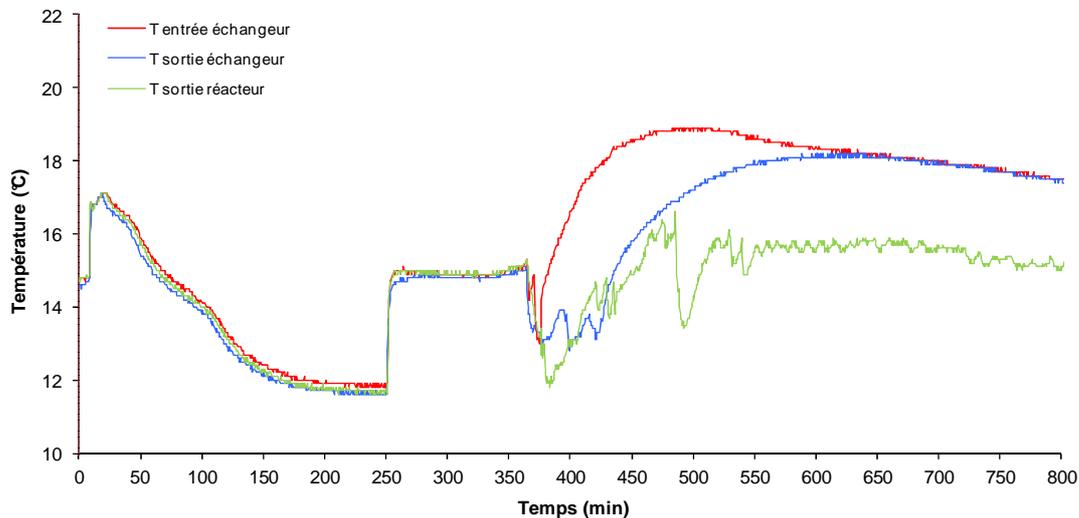


Figure 4.36 – Evolutions des températures dans les échangeurs de chaleur.

Environ 30 minutes après le rajout de pression, le réacteur est vidé au moyen d'un nouveau système de purge. Ce système fonctionne parfaitement en évitant l'entraînement de la phase liquide pendant l'évacuation du gaz. Après cette purge, on semble observer dans le réacteur un phénomène similaire à celui observé dans les échantillons : une surfusion apparente (à environ 10,5 °C) puis un équilibre vers 12,4 °C jusqu'à ce que tous les hydrates soient fondus à 800 minutes.

Le capteur de température TC<sub>5</sub> était en dehors du sorbet pendant l'expérience. Ce capteur se situe à environ 300 mm du haut de la colonne.

Des bulles de  $\text{CO}_2$  continuent pendant plusieurs minutes à sortir de la bombonne de purge ce qui montre que le gaz demeure dans le réacteur, possiblement due à sa dissolution dans la solution et aussi à la dissociation des hydrates mixtes.

Dans cette expérience, la température de travail choisie a été inférieure aux précédentes pour voir si ce facteur avait une influence dans la vitesse de cristallisation, mais ce phénomène a pris plus de temps par rapport aux autres expériences. Néanmoins, il a été observé encore une fois que la cristallisation est un processus stochastique.

## 4.6 Conclusions

Le pilote a été construit à partir des données d'une expérience sur des hydrates mixtes de TBAB et  $\text{CO}_2$  dans un réacteur agité d'environ 1,35 litres. Néanmoins, le pilote arrive à reproduire des résultats similaires avec la formation des hydrates mixtes dans la même gamme de température et pression. En raison d'un meilleur contact entre la phase liquide et le gaz, la vitesse de formation des hydrates a été augmentée par rapport à l'expérience de laboratoire. Il a été constaté que les hydrates mixtes obtenus dans les expériences se dissocient pour former des hydrates de TBAB purs par simple dépressurisation du système. Cette confirmation ouvre la possibilité d'une double utilisation du pilote : pour le captage du  $\text{CO}_2$ , ou comme générateur d'hydrates de TBAB qui peuvent être utilisés ensuite comme fluide frigoporteur stable à pression atmosphérique.

## 5 Conclusions et Perspectives

Ce travail avait trois objectifs principaux : l'élaboration d'un modèle eNRTL pour déterminer les coefficients d'activité des solutions de sels pour l'utilisation dans un logiciel de détermination des conditions d'équilibre de formation des semi clathrates mixtes avec des gaz, le rassemblement d'informations sur les conditions d'équilibre des hydrates mixtes des sels d'ammonium quaternaires avec du dioxyde de carbone, et la conception d'un procédé de production d'hydrates de TBAB associé au captage du CO<sub>2</sub>.

En ce qui concerne le premier objectif, le modèle a été vérifié par des calculs de coefficients osmotiques et de coefficients d'activités ioniques moyens des solutions binaires d'électrolytes forts et des solutions ternaires du type eau-sel<sub>1</sub>-sel<sub>2</sub> avec un ion en commun. Les résultats montrent aussi que le modèle eNRTL donne une description précise de la non-idéalité de la phase liquide des systèmes électrolytes dans les gammes de conditions analysées. Non seulement le modèle reproduit des données thermodynamiques, mais il a aussi la capacité de prédiction par l'utilisation des paramètres déterminés exclusivement à partir des données des systèmes binaires et ternaires sel-sel avec un ion un commun.

Le modèle a aussi été vérifié par rapport à la littérature pour les systèmes ternaires H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> avec une déviation moyenne comprise entre 2,8 et 7,0 %. Pour les systèmes avec du CO<sub>2</sub>, nous avons obtenu des déviations moyennes entre 1 et 2 % pour les cas respectifs de H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl-CO<sub>2</sub>. Par contre, pour le système H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> les déviations entre les valeurs expérimentales et le modèle commencent à 1,3 % mais augmentent avec les concentrations des sels jusqu'à atteindre 18 % pour les solutions plus concentrées. Ce phénomène est dû à l'influence de l'hydratation de l'ion Ca<sup>2+</sup> et aussi parce que l'interaction entre NaCl et CaCl<sub>2</sub> a été négligée, les paramètres de cette interaction étant inconnus.

En ce qui concerne les systèmes avec des sels d'ammonium quaternaires, le système H<sub>2</sub>O-TBAB-CH<sub>4</sub> a été modélisé pour des valeurs de fraction massique du sel de 5, 10, 20 et 30 %. Les résultats obtenus ont été comparés avec la littérature expérimentale. Les déviations moyennes se situent entre 8 et 44 %. Ce décalage est dû au fait qu'on a considéré la structure de type A comme étant la structure de l'hydrate mixte et que les données de la littérature correspondent à un hydrate du type B. Néanmoins, les résultats obtenus sont très prometteurs.

Plusieurs expériences ont été réalisées avec des sels d'ammonium quaternaires. Les expériences avec du TBAB montrent que dans toutes les expériences la pression d'équilibre a chuté d'un facteur 4 par rapport à la pression d'équilibre des hydrates de gaz respectifs. Les hydrates formés sont stables entre 12 et 15 °C pour des pressions allant de 9 à 13 bars pour l'hydrate de TBAB-CO<sub>2</sub> ; et les pressions sont comprises entre 76 et 77 bars pour les hydrates de TBAB-N<sub>2</sub> à 14 et 15°C. Pour le cas des hydrates de TBAB-CH<sub>4</sub>, pour des températures

allant de 14 à 18 °C, les pressions d'équilibre se situent entre 34 et 48 bars. Comparées à la littérature, les données des semiclathrates mixtes TBAB et gaz se révèlent différentes avec une dépendance de la température inférieure aux valeurs de plusieurs auteurs. Néanmoins on a constaté dans la littérature qu'il est difficile de trouver une cohérence entre les courbes d'équilibre de plusieurs auteurs même quand ils utilisent une concentration de sel similaire.

Dans le cas des expériences réalisées avec une solution de TBPB et CO<sub>2</sub>, on observe une baisse de pression environ cinq fois inférieure par rapport aux hydrates de CO<sub>2</sub>. Les données sont cohérentes entre elles et similaires à celles de la littérature. Pour le système TBACl-CO<sub>2</sub>, les données sont similaires pour toutes les expériences effectuées. En revanche, au regard de la littérature, elles semblent avoir une dépendance moins accentuée de la pression sur la température.

Enfin, pour les expériences réalisées avec le système TBAF-CO<sub>2</sub>, les courbes d'équilibre présentent une pente similaire mais sont décalées les unes par rapport aux autres de quelques bars de pression, suivant leur pression de travail initiale. Ce comportement n'a pas été observé avec les autres sels analysés, ce qui pourrait indiquer que la pression du système a une très forte influence sur les hydrates mixtes de TBAF et CO<sub>2</sub>. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus dans la littérature, peut-être en raison d'une possible différence entre les structures formées.

