

Captage du dioxyde de carbone par cristallisation de clathrate hydrate en présence de cyclopentane : Etude thermodynamique et cinétique

Aurélie Galfré

▶ **To cite this version:**

Aurélie Galfré. Captage du dioxyde de carbone par cristallisation de clathrate hydrate en présence de cyclopentane : Etude thermodynamique et cinétique. Alimentation et Nutrition. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0736 . tel-00993771

HAL Id: tel-00993771

https://theses.hal.science/tel-00993771

Submitted on 20 May 2014

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 : 2014 EMSE 0736

THÈSE

présentée par

Aurélie GALFRE

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

Spécialité : Génie des Procédés

CAPTAGE DU CO_2 PAR CRISTALLISATION DE CLATHRATE HYDRATE EN PRESENCE DE CYCLOPENTANE : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

soutenue à Saint Etienne, le 14 février 2014

Membres du jury

Président :	Roland SOLIMANDO	Professeur, ENSIC, Nancy
Rapporteurs :	Didier DALMAZZONE	Professeur, ENSTA Paris Tech, Paris
	Fabienne ESPITALIER	Professeur, ENS des mines d'Albi
Directeur(s) de thèse :	Jean-Michel HERRI	Professeur, ENS des mines de Saint-Etienne
Encadrants :	Ana CAMEIRAO	Maître Assistante, ENS des mines de Saint-Etienne
	Yamina OUABBAS	Docteur Ingénieur, ENS des mines de Saint-Etienne
Invité :	Michel GIMENEZ	Directeur Projets CO_2 et Innovation Industrielle, Lafarge

Spécialités doctorales :	Responsables :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
MICROELECTRONIQUE	

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
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
DELAFOSSE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	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
GIRARDOT	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
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
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
MONTHEILLET	Franck	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	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS

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

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

Mise à jour : 07/04/2013

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère classe
PR 2	Professeur 2ème classe
PU	Professeur des Universités
MA (MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche

Ing.	Ingénieur
MCF	Maître de conférences
MR (DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
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

A mon grand-père.



Remerciements

Préparer une thèse est loin d'être un long fleuve tranquille. Ce chemin est semé d'embûches mais aussi de fous rires et de bons moments. Pour réaliser ce travail, il est nécessaire d'être entouré par ses amis, sa famille, ses collègues, ses encadrants… J'ai eu la chance d'être bien accompagnée et je souhaite leur adresser mes sincères remerciements.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Jean Michel Herri, pour avoir dirigé mes travaux de thèse et m'avoir apporté de multiples conseils qui ont enrichis mes travaux. Nos échanges se sont toujours passés dans la bonne humeur.

Je remercie également mon encadrante Mme. Ana Cameirao. Ton écoute et tes conseils m'ont accompagnée tout au long de cette thèse. Tu as su me remonter le moral dans les mauvais moments. Pour cela, je te remercie.

Je remercie Mme Yamina Ouabbas. J'ai apprécié ton écoute et ta disponibilité lorsque j'avais besoin de conseils. J'ai aussi apprécié ta bonne humeur permanente, comme un rayon de soleil.

Je tiens à remercier les membres du jury de ma soutenance. Je remercie M Roland Solimando d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Mme. Fabienne Espitalier et M. Didier Dalmazzone d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon jury de thèse. Enfin, je remercie M. Michel Gimenez d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et d'avoir apporté le point de vue industriel à ma soutenance.

De nombreuses personnes m'ont accompagnée tout au long de cette thèse. Je remercie l'ensemble du personnel que j'ai pu cotoyer dans le cadre de mes travaux, au détour d'un couloir ou de l'espace café ! Je remercie Marc, Andrée-Aimé, Laurent, Stéphanie, …

Je tiens à remercier tout particulièrement les techiciens. Sans eux les travaux présentés n'auraient pas pu être réalisés. Mon réacteur serait resté bloqué, les échantillons n'auraient pas été analysés et sans ordinateur, il aurait été difficile d'exploiter mes essais! Je remercie ainsi Alain, Fabien, Jean-Pierre, Marie-Claude, Marc, Jérôme, Richard et Albert pour leur disponbilité, leur bonne humeur et leur efficacité.

Je remercie également tout le personnel administratif et particulièrement, Carole et Joëlle, qui m'ont accompagnée tout au long de cette thèse dans mes besoins administratifs. Merci pour nos nombreux échanges.

Je remercie mes anciens co-locataires de bureau, Jérôme, Amarra et Aline, pour les agréables moments passés ensemble et les nombreuses discussions.

J'adresse également mes remerciements aux doctorants avec qui j'ai passé de bons moments : Estelle, Mounir, Qasim, Lydie, Sébastien, Jinane, Omar, Franck, Jules, Aline, Estelle...

Quelques personnes sont devenues au fil des ans de véritables amis. Parmi eux, je peux compter sur mes partenaires de jeu de cartes : Baptiste, Damien, Pedro, Zaher, Ivan, Agathe... Pour les nombreux cappus partagés et son soutien indéfectible, je remercie particulièrement Pauline. Pour sa bonne humeur et ses expressions tordues, je remercie particulièrement Marina. Pour son sourire et son côté mère poule, je remercie particulièrement Raquel. A mes amis de Lyon et d'ailleurs, je vous remercie pour votre soutien et votre amitié constante, les voyages passés et futurs, les soirées passées et futures, les anniversaires surprises : Sylvie, Annabelle, Juliette, Vincent, Thomas, Stéphane, Rob, Virgile, Romaric, Romain… Je remercie particulièrement mes amies Perrine et Floralie qui sont toujours auprès de moi après toutes ces années. Vous êtes de très grands soutiens dans ma vie de tous les jours.

A ma famille, qui a de loin, pu vivre ma thèse avec moi. Merci à ma maman, ma sœur, mon père, mes grands-parents, ma tante, mon grand oncle et ma marraine de m'avoir soutenue dans mes choix. Merci à toute ma belle-famille d'avoir été présente durant ma soutenance et de m'apporter leur soutien.

Je terminerai mes remerciements par le meilleur. A mon compagnon depuis aujourd'hui 10 ans, je te remercie d'être là, tout simplement, tous les jours.