Si on compare entre eux les sels étudiés par rapport à leurs conditions d'équilibre, on observe que les semiclathrates de TBAF se forment au dessus de 20 °C ; entre 23 et 26 °C avec des pressions comprises entre 5 et 15 bars, alors que les hydrates de TBACl se dissocient entre 15 et 17 °C avec des pressions comprises entre 8 et 15 bars. Les semiclathrates de TBPB se sont formées entre 10 et 13 °C avec des pressions allant de 4 à 11 bars ; les hydrates de TBAB se situant juste au dessus des hydrates de TBPB. Les hydrates de TBAF présentent donc les meilleures conditions de formation des hydrates mixtes, mais en raison de leur nature extrêmement corrosive et toxique, il est plus approprié d'utiliser des solutions de TBACl, moins corrosives et toxiques. Les hydrates de TBAB et de TBPB sont très similaires probablement à cause de leur structure chimique très proche. Le choix entre ses deux hydrates dépendra de plusieurs facteurs : notamment le prix du sel, la corrosivité et toxicité, etc.

Un pilote de captage de CO<sub>2</sub> par formation d'hydrates mixtes de TBAB et gaz a été dimensionné à partir des données de l'expérience faite avec TBAB et CO<sub>2</sub> dans le réacteur agité. Il consiste en une colonne à bulles d'un volume de 50 litres où le gaz est injecté dans une solution de TBAB avec une concentration proche du point de congruence (environ 40 %). Le réacteur a été conçu pour une production en continue de 43,4 kg.h<sup>-1</sup> d'hydrates mixtes de TBAB et CO<sub>2</sub>. Ensuite les hydrates mixtes et la solution liquide résiduelle seront transférés dans un séparateur gaz/liquide qui fonctionnera à pression atmosphérique. Au sein de ce séparateur, les semiclathrates mixtes de gaz sont destinés à se dissocier en gaz (CO<sub>2</sub>) et en hydrates purs de TBAB. Le séparateur a été dimensionné pour un débit de production de 33,2 kg.h<sup>-1</sup> d'hydrates

de TBAB. Il aura un volume de 770 litres pour assurer une bonne séparation entre le gaz et le sorbet d'hydrates de TBAB. Ce sorbet est ensuite destiné à être transporté vers une cuve de stockage pour une utilisation comme fluide frigoporteur dans une installation de climatisation.

Une grande partie de cette installation a été construite durant ces travaux de thèse à l'exception du séparateur gaz/liquide. Quelques expériences ont été réalisées où des hydrates mixtes ont été formés dans la colonne à bulles avec un temps de cristallisation inférieur aux expériences réalisées en laboratoire. La raison probable provient sans doute d'un meilleur contact entre le gaz et la solution de sel. L'échelle de temps est passée de quelques jours à seulement quelques heures. Il a aussi été observé qu'après dégazage du réacteur les hydrates mixtes se dissocient automatiquement en hydrates de TBAB si la température du système est proche de leur température de formation. Cette observation ouvre la possibilité d'utiliser le pilote de captage du CO<sub>2</sub> en association avec une application de climatisation.

Pour l'avenir, il reste encore beaucoup de possibilités et de développement sur ce type de technologie. En ce qui concerne le modèle présenté dans ce manuscrit, les objectifs suivants seront l'extension de sa capacité de prédiction de données d'équilibre pour des systèmes de TBAB avec CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> et également pour des mélanges. Pour être capable d'ajouter d'autres sels, il sera nécessaire de trouver les paramètres correspondants pour déterminer leur coefficient d'activité, ou bien les mesurer.

En relation aux expériences thermodynamique faites avec les sels d'ammonium et phosphonium quaternaires, il sera intéressant d'analyser leur potentiel de sélectivité pour la séparation CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, et voir si la sélectivité est meilleure que pour le TBAB. Une autre possibilité est l'utilisation d'un additif cinétique comme le cyclopentane en conjonction avec les additives thermodynamiques étudiées pour améliorer la vitesse de cristallisation. Il a aussi été noté que les hydrates de tétraisoamylammonium quaternaires sont plus stables que les hydrates de tétra-n-butylammonium. Ils sont donc des candidats pour l'amélioration des conditions de formation des hydrates mixtes avec des gaz.

Les perspectives futures pour le pilote sont de multiplier le nombre d'expériences de façon à montrer la répétabilité du procédé, d'analyser et de mesurer le transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide, de déterminer la quantité produite d'hydrates mixtes de CO<sub>2</sub> – TBAB, de modéliser la formation et la croissance des hydrates mixtes dans une colonne à bulles et de réaliser les bilans énergétiques grâce aux débitmètres en cours d'installation. Il faut aussi mieux maîtriser le dégazage du système pour éviter les pertes de solution et de gaz et installer le système de séparation avec l'objectif de faire fonctionner le pilote en boucle ouverte.

## 6 Bibliographie

Adisasmito, S., Frank, R., Sloan, E., 1991. Hydrates of Carbon-Dioxide and Methane Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 36, 68–71.

Akita, K., Yoshida, F., 1974. Bubble Size, Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass-Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 13, 84–91.

Aladko, L. S., Dyadin, Y. A., Rodionova, T. V., Terekhova, I.S., 2002. Clathrate Hydrates of Tetrabutylammonium and Tetraisoamylammonium Halides. *Journal of Structural Chemistry* 43, 990–994 (5).

Aladko, L. S., Rodionova, T. V., Dyadin, Y. A., 2000. *Zh. Obshch. Khim.* 70, 1972–1975.

Aladko, L. S., Dyadin, Y. A., Rodionova, T. V., Terekhova, I.S., 2003a. Effect of size and shape of cations and anions on clathrate formation in the system: Halogenides of quaternary ammonium bases and water. *Journal of Molecular Liquids* 106, 229–238.

Aladko, L. S., Gaponenko, L.A., Dyadin, Y. A., 1982. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* 5.

Aladko, L.S., Dyadin, Y.A., Mikina, T.V., 2003b. Clathrate Formation in Tetraisopentylammonium Bromide-Water System. *Russian Journal of General Chemistry* 73, 503–506.

Alekseev, V.I., Gatilov, Y.V., Polyanskaya, T.M., Bakakin, V.V., Dyadin, Y. A., Gaponenko, L.A., 1982. Characteristic features of the production of the hydrate framework around the hydrophobic-hydrophilic unit in the crystal structure of the clathrate tri-n-butylphosphine oxide 34.5-hydrate. *Journal of Structural Chemistry* 23, 395–399.

Allen, K.W., 1964. Polyhedral Clathrate Hydrates. VIII. The Geometry of the Polyhedra. *The Journal of Chemical Physics* 41, 840–844.

Allen, K.W., Jeffrey, G.A., 1963. On the Structure of Bromine Hydrate. *The Journal of Chemical Physics* 38, 2304–2305.

Arjmandi, M., Chapoy, A., Tohidi, B., 2007. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52, 2153–2158.

ASPEN Technology, Inc., 2009. Aspen Physical Property System - Physical Property Models (Manual No. 7.1). Wheller Road Burlington, MA, USA.

Belandria, V., Mohammadi, A.H., Richon, D., 2009. Volumetric properties of the (tetrahydrofuran + water) and (tetra-n-butyl ammonium bromide + water) systems:

Experimental measurements and correlations. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41, 1382–1386.

Belvèze, L.S., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A., 2004. Modeling of Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Quaternary Ammonium Salts with the Electrolyte-NRTL Equation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43, 815–825.

Benson, B.B., Krause, D., 1976. Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases. *The Journal of Chemical Physics* 64, 689–709.

Bergeron, S., Servio, P., 2008. Intrinsic kinetics of carbon dioxide hydrates. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates., Vancouver.

Beurskens, G., Jeffrey, G.A., McMullan, R.K., 1963. Polyhedral Clathrate Hydrates. VI. Lattice Type and Ion Distribution in Some New Peralkyl Ammonium, Phosphonium, and Sulfonium Salt Hydrates. *The Journal of Chemical Physics* 39, 3311–3315.

Blanco, L.H., Salamanca, Y., Vargas, E.F., 2008. Heats of solution in water of salts of the type  $r4n$ br and  $R2R'2n$ br. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92, 683–686.

Bode, H., Teufer, G., 1955. Die Kristallstruktur der Hexafluorophosphorsäure. *Acta Crystallographica* 8, 611–614.

Bollas, G.M., Chen, C.C., Barton, P.I., 2008. Refined electrolyte-NRTL model: Activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems. *AIChE Journal* 54, 1608–1624.

Bonnefoy, O., 2005. Influence des cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux (THESE). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Bornemann, W., 1877. Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 189, 183–213.

Bouaifi, M., Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., 2001. A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas–liquid reactors and bubble columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 40, 97–111.

Bouchemoua, Amina, Brantuas, P., Herri, Jean-Michel, 2011. Equilibrium data of CO<sub>2</sub>-based semi-clathrates from quaternary ammonium solutions, in: Anderson, G.W.; B.T.; D.L.; T.M.; R. (Ed.), Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). Edimbourg, Royaume-Uni, p. 439.

Branan, C.R., 2005. Rules of Thumb for Chemical Engineers., Fourth Edition Oxford, UK: Elsevier.

Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal* 19, 313–320.

Byk, S.S., Fomina, V.I., 1968. Gas Hydrates. *Russian Chemical Reviews* 37, 469–491.

Chen, C.-C., Bokis, C.P., Mathias, P., 2001. Segment-based excess Gibbs energy model for aqueous organic electrolytes. *AICHE Journal* 47, 2593–2602.

Chen, C.-C., Britt, H.I., Boston, J.F., Evans, L.B., 1982. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AICHE Journal* 28, 588–596.

Chen, C.-C., Evans, L.B., 1986. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AICHE Journal* 32, 444–454.

Chen, C.-C., Song, Y., 2004. Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems. *AICHE Journal* 50, 1928–1941.

Child, W.C., 1964. Thermodynamic Functions for Metastable Ice Structures I and II. *Journal of Physical Chemistry* 68, 1834–1838.

Chisti, M.-Y., 1989. *Airlift Bioreactors*. New York: Elsevier Science Publishers.

Clain, P., Delahaye, Anthony, Fournaison, Laurence, Mayoufi, N., Dalmazzone, D., Fürst, W., 2012. Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow. *Chemical Engineering Journal* 193–194, 112–122.

Clarke, M.A., Bishnoi, P.R., 2004. Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO<sub>2</sub> gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis. *Chemical Engineering Science* 59, 2983–2993.

Danesh, A., 1998. *PVT and Phase Behaviour Of Petroleum Reservoir Fluids*, Volume 47. Elsevier Science.

Darbouret, M., Cournil, M., Herri, J.M., 2005. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants. *Int. J. Refrig.-Rev. Int. Froid* 28, 663–671.

Darbouret, Myriam, 2005. Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide frigoporteur diphasique. Résultats expérimentaux et modélisation (THESE). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Davidson, D., Handa, Y., Ratcliffe, C., Tse, J., Powell, B., 1984. The Ability of Small Molecules to Form Clathrate Hydrates of Structure-II. *Nature* 311, 142–143.

Davidson, D.W., 1973. Clathrate hydrates, in: *Water—A Comprehensive Treatise*. Plenum Press, New York, p. 115.

Deckwer, W. -D., Schumpe, A., 1993. Improved tools for bubble column reactor design and scale-up. *Chemical Engineering Science* 48, 889–911.

Deckwer, Wolf-Dieter, Louisi, Y., Zaidi, A., Ralek, M., 1980. Hydrodynamic Properties of the Fischer-Tropsch Slurry Process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 19, 699–708.

Deschamps, J., Dalmazzone, D., 2009. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2 + CO_2$  and  $CH_4 + CO_2$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98, 113–118.

Dharmawardhana, P.B., 1980. The Measurement of the Thermodynamic Parameters of the Hydrate Structure and the Application of Them in the Prediction of the Properties of Natural Gas Hydrates (THESE). Colorado School of Mines.

Dholabhai, P.D., Englezos, P., Kalogerakis, N., Bishnoi, P.R., 1991. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69, 800–805.

Diamond, L.W., Akinfiyev, N.N., 2003. Solubility of  $CO_2$  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* 208, 265–290.

Douzet, J., 2011. Conception, construction, expérimentation et modélisation d'un banc d'essais grandeur nature de climatisation utilisant un fluide frigoporteur diphasique a base d'hydrates de TBAB (THESE). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Douzet, J., Brantuas, P., Herri, Jean-Michel, 2011. Building of a life size testing unit for air conditioning by using TBAB hydrate slurry as a secondary two-phase refrigerant. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*. Edimbourg, Royaume-Uni, p. 440.

Duc, N.H., Chauvy, F., Herri, Jean-Michel, 2007.  $CO_2$  capture by hydrate crystallization – A potential solution for gas emission of steelmaking industry. *Energy Conversion and Management* 48, 1313–1322.

Dyadin, Y.A, Aladko, L. S., Gaponenko, L.A., 1981. . Presented at the Proceedings of International Microsymposium of Clathrate Compounds and Molecular Inclusion Phenomena, Czechoslovakia.

Dyadin, Y.A, Iakovlyev, I.I., Bondariuk, I.V., Aladko, L. S, Zyelyenina, L.S., 1972. *DOKL AKAD NAUK SSSR* 203, 1068.

Dyadin, Y.A, Kiseleva, L.S., 1980. *Ser. Khim. Nauk* 1, 124.

Dyadin, Y.A, Terekhova, I.S., Polyanskaya, T.M., Aladko, L. S., 1976. Clathrate hydrates of tetrabutylammonium fluoride and oxalate. *Journal of Structural Chemistry* 17, 566–571.

Dyadin, Y.A, Zhurko, F.V., 1984. *Ser. Khim. Nauk* 1, 13.

Dyadin, Y.A., Bondaryuk, I.V., Aladko, L. S., 1995. Stoichiometry of clathrates. *Journal of Structural Chemistry* 36, 995–1045.

Dyadin, Y.A., Udachin, K.A., 1984. Clathrate formation in water-peralkylonium salts systems. *Journal of Inclusion Phenomena* 2, 61–72.

Dyadin, Y.A., Udachin, K.A., 1987. Clathrate polyhydrates of peralkylonium salts and their analogs. *Journal of Structural Chemistry* 28, 394–432.

Dyadin, Y.A., Aladko, L.S., 1977. Compositions of clathrate hydrates of bromine. *Journal of Structural Chemistry* 18, 41–47.

Einstein, A., 1906. A new determination of the molecular dimensions. *Annalen der Physik* 19, 289–306.

Eliseo Amado, G., Blanco, Luis H., 2005. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of dilute aqueous solutions of symmetrical and unsymmetrical quaternary ammonium bromides with a new isopiestic cell at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 233, 230–233.

Englezos, P., Bishnoi, P.R., 1988. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *AIChE Journal* 34, 1718–1721.

Englezos, Peter, Ripmeester, John A., Kumar, R., Linga, P., 2008. Hydrate processes for CO<sub>2</sub> capture and scale up using a new apparatus. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., Naidoo, P., Ramjugernath, D., 2012. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, p.62-71.

Ewing, M.B., Lilley, T.H., Olofsson, G.M., Rätzsch, M.T., Somsen, G., 1995. IUPAC : a report of IUPAC commission 1.2 on thermodynamics: Standard quantities in chemical thermodynamics. Fugacities, activities, and equilibrium constants for pure and mixed phases. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 27, 1–16.

Falabella, B.J., Vanpee, M., 1974. Experimental Determination of Gas Hydrate Equilibrium below the Ice Point *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 13, 228–231.

Fan, S., Lang, X., Wang, Y., Liang, D., Sun, X., Jurcik, B., 2008. Carbon dioxide hydrate formation in a fixed-bed reactor. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Feil, D., Jeffrey, G.A., 1961. The Polyhedral Clathrate Hydrates, Part 2. Structure of the Hydrate of Tetra Iso-Amyl Ammonium Fluoride. *The Journal of Chemical Physics* 35, 1863–1873.

Forster, P., Ramaswamy, V., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge University.

Funazukuri, T., Nishio, M., 1995. Prediction of diffusion coefficients of carbon dioxide in water and in aqueous electrolytic solutions. *Kagaku Kōgaku Ronbunshū* 21, 824–828.

Galindo, A., Gil-Villegas, A., Jackson, G., Burgess, A.N., 1999. SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 10272–10281.

Gaponenko, L.A., Polyanskaya, T.M., Alekseev, V.I., Dyadin, Y. A., 1983. Presented at the 3rd All-Union Conference on the Crystal Chemistry of Inorganic and Coordination Compounds, p. 57.

Gaponenko, L.A., Solodovnikov, S.F., Dyadin, Y.A., Aladko, L.S., Polyanskaya, T.M., 1984. Crystallographic study of tetra-n-butylammonium bromide polyhydrates. *Journal of Structural Chemistry* 25, 157–159.

Glew, D.N., Hames, D.A., 1969. Bromine chloride clathrate gas hydrate. *Canadian Journal of Chemistry* 47, 4651–4654.

Gough, S.R., Ripmeester, J. A., Davidson, D.W., 1975. 1, 4-Dioxane hydrate: Dielectric absorption by a nondipolar enclathrated molecule. *Canadian Journal of Chemistry* 53, 2217–2222.

Handa, Y.P., Tse, John S., 1986. Thermodynamic properties of empty lattices of structure I and structure II clathrate hydrates. *Journal of Physical Chemistry*. 90, 5917–5921.

Harris, I.W.H., 1932. Bromine hydrate. *Journal of the Chemical Society* 582–585.

Hashemi, S., Macchi, A., Servio, Phillip, 2009. Gas-liquid mass transfer in a slurry bubble column operated at gas hydrate forming conditions. *Chemical Engineering Science* 64, 3709–3716.

Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A., 2011. Gas hydrate equilibria for CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria* 301, 171–190.

Herri, Jean-Michel, Chassefiere, E., 2012. Carbon dioxide, argon, nitrogen and methane clathrate hydrates: Thermodynamic modelling, investigation of their stability in Martian atmospheric conditions and variability of methane trapping. *Planet Space Sci.* 73, 376–386.

Hikita, H., Asai, S., Tanigawa, K., Segawa, K., Kitao, M., 1980. Gas hold-up in bubble columns. *The Chemical Engineering Journal* 20, 59–67.

Hill, P.G., 1990. A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H<sub>2</sub>O. *Journal of physical and chemical reference data* 19, 1233–1274.