Sommaire

Liste des figures vii
Liste des tableaux xiv
Nomenclature xvi
Introduction 1
I. ETAT DE L'ART 5
I.1. Les clathrates hydrates 6
I.1.1. Définitions et vocabulaire 6
I.1.2. Structure des clathrates hydrates 6
I.1.3. Analogie avec la glace 9
I.1.4. Caractéristiques de la molécule piégée 9
I.1.5. Modélisation thermodynamique 11
I.1.6. Propriétés des hydrates 14
I.1.7. Diagrammes de phase des hydrates de gaz 16
I.1.8. Les hydrates mixtes de CO_2-N_2 20
I.2. Un promoteur organique : le cyclopentane 32
I.2.1. Définition 32
I.2.2. Etat de l'art 33
I.3. Les émulsions 48
I.3.1. Définition et généralités 48
I.3.2. Procédé d'émulsification 48
I.3.3. Stabilité 48
I.3.4. Mécanismes de déstabilisation 49
I.3.5. Le rôle du tensioactif 50
I.4. Cinétique de formation des clathrates hydrates 51
I.4.1. Notions de solubilité, saturation et sursaturation 51
I.4.2. La sursaturation : cas des clathrates hydrates 52
I.4.3. La nucléation 54

I.4.4. La nucléation primaire 54
I.4.5. Lieu de la nucléation primaire 57
I.4.6. Le temps d'induction 57
I.4.7. La nucléation secondaire 57
I.4.8. La croissance cristalline 58
I.4.9. Les modèles cinétiques de croissance des hydrates 60
II. Matériels et méthodes 71
II.1. Présentation des composés chimiques 72
II.2. Description de l'installation 75
II.3. Les appareillages annexes 78
II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse 78
II.3.2. Chromatographie d'échange d'ions (CPI) 79
II.3.3. Centrifugeuse 80
II.3.4. Sonde FBRM® Lasentec 80
II.4. Volume du réacteur 83
II.5. Emulsion directe CP + eau 84
II.5.1. Présentation des essais 84
II.5.2. Protocole d'émulsification 84
II.5.3. Etude de la stabilité de l'émulsion 85
II.6. Protocoles opératoires 87
II.6.1. Etude de la dissolution d'un gaz pur 87
II.6.2. Cristallisation simultanée des hydrates mixtes de CP + CO_2 et des hydrates de CO_2 89
II.6.3. Cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 +N_2 91
II.6.4. Etude de la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 en présence de la sonde FBRM® 94
II.6.5. Préparation d'un échantillon 95
III. Etude thermodynamique 97
III.1. Définition de la phase gazeuse 98

III.2. Solubilité des gaz dans les liquides 101
III.3. Détermination des constantes de Henry 103
III.3.1. L'équilibre de solubilité 103
III.3.2. Solubilité du CO_2 dans une émulsion CP + eau 106
III.3.3. Solubilité de l'azote dans l'eau pure 112
III.3.4. Conclusions 113
III.4. Les hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 114
III.4.1. Avant-propos 114
III.4.2. Equilibre quaternaire H-L_w-L_{hc}-G 114
III.4.3. Composition et nombre de moles de gaz dans le gaz 115
III.4.4. Composition de l'émulsion 117
III.4.5. Présentation des essais 119
III.4.6. Exploitation des essais 124
III.4.7. Volume de gaz stocké 129
III.4.8. Conclusions de l'étude thermodynamique des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 132
IV. Etude cinétique 133
IV.1. Dissolution d'un gaz pur en émulsion 134
IV.1.1. Mécanismes : dissolution d'un gaz dans une émulsion CP/eau 134
IV.1.2. Résolution du modèle 137
IV.1.3. Résultats expérimentaux 138
IV.2. Cinétique de la cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + CP 142
IV.2.1. Modéliser la cinétique de la cristallisation 142
IV.2.2. Recherche du régime limitant 145
IV.2.3. Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + CP 147
IV.2.4. Conclusions partielles 159
IV.3. Cristallisation simultanée d'hydrates de CO_2 et d'hydrates mixtes de CO_2 + CP 160
IV.3.1. Présentation des essais 160

IV.3.2. Analyse des travaux expérimentaux 162
IV.3.3. Choix de l'équilibre 165
IV.3.4. Evaluation de la constante globale de transfert en micro émulsion 167
IV.3.5. Evaluation de la constante de transfert en macro émulsion 169
IV.3.6. Nombre de moles de gaz captés 170
IV.3.7. Conclusions partielles 171
IV.4. Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + CP à basse pression et basse température 171
IV.5. Points d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2 173
IV.6. Conclusion générale du chapitre 173
V. Interprétation du signal de la sonde FBRM 175
V.1. Complément bibliographique 176
V.1.1. Avant-propos 176
V.1.2. Revue bibliographique 176
V.1.3. Conclusions 181
V.2. Passage de la PSD à la CLD, et inversement 181
V.2.1. Transition PSD à CLD 181
V.2.2. Transition CLD à PSD 183
V.3. Etude de l'émulsion 184
V.4. Etude de la cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 en présence de la sonde FBRM 190
V.4.1. Cristallisation après un temps d'induction court 190
V.4.2. Cristallisation après un temps d'induction long 203
V.5. Conclusion 213
Conclusion et perspectives 215
Bibliographie 217
VI. Annexes 229