Holder, G.D., Zetts, S.P., Pradhan, N., 1988. Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates: A Review. *Reviews in Chemical Engineering* 5, 1–70.

Hsieh, C.-M., Sandler, S.I., Lin, S.-T., 2010. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria* 297, 90–97.

Hsieh, M.-K., Yeh, Y.-T., Chen, Y.-P., Chen, P.-C., Lin, S.-T., Chen, L.-J., 2012. Predictive Method for the Change in Equilibrium Conditions of Gas Hydrates with Addition of Inhibitors and Electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 2456–2469.

Hsieh, M.-T., Lin, S.-T., 2011. A predictive model for the excess Gibbs free energy of fully dissociated electrolyte solutions. *AIChE Journal* 57, 1061–1074.

Jeffrey, G.A., 1984. Hydrate inclusion compounds, in: *Inclusion Compounds*. Academic Press, London, p. 135.

Jeffrey, G.A., McMullan, R.K., 1962. Polyhedral Clathrate Hydrates. IV. The Structure of the Tri n-Butyl Sulfonium Fluoride Hydrate. *The Journal of Chemical Physics* 37, 2231–2239.

Jeffrey, G.A., McMullan, R.K., 1967. The Clathrate Hydrates, in : *Progress in Inorganic Chemistry* 8. John Wiley & Sons, Inc., pp. 43–108.

John, V. T., Holder, G. D., 1981. Choice of cell size in the cell theory of hydrate phase gas-water interactions. *J. Phys. Chem.* 85, 1811–1814.

John, V. T., Papadopoulos, K.D., Holder, G. D., 1985. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *AIChE Journal* 31, 252–259.

John, Vijay T., Holder, Gerald D., 1985. Langmuir constants for spherical and linear molecules in clathrate hydrates. Validity of the cell theory. *The Journal of Physical Chemistry* 89, 3279–3285.

Kamata, Y., Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H., 2004. Gas separation method using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate. *Japanese Journal of Applied Physics: Part 1 - Regular Papers, Short Notes & Review Papers.* 43, 362–365.

Kamata, Yasushi, Ebinuma, T., Oyama, HiroY.ki, Shimada, Wataru, Narita, Hideo, Yamakoshi, Y., 2005. Hydrogen sulfide separation using TBAB hydrate. Presented at the Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates., Trondheim.

Kang, S.-P., Lee, H., Lee, C.-S., Sung, W.-M., 2001. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria* 185, 101–109.

Kantarci, N., Borak, F., Ulgen, K.O., 2005. Bubble column reactors. *Process Biochemistry* 40, 2263–2283.

Kihara, T., 1951. The Second Virial Coefficient of Non-Spherical Molecules. *Journal of the Physical Society of Japan* 6, 289–296.

King, R.B., 1972. Chemical applications of topology and group theory. *Theoretica Chimica Acta* 25, 309–318.

Klauda, J.B., Sandler, S.I., 2000. A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 39, 3377–3386.

Korolev, V.P., 2004. Intercomponent Interaction Parameters and Hydrophobic Effects in Waterframe01-Alkanolframe1Xenon Ternary Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry* 78, 1187–1195.

Kustov, A., Bekeneva, A., Saveliev, V., Korolyov, V., 2002. Solvation of Tetraethyl- and Tetrabutylammonium Bromides in Aqueous Acetone and Aqueous Hexamethyl Phosphoric Triamide Mixtures in the Water-Rich Region. *Journal of Solution Chemistry* 31, 71–80.

Kustov, A.V., Emel'yanov, A.A., Syshchenko, A.F., Krest'yaninov, M.A., Zheleznyak, N.I., Korolev, V.P., 2006. A calorimetric setup for measuring heat effects of processes in solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 80, 1532–1536.

Kustov, A.V., Korolev, V.P., 2006. The enthalpies and heat capacities of hydration of ammonium and tetraalkylammonium bromides. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 80, 56–62.

Kwaterski, Matthias, Herri, J.M., 2013. Modelling gas Hydrate Equilibria using the Electrolyte Non-Random Two-Liquid (eNRTL) Model. *Fluid Phase Equilibria*.

Lee, J.D., Kim, Y.S., Lee, H.J., Kim, Y.D., 2008. A study of desalination using CO<sub>2</sub> hydrate technology. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Lennard-Jones, J.E., Devonshire, A.F., 1937. Critical Phenomena in Gases. I. *Proc. R. Soc. Lond. A* 163, 53–70.

Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, Xuemei, Liang, Deqing, 2009. CO<sub>2</sub> capture from binary mixture via forming hydrate with the help of tetra-n-butyl ammonium bromide. *Journal of Natural Gas Chemistry* 18, 15–20.

Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, Xuemei, Wang, Yanhong, 2010. Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for CO<sub>2</sub> in the Presence of Tetra-n-butyl Ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride). *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 3212–3215.

Lin, W., Delahaye, A., Fournaison, L., 2008. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO<sub>2</sub> + TBAB. *Fluid Phase Equilibria* 264, 220–227.

Lindenbaum, S., Boyd, G.E., 1964. Osmotic and activity coefficients for the symmetrical tetraalkyl ammonium halides in aqueous solution at 25 degree. *Journal of Physical Chemistry* 68, 911–917.

Linga, P., 2009. Separation of carbon dioxide from flue gas (post-combustion capture) via gas hydrate crystallization.

Linga, P., Kumar, R., Lee, Ju Dong, Ripmeester, J., Englezos, Peter, 2010. A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: Application to capture of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 630–637.

Linke, W.F., 1958. Solubilities: inorganic and metal organic compounds: A revision and continuation of the compilation by A. Seidell. Fourth Edition. Two Volumes, 4th ed. Van Nostrand.

Lipkowski, J., Suwinska, K., Rodionova, T.V., Udachin, K.A., Dyadin, Yu.A., 1994. Phase and X-ray study of clathrate formation in the tetraisoamylammonium fluoride-water system. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 17, 137–148.

Lipkowski, J., Komarov, V.Y., Rodionova, T. V., Dyadin, Yu. A., Aladko, L. S., 2002. The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate  $(C_4H_9)_4NBR \cdot 21/3H_2O$ . *Journal of Supramolecular Chemistry* 2, 435–439.

Luckas, M., Krissmann, J., 2001. *Thermodynamik der Elektrolytlösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*, 2001st ed. Springer.

Luo, Y.-T., Zhu, J.-H., Fan, S.-S., Chen, G.-J., 2007. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column. *Chemical Engineering Science* 62, 1000–1009.

Makino, T., Yamamoto, T., Nagata, K., Sakamoto, Hiromi, Hashimoto, S., Sugahara, T., Ohgaki, K., 2010. Thermodynamic Stabilities of Tetra-n-butyl Ammonium Chloride +  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , or  $C_2H_6$  Semiclathrate Hydrate Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 839–841.

Manakov, A.Y., Skiba, S.S., 2007. Application of clathrate compounds for hydrogen storage. *Russian Journal of General Chemistry* 77, 740–751.

Matsuo, S., Okaya, K., Sadaki, J., Suzuki, H., 2008. A study on preservation characteristics of hydrate for natural gas stockpiling. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Maumené, M.E., 1883. Sur les hydrates de chlore. *Bulletin de la Société chimique de France* 39, 397–398.

Mayoufi, N., 2010. Caractérisation de coulis d'hydrates contenant du  $CO_2$  appliqués à des systèmes frigorifiques (THESE). ENSTA ParisTech.

Mayoufi, N., Dalmazzone, D., Fürst, W., Delahaye, Anthony, Fournaison, Laurence, 2010.  $CO_2$  Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 1271–1275.

Mckoy, V., Sinanoğlu, O., 1963. Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. *The Journal of Chemical Physics* 38, 2946–2956.

McMillan, W.G., Mayer, J.E., 1945. The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems. *The Journal of Chemical Physics* 13, 276–305.

McMullan, R., Jeffrey, G.A., 1959. Hydrates of the Tetra n-butyl and Tetra i-amyl Quaternary Ammonium Salts. *The Journal of Chemical Physics* 31, 1231–1234.

McMullan, R.K., Bonamico, M., Jeffrey, G.A., 1963. Polyhedral Clathrate Hydrates. V. Structure of the Tetra-n-butyl Ammonium Fluoride Hydrate. *The Journal of Chemical Physics* 39, 3295–3310.

McMullan, R.K., Jeffrey, G.A., Jordan, T.H., 1967. Polyhedral Clathrate Hydrates. XIV. The Structure of  $(CH_3)_3CNH_2 \cdot 9\frac{3}{4}H_2O$ . *The Journal of Chemical Physics* 47, 1229–1234.

McMullan, R.K., Jeffrey, G.A., Panke, D., 1970. Polyhedral Clathrate Hydrates. XVI. Structure of Isopropylamine Octahydrate. *The Journal of Chemical Physics* 53, 3568–3577.

McMullan, R.K., Mak, T.C.W., Jeffrey, G.A., 1966. Polyhedral Clathrate Hydrates. XI. Structure of Tetramethylammonium Hydroxide Pentahydrate. *The Journal of Chemical Physics* 44, 2338–2345.

Mehta, A.P., Sloan, E.D., 1996. Improved thermodynamic parameters for prediction of structure H hydrate equilibria. *AICHE Journal* 42, 2036–2046.

Meissner, H.P., Kusik, C.L., 1972. Activity coefficients of strong electrolytes in multicomponent aqueous solutions. *AICHE Journal* 18, 294–298.

Michelsen, M.L., 1990. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria* 60, 213–219.

Miller, S. L., Smythe, W. D., 1970. Carbon dioxide clathrate in the martian ice cap. *Science* 170, 531–533.

Miller, S. L., Gough, S.R., Davidson, D.W., 1977. Two clathrate hydrates of dimethyl ether. *J. Phys. Chem.* 81, 2154–2157.

Mock, B., Evans, L.B., Chen, C.-C., 1986. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. *AICHE Journal* 32, 1655–1664.

Mooijer - van dan Heuvel, M., 2004. Phase Behaviour and Structural Aspects of Ternary Clathrate Hydrate Systems. The Role of Additives. Technische Universiteit Delft.

Moo-Young, M., Blanch, H.W., 1981. Design of biochemical reactors mass transfer criteria for simple and complex systems - Springer. *Advances in Biochemical Engineering* 19, 1–69.

Nakata, T., Hirai, K., Takaoki, T., 2005. Study of natural gas hydrate (NGH) carriers. Presented at the Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim.

Nakayama, H., 1981. Solid-liquid and liquid-liquid phase equilibria in the symmetrical tetraalkylammonium halide-water systems. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 54, 3717–3722.

Nakayama, H., Watanabe, Kazuichi, 1976. Hydrates of Organic Compounds. II. The Effect of Alkyl Groups on the Formation of Quaternary Ammonium Fluoride Hydrates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 49, 1254–1256.

Namiot, A.Y., Bukhgalter, E.B., 1965. Clathrates formed by gases in ice. *Journal of Structural Chemistry* 6, 873–874.

Ogawa, T., Ito, T., Watanabe, Kenji, Tahara, K., Hiraoka, R., Ochiai, J., Ohmura, R., Mori, Y.H., 2006. Development of a novel hydrate-based refrigeration system: A preliminary overview. *Applied Thermal Engineering* 26, 2157–2167.

Ota, M., Seiko, M., Endou, H., 2005. Gas separation process of carbon dioxide from mixed gases by hydrate production. Presented at the Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim.

Oyama, H., Ebinuma, T., Nagao, Jiro, Narita, H., Shimada, W., 2008. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Oyama, Hiroyuki, Shimada, Wataru, Ebinuma, Takao, Kamata, Yasushi, Takeya, Satoshi, Uchida, Tsutomu, Nagao, Jiro, Narita, Hideo, 2005. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. *Fluid Phase Equilibria* 234, 131–135.

Öztürk, S.S., Schumpe, A., Deckwer, W.-D., 1987. Organic liquids in a bubble column: Holdups and mass transfer coefficients. *AIChE Journal* 33, 1473–1480.

Papaiconomou, N., Simonin, J.-P., Bernard, O., Kunz, W., 2002. MSA-NRTL model for the description of the thermodynamic properties of electrolyte solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 4435–4443.

Paricaud, P., 2011. Modeling the Dissociation Conditions of Salt Hydrates and Gas Semiclathrate Hydrates: Application to Lithium Bromide, Hydrogen Iodide, and Tetra-*n*-butylammonium Bromide + Carbon Dioxide Systems. *J. Phys. Chem. B* 115, 288–299.

Perry, R.H., Green, D.W., 1998. Perry's chemical engineers' handbook, 7th Edition. McGraw-Hill.

Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*. 77, 268–277.

Pitzer, K.S., 1980. Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2902–2906.

Redlich, O., Kwong, J.N.S., 1949. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* 44, 233–244.

Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal* 14, 135–144.

Ripmeester, J. A., Davidson, D.W., 1977. Some New Clathrate Hydrates. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 43, 189–195.

Ripmeester, John A., Englezos, Peter, Kumar, R., 2008. The gas hydrate process for separation of CO<sub>2</sub> from fuel gas mixture: macro and molecular level studies. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Robinson, R.A., Stokes, R.H., 2002. *Electrolyte Solutions: Second Revised Edition*, 2 Revised. Ed. Dover Publications.

Rodionova, T.V., Dyadin, Y.A., Udachin, K.A., Lipkowski, Y., Suwinska, K., 1995. Clathrate formation in (i-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>-k(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>k</sub>NF-H<sub>2</sub>O (k=1,2,3) binary systems. *Journal of Structural Chemistry* 36, 458–464.

Shimada, Wataru, Ebinuma, Takao, Oyama, Hiroyuki, Kamata, Yasushi, Takeya, Satoshi, Uchida, Tsutomu, Nagao, Jiro, Narita, Hideo, 2003. Separation of gas molecule using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals. *Japanese Journal of Applied Physics* 42, L129–L131.

Shimada, Wataru, Shiro, M., Kondo, H., Takeya, Satoshi, Oyama, Hiroyuki, Ebinuma, Takao, Narita, Hideo, 2005. Tetra-n-butylammonium bromide–water (1/38). *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 61, o65–o66.

Sinnott, R.K., 2003. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, 3rd ed. Butterworth-Heinemann.

Sloan, E. Dendy Jr., Koh, Carolyn., 2007. *Clathrate hydrates of natural gases*, Third edition. Crc press.

Soave, g., 1972. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27, 1197–1203.

Solodovnikov, S.F., Polyanskaya, T.M., Alekseev, V.I., *et al.*, 1982. . *Kristallografiya* 27, 247.

Solodovnikov, S.F., Polyanskaya, T.M., *et al.*, 1979. . *Dokl. Akad. Nauk sssr* 357.

Stryjek, R., Vera, J.H., 1986. Prsv: an improved peng—robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The canadian journal of chemical engineering* 64, 323–333.

Suginaka, T., Sakamoto, H., Iino, K., Takeya, S., Nakajima, M., Ohmura, R., 2012. Thermodynamic properties of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylphosphonium bromide. *Fluid phase equilibria* 317, 25–28.

Szymcek, P., Mccallum, S.D., Taboada-Serrano, P., Tsouris, C., 2008. A pilot-scale continuous-jet hydrate reactor. *Chemical engineering journal* 135, 71–77.

Taboada-Serrano, P., Szymcek, P., D, M.S., Tsouris, c., 2008. A novel continuous-flow reactor for gas hydrate production. Presented at the proceedings of the 6th international conference on gas hydrates, Vancouver.

Tabushi, I., Kiyosuke, Y., Yamamura, K., 1981. Computer Counting of the Number of Water Molecules in the First Layer of Crystalline Water Clathrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54, 2260–2267.

Tamaki, K., 1974. The Surface Activity of Tetra-n-alkylammonium Halides in Aqueous Solutions. The Effect of Hydrophobic Hydration. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47, 2764–2767.

Tanaka, S., Takano, O., Uchida, K., Emi, H., Kohara, M., Yamamoto, Y., Kawamura, T., Ohtake, M., Takeya, S., Ji-Ho Yoon, J., 2005. Gas hydrate formation technology using low-temperature and low-pressure conditions Part 2 - Study on application to CO<sub>2</sub> separation with a bench plant. Presented at the Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates., Trondheim.

Tee, L.S., Gotoh, S., Stewart, W.E., 1966. Molecular Parameters for Normal Fluids. Kihara Potential with Spherical Core. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 5, 363–367.

Thiam, A., 2008. L'étude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO<sub>2</sub> par formation d'hydrates de gaz : Application au mélange CO<sub>2</sub>- CH<sub>4</sub> (THESE). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Thorat, B.N., Joshi, J.B., 2004. Regime transition in bubble columns: experimental and predictions. *Experimental Thermal and Fluid Science* 28, 423–430.

Tokunaga, Y., Ferdows, M., Endou, H., Ota, M., Murakami, K., 2008. Continuous production of CO<sub>2</sub> hydrate slurry added antifreeze proteins. Presented at the Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver.

Tse, J. S., 1987. Thermal expansion of the clathrate hydrates of ethylene oxide and tetrahydrofuran. *Le journal de physique colloques* 48, c1–543–c1–549.

Tumakaka, F., Prikhodko, I.V., Sadowski, G., 2007. Modeling of solid–liquid equilibria for systems with solid-complex phase formation. *Fluid Phase Equilibria* 260, 98–104.

Union Européenne, n.d. National emissions reported to the UNFCCC and to the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism — [WWW Document]. URL <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-unfccc-and-to-the-eu-greenhouse-gas-monitoring-mechanism-6> (accessed 3.26.13).

Van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., 1959. Clathrate Solutions, in: Prigogine, I. (Ed.), *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–57.

Varet, J., 2007. Capter et stocker le CO<sub>2</sub> dans le sous-sol. Editions BRGM.

Vidal, J., 1997. *Thermodynamique: Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Nouv. Ed. Ed. Technip.

Von Stackelberg, M., Müller, H.R., 1954. Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 58, 25–39.