Liste des figures

Figure I.1 Cavités (a, 5^{12}) et (b, $5^{12}6^2$), structure s_I (c) (Jeffrey 1984; McMullan et Jeffrey, 1965) 7
Figure I.2 Cavités (a, 5^{12}) et (b, $5^{12}6^4$), structure s_{II} (c) (Jeffrey 1984; McMullan et Jeffrey, 1965) 8
Figure I.3 Cavités (a, 5^{12}), (b, $4^3 5^6 6^3$), (c, $5^{12}6^8$) 8
Figure I.4 Structure en fonction du diamètre de la molécule 11
Figure I.5 Diagramme de phases du système eau + CO_2 (Sloan et Koh, 2007) 17
Figure I.6 Diagramme de phases du système eau + N_2 (Sloan et Koh, 2007) 19
Figure I.7 Diagrammes de phases modifiées d'après Diamond (1994) 23
Figure I.8 Procédé de séparation hybride pour le captage en postcombustion 26
Figure I.9 Procédé de séparation hybride pour le captage en postcombustion avec THF 27
Figure I.10 Courbes d'équilbre H-L_W-G : évolution de la pression p en fonction de la température T à y'_{CO_2} fixée, mélange CO_2 + N_2 27
Figure I.11 Courbes de sélectivité : évolution de la fraction molaire en CO_2 dans l'hydrate z'_{CO_2} en fonction de la fraction molaire en CO_2 gazeuse y'_{CO_2} à différentes températures 28
Figure I.12 Courbes d'équilibre : pression p en fonction de la composition en dioxyde de carbone dans le gaz y'_{CO_2} de différents auteurs de la littérature 29
Figure I.13 Courbes de sélectivité : z'_{CO_2} en fonction de y'_{CO_2} à différentes températures 30
Figure I.14 Courbes d'équilibre en présence de promoteur et d'azote de différents auteurs de la littérature 35
Figure I.15 Courbes d'équilibre en présence de promoteur et de dioxyde de carbone 36
Figure I.16 Courbes d'équilibre des hydrates de CO_2, de CO_2+CP et de N_2+CP 38
Figure I.17 Photos de l'article de Karanjkar et al. (2012b) 46
Figure I.18 Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion 49
Figure I.19 Les différentes formes de la nucléation 54
Figure I.20 Enthalpie libre de nucléation homogène en fonction du rayon du germe r 55
Figure I.21 Illustration de la zone métastable 55
Figure I.22 Schéma du mécanisme de nucléation primaire hétérogène (Plasari, 2009) 56
Figure I.23 : Profil de concentration du soluté au voisinage du cristal en croissance 59
Figure II.1 Evolution de la fraction massique en hydrates en fonction de la fraction massique en CP w_{CP}^{EM} de l'émulsion à différents taux de conversion X du CP 74
Figure II.2 Schéma simplifié du dispositif expérimental principal 75
Figure II.3 Tableau de gaz 77
Figure.II.4 Chromatogramme d'un gaz pur 78
Figure II.5 Schéma du Rolsi 78
Figure II.6 Exemples de mesures de cordes de particules sphérique et quelconques 81
Figure II.7 Réprésentation schématique de la sonde FBRM® 81
Figure II.8 Distribution en longueurs de cordes des gouttelettes de CP 81

Figure II.9 Effets de masque et d'ombre 82
Figure II.10 Position de la sonde FBRM® 82
Figure II.11 Schéma simplifié des configurations du réacteur 83
Figure II.12 Gouttelettes de CP dispersées dans l'eau : cas de l'emulsion en présence d'IPE 85
Figure II.13 Etude de la stabilité d'une émulsion CP/eau 86
Figure II.14 Distribution en tailles des gouttes de l'émulsion CP + eau initiale 87
Figure II.15 Photographie de l'émulsion CP + eau intiale 87
Figure II.16 Evolution de la pression et de la température de la phase liquide au cours de la dissolution du CO_2 dans une émulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =27,80% 89
Figure II.17 Cristallisation des hydrates : évolutions de la pression et de la température en fonction du temps (CO_2 pur, emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =1,84%) 90
Figure II.18 Dissociation des hydrates : évolutions de la pression et de la température en fonction du temps (CO_2 pur, emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =1,84 %) 91
Figure II.19 Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP : évolutions de la pression et de la température dans le temps. Micro emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =6,61% et une composition initiale du gaz $y'_{CO_2,0}/y'_{N_2,0}$ =71,8%/28,2% 93
Figure II.20 Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP : évolution de la composition du gaz dans le temps pour une micro emulsion CP/eau $w_{CP,0}^{EM}$ =6,61% 93
Figure II.21 Dissociation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP : évolutions de la pression et de la température dans le temps, micro emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =6,61 % et une composition initiale du gaz $y'_{CO_2,0}/y'_{N_2,0}$ =71,8%/28,2% 94
Figure II.22 Echantillonnage après centrifugation de l'échantillon 95
Figure III.1 Courbes d'équilibre des hydrates de CO_2 pur et des hydrates mixtes de CP + CO_2 : domaine d'étude des expériences de solubilité 107
Figure III.2 Détermination des constantes de Henry du CO_2 dans le CP et dans l'eau en émulsion CP/eau à 278,3 K 108
Figure III.3 Evolution du logarithme népérien des constantes de Henry du CO_2 dans l'eau $k_{H,CO_2,w}^{L_w}(T, p_w^{o,\sigma})$ et dans le CP $k_{H,CO_2,CP}^{L_{hc}}(T, p_{CP}^{o,\sigma})$ en fonction de l'inverse de la température : 110
Figure III.4 Evolutions de la pression *p* et de la température liquide *T* en fonction du temps *t* lors d'une expérience de solubilité en présence d'azote et d'eau pure 112
Figure III.5 Taux d'occupation en fin de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 des essais 1 à 4 121
Figure III.6 Courbes de dissociation dans le plan (*p*,*T*) pour les expériences sélectionnées 122
Figure III.7 Evolution du nombre de moles d'eau dans l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 $n_{w,N}^{H}$ en fonction de la température d'équilibre d'un palier (*p*, *T*) 123
Figure III.8 Fraction molaire en CO_2 dans l'hydrate z'_{CO_2} en fonction de la fraction molaire en CO_2 y'_{CO_2} dans le gaz à l'équilibre à différentes températures. 125
Figure III.9 Courbes de sélectivité corrélées sur l'intervalle de température [282,5 - 287,3] K (a.) et à différentes températures (b.) à l'équilibre. 126