Yamamoto, Y., Kawamura, T., Ohtake, M., Takeya, S., Yoon, J.-H., Emi, H., Kohara, M., Tanaka, S., Takano, O., Uchida, K., 2005. Gas hydrate formation technology using low-temperature and low-pressure conditions Part 1- Fundamental study on equilibrium property and formation kinetics. Presented at the Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates., Trondheim.

Yan, W., Topp hoff, M., Rose, C., Gmehling, J., 1999. Prediction of vapor–liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept. *Fluid Phase Equilibria* 162, 97–113.

Yasuda, K., Ohmura, R., 2008. Phase Equilibrium for Clathrate Hydrates Formed with Methane, Ethane, Propane, or Carbon Dioxide at Temperatures below the Freezing Point of Water. *Journal of Chemical Engineering Data* 53, 2182–2188.

Yasuo, O., Naoyuki, M., Kazuo, J., Akihiko, K., 2003. Advanced Technologies Towards The New Era of Energy Industries. NKK Technical Report.

Yokozeki, A., 2004. Solid–liquid–vapor phases of water and water–carbon dioxide mixtures using a simple analytical equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 222–223, 55–66.

Zelenin, Y.M., Dyadin, Y. A, Ryzhikova, G.L., Aladko, E.Y., 1984. Clathrate formation in the water-1,4-dioxane system at atmospheric pressure. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* 73.

# 7 Annexes

## 7.1 Viscosité de la phase liquide

La viscosité de solutions aqueuses de TBAB a été récupérée à partir de l'œuvre de Darbouret (2005). Darbouret a déterminé expérimentalement ces propriétés et ses résultats sont montrés dans la figure 7.1.

$x_{TBAB}$	Température [°C]	Masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]	Viscosité dynamique [Pa.s]	Viscosité cinématique [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0,15	22	1011	0,0028	2,8
	18	1013	0,0028	2,8
	9	1017	0,0036	3,5
0,20	16	1020	0,0040	3,9
	15	1020	0,0040	3,9
	11	1022	0,0040	3,9
	9	1022	0,0040	3,9
0,35	18	1033	0,0055	5,3
	13	1037	0,0051	5,9
0,50	24	1038	0,0090	8,7

Figure 7.1 – Viscosité dynamique et cinématique des diverses solutions de l'eau – TBAB (Darbouret 2005).

## 7.2 Viscosité de la phase gazeuse

La viscosité du CO<sub>2</sub> a été obtenue à partir du tableau de 2-363 de Perry Chemical Engineers'Handbook (Perry et Green 1998).

Tableau 7.1 – Valeurs de viscosité CO<sub>2</sub> de Perry et Green (1998).

T (K)	ln T	$\mu$ (Pa.s)	ln $\mu$
250	5,52	1,26x10 <sup>-5</sup>	-11,3
300	5,70	1,50x10 <sup>-5</sup>	-11,1
400	5,99	1,96x10 <sup>-5</sup>	-10,8
500	6,21	2,39x10 <sup>-5</sup>	-10,6
600	6,40	2,78x10 <sup>-5</sup>	-10,5

Les températures intermédiaires sont obtenues par interpolation du logarithme de la viscosité ( $\mu$ ) en fonction du logarithme de la température absolue (K) avec l'équation 7.1. Les résultats de la régression sont présentés dans le tableau 7.2.

$$\ln(\mu) = X_1 \ln(T) + k \quad \text{Équation 7.1}$$

Tableau 7.2 – Résultats de la régression linéaire du logarithme de la viscosité du gaz en fonction du logarithme de la température absolue.

Statistiques de la régression						
Coefficient de détermination multiple	1,000					
Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	0,999					
Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	0,999					
Erreur-type	0,009					
Observations	5					
ANALYSE DE VARIANCE						
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Valeur critique de F	
Régression	1	0,423	0,423	5292	5,73x10-6	
Résidus	3	2,40x10-4	7,99x10-5			
Total	4	0,423				
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité	Limite inférieure pour seuil de confiance = 95%	Limite supérieure pour seuil de confiance = 95%
Constante	-16,3	0,074	-219	2,11x10-7	-16,5	-16,0
Variable X 1	0,906	0,012	72,7	5,73x10-6	0,867	0,946

## 7.3 Viscosité du coulis

La viscosité de la suspension est déterminée sur la base de la viscosité de la phase liquide ( $\mu_L$ ) et la fraction volumique des hydrates de la solution liquide ( $\varphi_S$ ). L'équation d'Einstein (1906), avec l'expression suivante a été utilisée.

$$\mu_S = \mu_L (1 + 2.5\varphi_S) \quad \text{Équation 7.2}$$

## 7.4 Tension de surface de la phase liquide

La tension de surface ( $\sigma$ ) est déterminée en utilisant l'équation 7.3 basé sur les travaux de Tamaki (1974).

$$\Delta\sigma = A_{ts}\sqrt{C_{TBAB}} + B_{ts}C_{TBAB} \quad \text{Équation 7.3}$$

où  $A_{ts}$  et  $B_{ts}$  sont des constantes en fonction de l'ion et de la chaîne alkyle dans la molécule de tétra-alkyle ammonium; pour TBAB,  $A_{ts} = 17$  et  $B_{ts} = 160$ ;  $C_{TBAB}$  est la concentration molaire de la molécule dans la solution respective en  $\text{mol.dm}^{-3}$ , la concentration de TBAB est calculée avec l'équation 7.4. La tension de surface est obtenue en  $\text{dyne.cm}^{-1}$  équivalente à des  $\text{mN.m}^{-1}$ .

$$C_{TBAB} = \frac{\rho_L x_{TBAB}}{MM_{TBAB}} \quad \text{Équation 7.4}$$

## 7.5 Propriétés thermiques des hydrates

### 7.5.1 Capacité calorifique ( $C_P$ ) des hydrates mixtes

La capacité thermique des hydrates mixtes a été estimée à partir des données des hydrates de méthane, d'éthane et de propane obtenus à partir de Sloan et Koh (2007).

Tableau 7.3 – Capacité thermique des hydrates de méthane, d'éthane et de propane (Sloan et Koh 2007).

T (K)	J/(K.kg)		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
85,0	869	890	805
90,0	904	928	840
100,0	979	995	911
110,0	1060	1054	977
120,0	1131	1122	1047
130,0	1202	1186	1121
140,0	1265	1250	1188
150,0	1324	1307	1250
160,0	1380	1363	1312
170,0	1440	1416	1374
180,0	1502	1477	1435
190,0	1565	1542	1499
200,0	1624	1602	1567
210,0	1692	1651	1639
220,0	1769	1742	1713
230,0	1822	1795	1765
240,0	1885	1845	1840
250,0	1939	1922	1927
260,0	2003	2010	2029
270,0	2077		

Sur la base des valeurs du Tableau 7.3, trois équations ont été proposées pour le  $C_p$  en fonction de la température absolue. Les résultats sont montrés dans la figure 7.2.

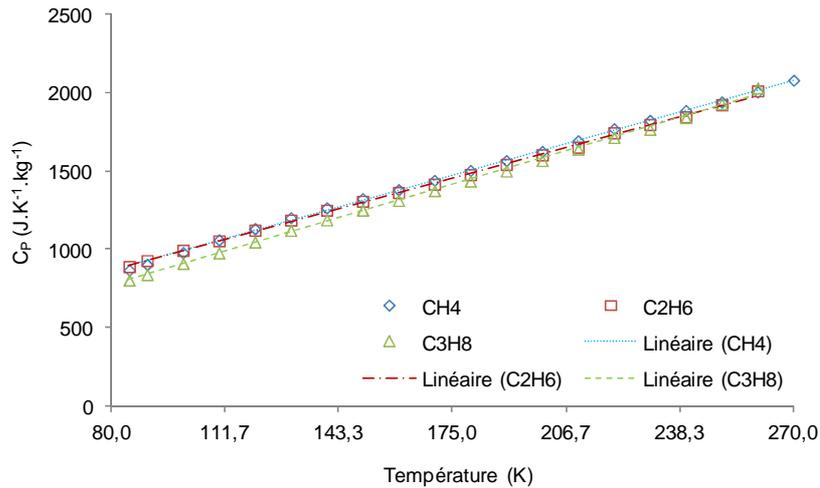


Figure 7.2 – Capacité thermique ( $C_p$ ) d'hydrates en fonction de la température absolue.

Les équations linéaires déterminées ont une expression semblable à l'équation 7.5 avec les valeurs du tableau 7.4. Les constantes obtenues pour les hydrates mixtes (HydMix) sont tout simplement la valeur moyenne des trois types d'hydrates.

$$C_p(J.K^{-1}kg^{-1}) = aT(K) + b \quad \text{Équation 7.5}$$

Tableau 7.4 – Paramètres de l'équation 7.5.

	a	b
CH <sub>4</sub>	6,4026	350
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,1918	372
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,7369	234
HydMix	6,4438	318

## 7.5.2 Capacité calorifique ( $C_p$ ) de l'hydrate de TBAB

Le  $C_p$  de l'hydrate de TBAB a été calculé sur la base des données d'Oyama *et al.* (2005) ; leurs données sont présentées dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5 – Chaleurs spécifiques ( $C_p$ ) de l'hydrate de TBAB (Type A) à différentes températures.

T (°C)	$C_p$ (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )
-20	1859
-15	2001
-10	2130
-5	2251
0	2368
5	2484
10	2605

Seules les valeurs de l'hydrate de type A ont été considérées du fait qu'à la pression et à la température de travail il est le seul type d'hydrate qui cristallise théoriquement. Sur la base de ces données une équation polynomiale a été ajustée et son expression est la suivante:

$$C_p = 0,0056 T^3 - 0,0014 T^2 + 23,183 T + 2367,7 \quad \text{Équation 7.6}$$

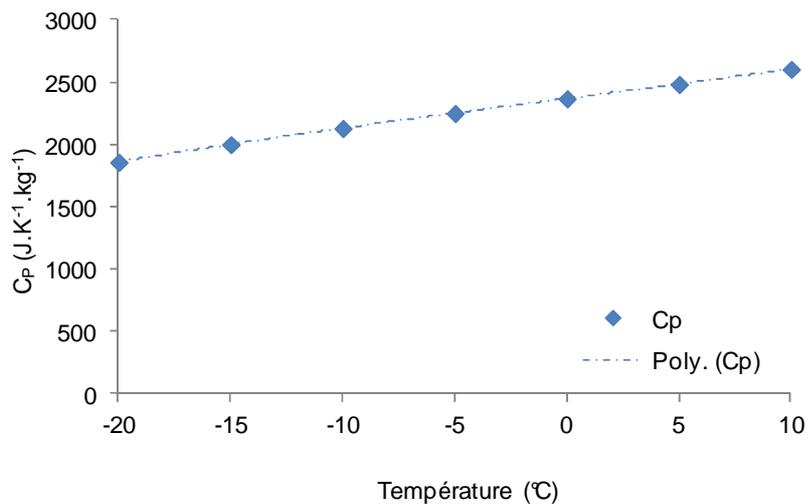


Figure 7.3 – Capacité calorifique ( $C_p$ ) d'hydrate TBAB de type A en fonction de la température.

L'analyse de la figure 7.3 montre que l'équation 7.6 prédit très bien la  $C_p$  de l'hydrate de TBAB jusqu'à 10 °C. Les données d'Oyama *et al.* (2005) sont à la pression atmosphérique, par conséquent, les températures étudiées étaient seulement jusqu'à la température de fusion de l'hydrate. Pour des températures supérieures, la pression doit être plus grande que l'atmosphère.

## 7.6 Les propriétés thermiques de la phase liquide

### 7.6.1 L'enthalpie de solution d'eau et de TBAB

Douzet (2011) a déterminé l'enthalpie de mélange du système eau - TBAB à différentes concentrations massiques de TBAB, les résultats sont présentés dans le tableau 7.6.

Tableau 7.6 – Enthalpie de solution de mélange eau - TBAB (Douzet 2011).

%massique TBAB	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (J.kg <sup>-1</sup> )
10	976
30	2296
40	12209

### 7.6.2 Capacité calorifique (C<sub>p</sub>) d'une solution d'eau et de TBAB

Douzet (2011) a également déterminé la capacité calorifique (C<sub>p</sub>) des solutions aqueuses de TBAB. La C<sub>p</sub> a été analysée à différentes températures et concentrations de TBAB. Douzet (2009) a conclu que la concentration de TBAB a un effet plus important que la température sur la capacité thermique. Ces résultats sont présentés dans le tableau 7.7.

Tableau 7.7 – Capacité calorifique de l'eau - solution TBAB pour différentes concentrations de TBAB (Douzet 2011).

%massique TBAB	C <sub>p</sub> (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )
39,4	3620
39,4	3613
27,8	3897
25,6	3949
18,9	3983
18,9	3975

9,7	4061
0,0	4180

Une équation polynomiale a été ajustée aux valeurs du tableau 7.7:

$$C_p = -0,2343(\%massique)^2 - 4,4176\%massique + 4166,8 \quad \text{Équation 7.7}$$

La figure 7.4 présente les résultats de Douzet (2011) et l'équation 7.7.

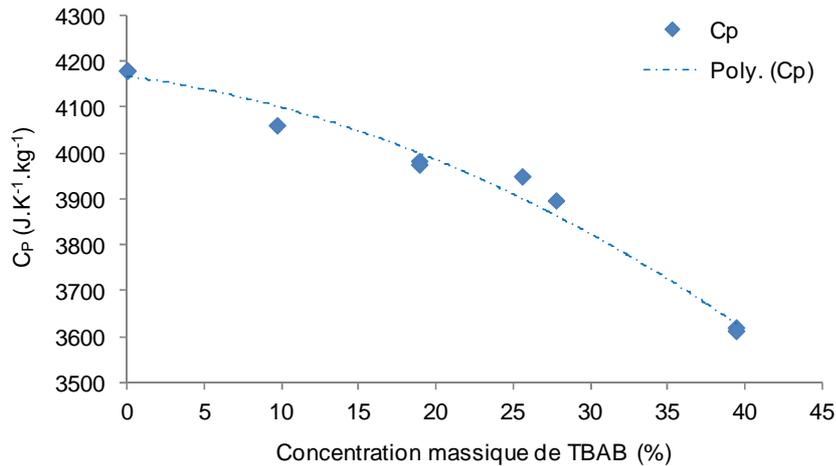


Figure 7.4 – Capacité calorifique ( $C_p$ ) de la solution d'eau - TBAB en fonction de la concentration massique de TBAB.

Observant la figure 7.4 on remarque que l'équation a une très bonne correspondance avec les résultats expérimentaux, tels que vérifiés par une erreur totale de -0,06%.

## 7.7 Pression de vapeur d'eau

La pression de vapeur d'eau est calculée avec l'équation 7.8, extraite du Chemical Engineers' Handbook (Perry et Green 1998) ainsi que les constantes.

$$P_v(Pa) = \exp\left[C_1 + \frac{C_2}{T(K)} + C_3 \ln[T(K)] + C_4 \times T(K)^{C_5}\right] \quad \text{Équation 7.8}$$

Tableau 7.8 – Constantes pour le calcul de la pression de la vapeur d'eau

$C_1$	73,6
$C_2$	-7258
$C_3$	-7,30

$C_4$	$4,17 \times 10^{-6}$
$C_5$	2,00

## 7.8 Influence de la pression sur le volume de la colonne

Sur la base de l'équation 4.7, l'effet de la pression de la colonne a été étudié et les résultats sont présentés dans le tableau 7.9. Les résultats sont obtenus pour une température de 15 °C et une pression d'équilibre respective de 16,2 bars.

Tableau 7.9 – Effet de la pression de la colonne sur le volume de la colonne.

P (bar)	kl/db (m.s <sup>-1</sup> )	H (bar)	hP	hP <sub>Eq</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	r <sub>max</sub> (mol/s)	ΔH <sup>°</sup> <sub>f</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	V <sub>b</sub> (dm <sup>3</sup> )	V <sub>T</sub> (dm <sup>3</sup> )
16,3	4,36x10 <sup>-2</sup>	1241	1,31x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,62x10 <sup>-2</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	215,8	277,0
16,4	4,36x10 <sup>-2</sup>	1241	1,32x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,62x10 <sup>-2</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	91,0	116,9
16,5	4,36x10 <sup>-2</sup>	1241	1,33x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,62x10 <sup>-2</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	57,7	74,0
16,6	4,36x10 <sup>-2</sup>	1242	1,34x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,62x10 <sup>-2</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	42,2	54,2
16,8	4,36x10 <sup>-2</sup>	1242	1,35x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,62x10 <sup>-2</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	27,4	35,2
17,0	4,36x10 <sup>-2</sup>	1242	1,37x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,62x10 <sup>-2</sup>	1,86x10 <sup>5</sup>	20,3	26,1
17,2	4,36x10 <sup>-2</sup>	1243	1,38x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,86x10 <sup>5</sup>	16,1	20,7
17,4	4,36x10 <sup>-2</sup>	1243	1,40x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,86x10 <sup>5</sup>	13,4	17,2
17,6	4,36x10 <sup>-2</sup>	1243	1,42x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,86x10 <sup>5</sup>	11,4	14,7
17,8	4,36x10 <sup>-2</sup>	1244	1,43x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,86x10 <sup>5</sup>	10,0	12,8
18,0	4,36x10 <sup>-2</sup>	1244	1,45x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	8,8	11,3
18,2	4,36x10 <sup>-2</sup>	1244	1,46x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	7,9	10,2
18,4	4,36x10 <sup>-2</sup>	1245	1,48x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,61x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	7,2	9,2
18,6	4,36x10 <sup>-2</sup>	1245	1,49x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	6,6	8,5
18,8	4,36x10 <sup>-2</sup>	1245	1,51x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	6,1	7,8
19,0	4,36x10 <sup>-2</sup>	1246	1,53x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	5,6	7,2
19,2	4,36x10 <sup>-2</sup>	1246	1,54x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	5,3	6,8
19,4	4,36x10 <sup>-2</sup>	1247	1,56x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,87x10 <sup>5</sup>	4,9	6,3
19,6	4,36x10 <sup>-2</sup>	1247	1,57x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,88x10 <sup>5</sup>	4,6	6,0
19,8	4,36x10 <sup>-2</sup>	1248	1,59x10 <sup>-2</sup>	1,31x10 <sup>-2</sup>	34,67	1,60x10 <sup>-2</sup>	1,88x10 <sup>5</sup>	4,4	5,6

## 7.9 Influence de la fraction volumique des solides ( $\varphi_S$ ) sur la température de la colonne.

Cet effet est déterminé en fonction du bilan énergétique réalisé sur la colonne à bulles (équation 4.23), les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 7.10.