Figure III.10 Pressions d'équilibre *p* en fonction de la fraction molaire en CO_2 y'_{CO_2} 128
Figure III.11. Volume de gaz stocké GSC dans les hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP à différentes températures *T* et compositions de la phase gazeuse à l'équilibre y'_{CO_2} 130
Figure IV.1 Mécanismes envisagés dans le cas d'un transfert gazeux dans une emulsion CP/eau 134
Figure IV.2 Evolution de la pression expérimentale et de la pression modélisée lors de la dissolution du CO_2 dans une émulsion CP/eau ($w_{CP,0}^{EM}$ =7,35 %, *N*=400 tr.min^{-1}) 138
Figure IV.3 Evolution de la pression expérimentale et de la pression modélisée lors de la dissolution de l'azote dans l'eau pure à *N*=300 tr.min^{-1} 138
Figure IV.4 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ en fonction de la fraction massique en CP $w_{CP,0}^{EM}$ en présence de CO_2 à 400 tr/min. 140
Figure IV.5 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ du CO_2 ou de N_2 en fonction de la vitesse d'agitation *N* dans l'eau pure 141
Figure IV.6 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide du CO_2 en fonction de la vitesse d'agitation *N* et du rapport massique en Tween80®, émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$ =3,6 %. 141
Figure IV.7 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide du CO_2 en fonction de la fraction massique en cyclopentane $w_{CP,0}^{EM}$ à 400 tr.min^{-1}. 142
Figure IV.8 Définition de la force motrice de cristallisation 143
Figure IV.9 Schéma des couches diffusionnelles et réactionnelle lors de la cristallisation d'un hydrate mixte de CP + gaz par cœur rétrécissant 144
Figure IV.10 Courbes de cristallisation de l'essai 2 après dissolution partielle du gaz en émulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =2,41 %, taux en Tween80® =0,4 %, *N*=400 tr.min^{-1} 149
Figure IV.11 Cristallisation de l'essai 5 après dissolution complète, émulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =3,62 %, taux en Tween80® =0,4 %, *N*=400 tr.min^{-1} 149
Figure IV.12 Report de l'exothermie maximale pour chaque cristallisation 150
Figure IV.13 Evolution du taux de conversion du CP X_{CP}^{H} à différents temps *t* de cristallisation (essais 2, 7, 8, 10, 11 et 14) 151
Figure IV.14 Evolution de la constante gloable de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation, essais 1, 2, 3, 7, 8 où $t_{ind} < 1$ h et *N*=400 tr.min^{-1} 153
Figure IV.15 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps, essais 1, 2, 3, 7, 8 où $t_{ind} <$ 1 h et *N*=400 tr.min^{-1} 153
Figure IV.16 Evolution de la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps durant la cristallisation, essais 4, 5, 6, 9 où $t_{ind} > 1$ h et *N*=400 tr.min^{-1} 155
Figure IV.17 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps, essais 4, 5, 6, 9 où $t_{ind} > 1$ h et *N*=400 tr.min^{-1} 156
Figure IV.18 Essai 6 : cristallisation après dissolution complète, émulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =4,96 %, taux en Tween80® =0,4 %, N=400 tr.min^{-1} 156
Figure IV.19 Evolution de la constante globale de transfert en fonction de la vitesse d'agitation *N* des essais 10, 11, 12, 13 et 14 157

Figure IV.20 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps pour diverses vitesses d'agitation (essais 10, 11, 12, 13, 14) 157
Figure IV.21 Evolutions de la pression et de la température lors de la cristallisation de l'essai 13, émulsion CP/eau avec une fraction massique initiale en CP à $w_{CP,0}^{EM}$=3,76 %. 158
Figure IV.22 Evolutions de la pression et de la température lors de la cristallisation de l'essai 14, émulsion CP/eau avec une fraction massique initiale en CP à $w_{CP,0}^{EM}$=3,76 %, taux en Tween80® =1 %, N=600 tr.min^{-1} 159
Figure IV.23 Identification du domaine de nucléation en pression et température 160
Figure IV.24 Illustrations d'une micro émulsion et d'une macro émulsion de CP dans l'eau 161
Figure IV.25 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une macro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=3,62 % (essai 6) 163
Figure IV.26 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une micro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=0,65 % (essai 1) 163
Figure IV.27 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une micro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=1,84 % (essai 2) 164
Figure IV.28 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une micro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=6,98 % (essai 4) 165
Figure IV.29 Cristallisations compétitives : hydrate mixte de CP + CO_2, hydrate de CO_2 165
Figure IV.30 Evolution de la constante globale de transfert $\left(k_{Lw}a\right)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation des essais 1, 2, 3, 4 et 5 (N=400 tr.min^{-1}) 167
Figure IV.31 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps des essais 1, 2, 3, 4 et 5 (N=400 tr.min^{-1}) 167
Figure IV.32 Evolution de la constante de transfert $\left(k_{Lw}a\right)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation des essais 6 et 7 (N=400 tr.min^{-1}) 169
Figure IV.33 Evolutions du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps des essais 2, 3, 6 et 7 (N=400 tr.min^{-1}) 169
Figure IV.34 Essais 1 et 2 : Courbes de cristallisation et de dissociation en émulsion CP/eau 172
Figure IV.35. Courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2 173
Figure V.1 Evolution de la CLD de particules d'aluminium tamisées (à gauche). Evolution des CLD non pondérées et pondérées en longueur, surface et volume et comparaison des signaux à la PSD par diffraction laser (à droite) (Heath *et al.*, 2002) 177
Figure V.2 Evolution du nombre total de longueurs de corde détectées au cours de la cristallisation d'hydrates de CO_2 (Clarke et Bishnoi, 2005) 178
Figure V.3 Décomposition d'une CLD obtenue à partir d'un agrégat monodisperse modélisé (Le Ba, 2009) 180
Figure V.4 Projection d'une particule sphérique 182
Figure V.5 CLD d'une émulsion CP + eau à w_{CP}^{EM}=6,98 % et 0,40 g Tween80®.kg d'eau^{-1} 185
Figure V.6 Illustration du phénomène de crémage 185
Figure V.7 Evolutions de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et du nombre de longueurs de corde en fonction du temps (a) et de la vitesse d'agitation (b) de l'essai 2. 186

Figure V.8 Evolution de la CLD en fonction de la vitesse d'agitation d'une émulsion à 3,2 % de CP et 0,4 g de Tween80®.kg^{-1} d'eau (essai 2) 187
Figure V.9 Evolution de la CLD en fonction de la vitesse d'agitation de l'essai 5 188
Figure V.10 Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre en fonction du temps et de la vitesse d'agitation d'une émulsion à 3,2 % et x g de Tween80®.kg d'eau^{-1} 189
Figure V.11 Essais 2 et 14 : CLD de l'émulsion CP + eau avant cristallisation 191
Figure V.12 Essai 2 : Longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps 193
Figure V.13 Essai 14 : Longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps 193
Figure V.14 CLDs de l'essai 2 à différents temps *t* de cristallisation 195
Figure V.15 CLDs de l'essai 14 à différents temps *t* de cristallisation 196
Figure V.16 Essai 2 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD 197
Figure V.17 Essai 14 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD 197
Figure V.18 Essais 2 et 14 : CLD expérimentale de l'émulsion et CLD de l'hydate à X_{CP}=100 % 198
Figure V.19 Schéma de la cristallisation à X % de conversion de l'émulsion CP + eau 199
Figure V.20 Essai 2 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à un taux de conversion X 199
Figure V.21 Essais 14 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à un taux de conversion X 200
Figure V.22 Essai 2 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales 201
Figure V.23 Essai 14 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales 202
Figure V.24 Essais 5 et 6 : Evolution de la CLD de l'émulsion CP + eau avant cristallisation 203
Figure V.25 Essais 13 : Evolution de la CLD de l'émulsion CP + eau avant cristallisation 204
Figure V.26 Essai 5 : Nombre total de longueurs de corde détectées et longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps 205
Figure V.27 Essai 6 : Nombre total de longueurs de corde détectées et longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps 205
Figure V.28 Essai 13 : Nombre total de longueurs de corde détectées et longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps 206
Figure V.29 CLDs de l'essai 5 à différents temps *t* de cristallisation 207
Figure V.30 CLDs de l'essai 6 à différents temps *t* de cristallisation 208
Figure V.31 CLDs de l'essai 13 à différents temps *t* de cristallisation 208
Figure V.32 Essai 5 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD 209
Figure V.33 Essai 6 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD 209
Figure V.34 Essai 13 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD 209
Figure V.35 Essais 5 et 6 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à X % 210
Figure V.36 Essais 13 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à X % 210
Figure V.37 Essai 5 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales 211
Figure V.38 Essai 6 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales 212

Figure V.39 Essai 13 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales 213
Figure VI.1 Courbe d'étalonnage du mélange CO_2/N_2. 229
Figure VI.2. Chromatogramme d'une solution étalon (en abscisse : le temps de rétention en min et en ordonnée, la conductivité de l'échantillon en µS) 230
Figure VI.3 Droite d'étalonnage de la concentration en lithium obtenue à partir de la chromatographie à échange d'ions. En ordonnée : Surface du pic en lithium (µS x min), en abscisse concentration en lithium (mg.dm-3) 231
Figure VI.4 Courbes de détermination des constantes de Henry du CO_2 dans le CP et dans l'eau à diverses températures 237
Figure VI.5 Essai 1 : courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 Emulsion CP/eau à 13,05 % de CP et composition en gaz initiale de 19,1 % en CO_2 238
Figure VI.6 Evolution de la composition du gaz dans la phase gazeuse au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 13,05 % de CP 238
Figure VI.7 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 13,05 % de CP et 19,1% de CO_2 initial 239
Figure VI.8 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 7,04 % de CP et composition en gaz initiale de 45,6 % en CO_2 239
Figure VI.9 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 7,04 % de CP et 45,6 % de CO_2 initial 240
Figure VI.10 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,48 % de CP et composition en gaz initiale de 50,4 % en CO_2 240
Figure VI.11 Evolution de la composition du gaz dans la phase gazeuse au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2. Emulsion CP/eau à 6,48 % de CP 241
Figure VI.12 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2. Emulsion CP/eau à 6,48 % de CP et 50,4 % de CO_2 initiale 241
Figure VI.13 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,61 % de CP et composition en gaz initiale de 73,2 % en CO_2 242
Figure VI.14 Evolution de la composition du gaz au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,61 % de CP 242
Figure VI.15 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,61 % de CP et 73,2 % de CO_2 gazeux initial 243
Figure VI.16 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,70 % de CP et composition en gaz initiale de 90,0 % en CO_2 243
Figure VI.17 Evolution de la composition du gaz au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,70 % de CP 244
Figure VI.18 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,70 % de CP et 90,0 % de CO_2 initial 244
Figure VI.19 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,78 % de CP et composition en gaz initiale de 24,6 % en CO_2 245

Figure VI.20 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,78 % de CP et 24,60 % de CO_2 initial 245
Figure VI.21 Courbe de cristallisation de l'essai 1 247
Figure VI.22 Essai 1 : Evolution de la CLD durant la cristallisation 247
Figure VI.23 Courbe de cristallisation de l'essai 3 248
Figure VI.24 Essai 3 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre (mean No wt) et en surface (mean No sqrt) en fonction du temps *t* 248
Figure VI.25 Essai 3 : CLD à différents temps *t* 249
Figure VI.26 Essai 3 : CLD simulée, CLD expérimentale, PSD de l'émulsion 249
Figure VI.27 Essai 3 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales 250
Figure VI.28 Courbe de cristallisation de l'essai 4 250
Figure VI.29 Essai 4 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface au cours du temps. Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =3,59 %, taux en Tween80® =0,43 %, *N*=400 tr.min^{-1} 251
Figure VI.30 Essai 4 : Evolution des CLD avec le temps 252
Figure VI.31 Essai 4 : CLDs expérimentales et simulées de l'émulsion 252
Figure VI.32 Essai 4 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales 252
Figure VI.33 Essai 4 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales 253
Figure VI.34 Courbe de cristallisation de l'essai 7 254
Figure VI.35 Courbe de cristallisation de l'essai 8 254
Figure VI.36 Courbe de cristallisation de l'essai 9 255
Figure VI.37 Courbe de cristallisation de l'essai 10 255
Figure VI.38 Essai 10 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre (mean No wt) et en surface (mean No sqrt) en fonction du temps *t* 256
Figure VI.39 Essai 10 : CLD à différents temps *t* 257
Figure VI.40 Essai 10 : CLD simulée, CLD expérimentale, PSD de l'émulsion 257
Figure VI.41 Essai 10 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales 257
Figure VI.42 Courbe de cristallisation de l'essai 11 258
Figure VI.43 Courbe de cristallisation de l'essai 12. 258
Figure VI.44 Essai 12 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface au cours du temps (à t= 0 cristallisation) 259
Figure VI.45 Essai 12 : CLDs au cours du temps *t* 259
Figure VI.46 Essai 12 : CLD simulée, CLD expérimentale, PSD de l'émulsion 260
Figure VI.47 Essai 12 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales 260
Figure VI.48 Essai 3 : Courbes de cristallisation et de dissociation 261
Figure VI.49 Essai 5 : Courbes de cristallisation et de dissociation 262
Figure VI.50 Essai 7 : Courbes de cristallisation et de dissociation 262