Tableau 7.10 – Influence de la fraction volumique des solides ( $\varphi_S$ ) sur la température de la colonne.

$\varphi_S$ (V/V)	$Q_1$ (kg.s <sup>-1</sup> )	$Q_2$ (kg.s <sup>-1</sup> )	$Q_{3,L}$ (kg.s <sup>-1</sup> )	$Q_{3,S}$ (kg.s <sup>-1</sup> )	T (°C)
33,3%	4,70x10 <sup>-2</sup>	1,17x10 <sup>-3</sup>	3,62x10 <sup>-2</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	28,8
25,0%	5,90x10 <sup>-2</sup>	1,33x10 <sup>-3</sup>	4,83x10 <sup>-2</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	25,2
20,0%	7,09x10 <sup>-2</sup>	1,48x10 <sup>-3</sup>	6,03x10 <sup>-2</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	22,8
16,7%	8,28x10 <sup>-2</sup>	1,64x10 <sup>-3</sup>	7,24x10 <sup>-2</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	21,2
14,3%	9,47x10 <sup>-2</sup>	1,79x10 <sup>-3</sup>	8,44x10 <sup>-2</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	20,0
12,5%	1,07x10 <sup>-1</sup>	1,95x10 <sup>-3</sup>	9,65x10 <sup>-2</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	19,1
11,1%	1,18x10 <sup>-1</sup>	2,10x10 <sup>-3</sup>	1,09x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	18,4
10,0%	1,30x10 <sup>-1</sup>	2,25x10 <sup>-3</sup>	1,21x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	17,8
9,1%	1,42x10 <sup>-1</sup>	2,41x10 <sup>-3</sup>	1,33x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	17,3
8,3%	1,54x10 <sup>-1</sup>	2,56x10 <sup>-3</sup>	1,45x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	16,9
7,7%	1,66x10 <sup>-1</sup>	2,72x10 <sup>-3</sup>	1,57x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	16,6
7,1%	1,78x10 <sup>-1</sup>	2,87x10 <sup>-3</sup>	1,69x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	16,3
6,7%	1,90x10 <sup>-1</sup>	3,03x10 <sup>-3</sup>	1,81x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	16,0
6,3%	2,02x10 <sup>-1</sup>	3,18x10 <sup>-3</sup>	1,93x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	15,8
5,9%	2,14x10 <sup>-1</sup>	3,34x10 <sup>-3</sup>	2,05x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	15,6
5,6%	2,26x10 <sup>-1</sup>	3,49x10 <sup>-3</sup>	2,17x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	15,4
5,3%	2,38x10 <sup>-1</sup>	3,65x10 <sup>-3</sup>	2,29x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	15,2
5,0%	2,49x10 <sup>-1</sup>	3,80x10 <sup>-3</sup>	2,41x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	15,1
4,8%	2,61x10 <sup>-1</sup>	3,96x10 <sup>-3</sup>	2,53x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	15,0
4,5%	2,73x10 <sup>-1</sup>	4,11x10 <sup>-3</sup>	2,65x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	14,8
4,3%	2,85x10 <sup>-1</sup>	4,27x10 <sup>-3</sup>	2,77x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	14,7
4,2%	2,97x10 <sup>-1</sup>	4,42x10 <sup>-3</sup>	2,90x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	14,6
4,0%	3,09x10 <sup>-1</sup>	4,58x10 <sup>-3</sup>	3,02x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-2</sup>	14,5

## 7.10 Compression de gaz

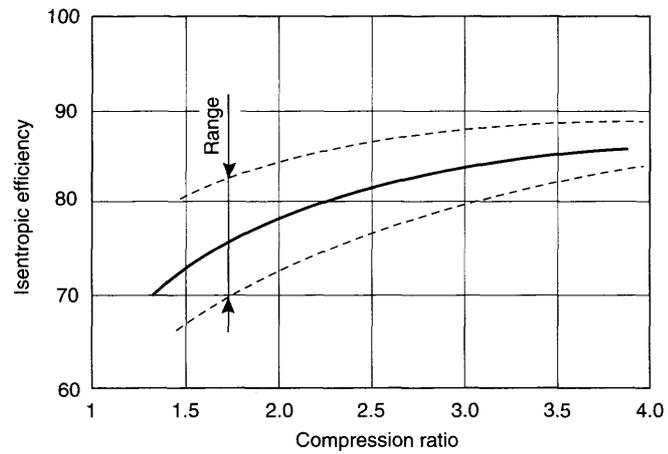


Figure 7.5 – Efficacité typiques pour des compresseurs à pistons.

La figure 7.5 présente les gains d'efficacité pour les compresseurs à pistons (Sinnott 2003).

NNT : 2013 EMSE 0691

Pedro FREIRE BRÂNTUAS

## CARBON DIOXIDE CAPTURE BY SEMICLATHRATE HYDRATES: MODELING, TESTING AND SCALE-UP OF A PILOT UNIT

Speciality: Process Engineering

Keywords: CO<sub>2</sub> capture, hydrate crystallization, quaternary ammonium salts, thermodynamic, eNRTL model, activity coefficient, sizing.

### Abstract:

Gas hydrates are a non conventional way of trapping and storing gas molecules through the crystallization of water under the high pressure and low temperature conditions. Quaternary ammonium salts form hydrates at atmospheric pressure and can also form mixed hydrates in the presence of gas. It's important to know their thermodynamic properties in order to evaluate their potential applications: one of these applications is the capture of carbon dioxide from flue gas. The semiclathrates studied were made from peralkylammonium salts (TBAB, TBACl, TBAF) and tetrabutyl phosphonium bromide (TBPB) plus several gases: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>. The formation pressure was greatly reduced with regards to the respective gas hydrates.

An eNRTL model for determining the activity coefficients of hydrate forming systems with salts has been used. Single and double salts systems were analyzed in the presence of CH<sub>4</sub> and the data obtained is in a good agreement with the literature. The TBAB and CH<sub>4</sub> semiclathrates system was also investigated with the results being different of those of the literature probably due to a difference on the structure of the semiclathrate. However, the results are promising, and the model gives a good prediction

Based on the experimental results, a pilot plant scale process was designed. This new process consists in forming mixed hydrates of TBAB and CO<sub>2</sub> in a bubble column. The hydrates are then removed from the column and after expansion, the mixed hydrates transform into TBAB hydrates releasing CO<sub>2</sub>, which can be returned to the bubble column.

NNT : 2013 EMSE 0691

Pedro FREIRE BRÂNTUAS

CAPTAGE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES SEMICLATHRATE  
HYDRATES : MODELISATION, EXPERIMENTATION ET  
DIMENSIONNEMENT D'UNE UNITE PILOTE

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : captage de CO<sub>2</sub>, cristallisation d'hydrates, sels d'ammonium quaternaire, thermodynamique, modèle eNRTL, coefficient d'activité, dimensionnement.

Résumé :

Les hydrates de gaz sont une façon non conventionnelle de piéger et de stocker des molécules de gaz par cristallisation d'eau à haute pression et à basse température. Les sels d'ammonium quaternaire forment des semiclathrates hydrates à pression atmosphérique et des hydrates mixtes en présence de gaz. Il est important de connaître leurs propriétés thermodynamiques, afin d'évaluer leurs applications potentielles : une des ces-ci est la capture du dioxyde de carbone à partir des gaz de combustion. Dans nos expériences, les semiclathrates ont été fabriqués à partir de sels de peralkylammonium (TBAB, TBACl, TBAF), et de bromure de tétra-butylphosphonium (TBPB) en combinaison avec plusieurs gaz : CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. La pression de formation a été fortement réduite par rapport aux hydrates de gaz respectifs.

Afin de déterminer les coefficients d'activité des hydrates en présence de sels, un modèle eNRTL a été conçu. Des systèmes comportant un sel ou deux sels ont été modélisés en présence d'hydrate de CH<sub>4</sub> et sont en accord avec la littérature. Un système en présence de TBAB et de CH<sub>4</sub> a été également étudié : la modélisation diffère des données expérimentales de la littérature, probablement en raison d'une structure différente. Cependant, les résultats sont prometteurs, et le modèle donne une bonne prédiction.

Sur la base des résultats expérimentaux, un procédé à l'échelle pilote a été conçu. Ce nouveau procédé consiste à former des hydrates mixtes de TBAB et de CO<sub>2</sub> dans une colonne à bulles. Les hydrates sont ensuite retirés de la colonne et après dépressurisation, les hydrates mixtes se transforment en hydrates de TBAB, libérant du CO<sub>2</sub>, qui est renvoyé à la colonne à bulles.