Liste des tableaux

Tableau I.1 Description cristallographique des hydrates de gaz (Sloan et Koh 2007) 8
Tableau I.2 Rapports du diamètre moyen de la molécule sur le diamètre moyen de la cavité pour chaque structure, cas du CO_2 et N_2 (Sloan et Koh, 2007) 10
Tableau I.3 Points quadruples du système CO_2 + eau (Sloan et Koh, 2007) 18
Tableau I.4 Point quadruple du système N_2 + eau (Sloan et Koh 2007) 20
Tableau I.5 Limite de coexistence entre les deux structures 21
Tableau I.6 Données d'équilibre de la littérature 31
Tableau I.7 Données d'équilibre en présence de promoteur et de gaz pur 39
Tableau I.8 Données d'équilibre en présence de promoteur et de mélange de gaz 40
Tableau I.9 Données d'équilbre pour les mélanges de promoteur en présence de gaz 40
Tableau I.10 Effet de synergie d'un mélange de promoteurs à 4,0 MPa et 274,65 K 41
Tableau I.11 Données de la littérature : hydrates de CP en présence ou non de tensioactif 47
Tableau II.1 Données sur le cyclopentane 72
Tableau II.2 Puretés et fournisseurs des composés chimiques 73
Tableau II.3 Répartition des longueurs de corde 83
Tableau II.4 Mélanges étudiés 88
Tableau II.5 Système : cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 et des hydrates de CO_2 89
Tableau II.6 Système d'étude : cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 91
Tableau II.7 Système : cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 94
Tableau III.1 Paramètres de la phase gazeuse du CO_2 et de l'N_2 98
Tableau III.2 Paramètres de l'équation cubique explicite en Z 99
Tableau III.3 Données sur les essais : fraction massique en CP $w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$, masse et volume d'émulsion m_0^{EM}, V_0^{EM}, pression initiale (sans liquide) p_0 et pression $p_{0,\mathrm{apajoutliq}}$ juste après l'ajout de liquide(s) 106
Tableau III.4 Constantes de Henry du CO_2 dans l'eau $k_{\mathrm{H},\mathrm{CO_2},\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$ et dans le CP $k_{\mathrm{H},\mathrm{CO_2},\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})$ en fonction de la température T 108
Tableau III.5 Constantes pour calculer la constante de Henry (Holder *et al.* (1988)) du CO_2 et de l'N_2 dans l'eau 109
Tableau III.6 Paramètres pour calculer la constante de Henry : modèle de Sloan et Koh (2007) 109
Tableau III.7 Paramètres de l'equation **(3.43)** obtenus à partir de nos mesures réalisées en émulsion CP/eau 111
Tableau III.8 Données initiales des essais (étude des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2) 119
Tableau III.9 Taux de conversion du CP 123
Tableau III.10 Données d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 : fractions molaires en gaz *j* dans l'hydrate z'_j et dans la phase gazeuse y'_j à température T et pression p 124
Tableau III.11 Valeurs du paramètre α (corrélation empirique **(3.56)**) 126
Tableau III.12 Valeurs corrélées $z'_{\mathrm{CO_2,cor}}$ et erreurs relatives E 127
Tableau III.13 Valeurs expérimentales des GSC 130

Tableau IV.1 Système étudiés : Expériences de dissolution 139
Tableau IV.2. Essais de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à pression modérée 148
Tableau IV.3. Données de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 148
Tableau IV.4 Données en fin de cristallisation 152
Tableau IV.5. Essais de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à pression élevée, à température faible (environ 276 K) et à 400 $tr.min^{-1}$. 162
Tableau IV.6 Données en fin de cristallisation 170
Tableau IV.7 Conditions de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à basse pression et basse température (275 K) 172
Tableau V.1 Emulsions testées 184

Nomenclature

Lettres lattines

a	Activité chimique, aire spécifique	—, m^{-1}
A	Aire d'échange	m^2
k_B	constante de Boltzmann ($1{,}3806488 \times 10^{-23}$)	$J.K^{-1}$
C	Concentration, constante de Langmuir	$mol.m^{-3}$, —
CAPEX	Dépenses d'investissement de capital	€
CED	Densité d'énergie cohésive	MPa
CLD	Abréviation de Distribution en longueurs de corde	—
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
ep	Epaisseur film ou hydrate	m
f	Fugacité	MPa
F	Facteur de réduction de pression, flux molaire	—, $mol.s^{-1}$
G	Enthalpie libre totale, phase gazeuse, vitesse de croissance des cristaux	J, —, $m.s^{-1}$
GSC	Volume de gaz stocké dans l'hydrate	—
H	Phase Hydrate, ou hauteur de liquide	—, m
Ha	Nombre de Hatta	—
I	Phase Glace	—
J	Vitesse de nucléation	$nucléi.m^{-3}.s^{-1}$
K	Constante globale de transfert	$m.s^{-1}$
k	Constant de transfert	$m.s^{-1}$
$k_{\mathrm{H},\,j,\,s}$	Constante d'Henry du gaz j dans le solvant s	MPa
m	Masse	kg
L	Phase liquide	—
M	Masse molaire, moment d'ordre i	$g\ mol^{-1}$
$Mowt$	Longueur de corde moyenne pondérée en nombre	µm
N	Vitesse d'agitation	$tr.min^{-1}$
n	Nombre de moles	mol
N_{Av}	Nombre d'Avogadro, $\{N_{\mathrm{Av}}\} = 6.02214129\ .10^{23} \pm 0.00000027$	molécules
OPEX	Dépenses de fonctionnement	€
p	Pression	Pa or MPa
PSD	Abréviation Distribution en tailles de particules	
Q	Point quadruple	

R	Constante des gz parfaits, $\{R\}$ = 8.3144621 ± 0.0000075	J K^{-1} mol^{-1}
r	*Rayon*	*m*
S	Structure de l'hydrate, Surface du cristal, Entropie,	—, m^2, $J.K^{-1}$
S	Sursaturation absolue	
Sqrtwt	Longueur de corde moyenne pondérée en surface	µm
t	Temps	s
T	Température	K
V	Volume	m^3
w	Fraction massique	—
X	taux de conversion	—
x	Fraction molaire (phase liquide)	—
y'	Fraction molaire (phase gazeuse)	—
z	Fraction molaire (phase hydrate)	—
Z	Facteur de compressibilité	—

Lettres Grecques

δ ou ζ	Epaisseur	m
Δ	Opérateur de différence	—
γ	Coefficient d'activité, tension superficielle	—, $J.m^{-2}$
ϕ	Coefficient de fugacité, facteur d'activation catalytique	—
η	Coefficient de correlation (calcul $V_{\mathrm{m},j}^{\infty}$), nombre d'hydratation	—
λ	Coefficient (correlation de $k_{\mathrm{H},j,s}$)	—
μ	potentiel chimique	J.molécule
ν_i	Nombre de cavités de type *i* par molécule d'eau	—
φ	Fraction molaire du CP	—
θ_{ji}^{H}	Taux d'occupation de l'espèce *j* dans la cavité *i*	—
ρ	Masse volumique	kg m^{-3}
σ	Conductivité, sursaturation relative	µS cm^{-1}, —

Indices

0	Conditions initiales ou état de reférence, selon le contexte
ap em	après ajout de l'emulsion dans le réacteur
c	Conditions critiques, diffusion dans la croûte d'hydrate
CP	Composant cyclopentane
d	Diffusion

eq	Equilibre
f	Final
hc	Phase hydrocarbure
G/L	Gaz liquide
i, j, k	Espèce chimique
ind	Induction
int	Interface
l	Liquide
lg	Cavité large
m	Molaire
r	Propriété réduite, réaction
R	Réacteur
s	Solvant
sp	Echantillon
sm	Petite cavité
uc	Maille élémentaire
T	Total
w	Eau

Exposants

∞	Dilution infinie
$\circ$	Composé à l'état pur
$*$	Convention asymétrique
EM	Emulsion
σ	Condition saturante d'un composé pur (phases liquide- vapeur)

Introduction

Le cycle du carbone est essentiel à la vie terrestre. Pourtant, en raison des émissions massives de gaz à effet de serre liées aux activités anthropiques, ce cycle s'avère aujourd'hui modifié et notre environnement en subit les conséquences. La terre se réchauffe, le climat change et le phénomène s'accélère (Chambolle et Meaux, 2004; "IPCC Working Group I," 2013; Lecomte *et al.*, 2009). Le nouveau rapport du GIEC (*groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*) montre que la hausse de la température terrestre sera comprise entre 0,3 °C et 4,8 °C à l'horizon 2080/2100. La situation climatique est alarmante et l'urgence de réduire les émissions de gaz à effet de serre devient irréfutable.

Les gaz à effet de serre regroupent l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, l'ozone et les gaz fluorés. Parmi ces gaz, le dioxyde de carbone est jugé responsable à hauteur de 55 % de l'effet de serre anthropique (Chambolle et Meaux, 2004). Il est produit essentiellement lors de la combustion d'énergies fossiles. Pour réduire les émissions de dioxyde de carbone, limiter la quantité d'énergie fossile consommée est donc nécessaire. Cela entraînera une modification profonde de nos habitudes de consommation. Ce défi s'avère complexe à réaliser, d'autant plus qu'il n'existe pas, à ce jour, de solutions pour remplacer aussi efficacement les combustibles fossiles.

Les pays industrialisés se sont cependant engagés au travers de différents protocoles (Kyoto, 1997, Copenhague, 2009) à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre d'ici 2020. Plusieurs stratégies de réduction ont été proposées. En premier lieu, pour économiser de l'énergie, des bâtiments isolés et à basse consommation ont été construits et des transports publics ont été développés. Au niveau de la production d'énergie, l'augmentation du rendement énergétique des centrales thermiques à flamme est en projet. Les unités de production électrique à partir de gaz naturel sont aussi privilégiées puisque l'utilisation du gaz à la place du charbon réduit les émissions en CO_2 de 40 %. Les énergies renouvelables prennent une place prépondérante dans cette nouvelle rationalisation de l'énergie. L'énergie géothermique, l'éolien, le solaire, la biomasse et les biocarburants constituent de grandes opportunités et sont aujourd'hui de nouvelles alternatives au pétrole. Enfin, l'énergie nucléaire, bien qu'elle soit largement contestable par rapport à sa production massive de déchets radioactifs et sa gestion de la sécurité, prend une place importante dans ce tableau énergétique pour son taux d'émission en dioxyde de carbone

nul. La construction de centrales nucléaires de troisième génération (EPR, *European pressurized reactor*), présentant un degré de sécurisation accru, créera ainsi de nouvelles opportunités.

Ces diverses solutions sont peu à peu mises en place mais prennent du temps : l'endiguement des émissions de gaz à effet de serre ne peut pas être résolu rapidement. C'est pourquoi le captage et le stockage géologique du CO_2 sur des sources d'émission fixes et concentrées offrent une solution de transition au changement énergétique. Le captage consiste à extraire le CO_2 à sa source d'émission : trois types de captage du CO_2 sont à l'étude.

Le captage en précombustion consiste à transformer le combustible initial (pétrole, gaz, charbon..) en un gaz de synthèse (mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène). Le gaz de synthèse est ensuite traité *via* une réaction de *shift conversion* : cette opération consiste à transformer le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et à augmenter la teneur en hydrogène. Le mélange de gaz est alors à pression élevée (de 1,5 à 4,0 MPa) à une composition en CO_2 entre 15 et 40 %. Le dioxyde de carbone est ensuite extrait avant la combustion.

Le captage par oxycombustion consiste à augmenter la teneur en CO_2 dans les fumées de combustion en utilisant de l'oxygène ou une masse oxyde dans la combustion. La fumée contient alors très peu d'azote, essentiellement du CO_2 et de l'eau. Le CO_2 est ensuite extrait.

Le captage en postcombustion consiste à capter directement le dioxyde de carbone dans des fumées de combustion : la nature et les caractéristiques des fumées de combustion dépendent des émetteurs et sont très variées.

C'est sur ce dernier type de captage que cette étude va se porter. Pour extraire le gaz des fumées de combustion, un procédé d'extraction doit être utilisé. Le procédé le plus abouti sur le plan industriel, avec plus de 60 ans d'expérience, est l'absorption chimique du CO_2 par solvant à base d'amines (Lecomte *et al.*, 2009). D'autres procédés de séparation existent : l'adsorption sur charbon actif ou zéolithe, les membranes, la cryogénie… Les contraintes majeures du captage postcombustion sont que, puisque le flux à traiter est important, des installations encombrantes et coûteuses en matières premières et en énergie sont nécessaires. Sans optimisation des technologies conventionnelles préalablement citées, le coût de production de l'électricité augmenterait de l'ordre de 60 % et le coût à la tonne de CO_2 avoisinerait les 40 à 60 € par tonne de CO_2 traité (Lecomte *et al.*, 2009). Ainsi, en plus de celles précitées, de nouvelles voies de captage sont aujourd'hui étudiées afin de réduire les coûts.

La voie prometteuse du captage de CO_2 par formation de clathrates hydrates sous l'action d'un promoteur de cristallisation thermodynamique est ainsi à l'étude. Ce procédé de captage consiste à piéger de façon sélective le dioxyde de carbone dans les cavités des clathrates hydrates et le séparer ainsi des autres gaz. Il s'agit d'un procédé réversible où l'eau et le gaz sous pression se combinent pour former un solide et sont récupérés en phase de dissociation des clathrates hydrates sous l'action d'une augmentation de la température. Deux études ont montré la validité

économique de ce procédé (Duc *et al.*, 2007; Tajima *et al.*, 2004). Ce procédé de captage est ici étudié dans le cadre du projet FUI ACACIA et du projet européen ICAP. Ces projets font suites à l'ANR SECHOYA où une base de données thermodynamiques sur les hydrates de gaz a été réalisée pour différents mélanges de gaz et des gaz purs. Dans le projet ANR SECHOYRA, un additif, le bromure de tétra-*n*-butyle ammonium (TBAB), a par ailleurs été identifié pour ses qualités promotrices qui permettent d'abaisser la pression de formation des semi-clathrates hydrates et d'augmenter la sélectivité de captage en CO_2 dans les semi-clathrates hydrates. Le premier objectif des projets ACACIA et ICAP est d'étudier les conditions d'équilibre des clathrates hydrates en présence de nouveaux promoteurs de cristallisation organiques : à cette fin, le cyclopentane (CP) a été étudié dans le cadre de cette thèse. Le second objectif de ces projets est de caractériser la cinétique de cristallisation des clathrates hydrates.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les clathrates hydrates. Le second chapitre expose les composés chimiques, les appareillages et les méthodes expérimentales sur lesquels le travail expérimental s'est appuyé. Les données thermodynamiques des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 et des hydrates mixtes de CP + CO_2 sont présentées dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre, présente les résultats cinétiques : l'étape cinétique limitant la cinétique de cristallisation est clairement identifiée. Le cinquième chapitre conclut cette étude : la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 est réalisée en émulsion directe CP/eau en présence d'une sonde FBRM (*Focused beam reflectance measurements*) pour visualiser et identifier les différents processus de cristallisation.

Chapitre

I. ETAT DE L'ART

Les clathrates hydrates furent découverts par Humphrey Davy en 1810. Hammerschmidt en 1934 mit ensuite en évidence le lien entre la formation des hydrates de gaz et le bouchage des canalisations de gaz naturels. Jusqu'alors considérés comme une curiosité scientifique, cette découverte initia de nombreuses études pour identifier les structures et les conditions de formation de ces hydrates afin d'inhiber leur formation. De nos jours, de nombreuses applications ont été créées. Elles utilisent cette fois-ci le potentiel des clathrates hydrates comme intermédiaire de stockage d'énergie (coulis d'hydrates pour la climatisation), comme agent de séparation de gaz (captage du CO_2) ou comme nouvelle source d'énergie (récupération du méthane piégé dans les hydrates)...

Le propos de ce premier chapitre est de présenter les clathrates hydrates. Dans la première partie, les généralités sur les clathrates hydrates sont exposées : le vocabulaire, les structures adoptées, les propriétés et la modélisation thermodynamique y sont détaillés. Cette première partie se poursuit avec la présentation des diagrammes d'équilibre et l'état de l'art des hydrates de dioxyde de carbone, des hydrates d'azote et des hydrates mixtes formés à partir du mélange de ces deux gaz. Cette partie se conclut sur la nécessité d'ajouter un promoteur de cristallisation dans le système afin d'abaisser la pression de formation des hydrates mixtes de CO_2+N_2 pour le développement du procédé de captage.

Dans la seconde partie de ce chapitre, un état de l'art sur le cyclopentane, promoteur de cristallisation, est effectué.

Le cyclopentane étant un additif organique insoluble dans l'eau, il nécessite d'être dispersé. C'est pourquoi dans la troisième partie de ce chapitre, le principe de formation d'une émulsion est détaillé et les phénomènes d'instabilité y sont présentés.

Enfin, dans la quatrième partie de ce chapitre, les processus de la cristallisation sont identifiés avec les notions clefs qui y sont rattachées. Un examen des différents modèles cinétiques connus est par ailleurs exposé dans le cas d'une cristallisation d'hydrates de gaz en eau pure et dans le cas d'une cristallisation d'hydrates de gaz dans un système en émulsion.

I.1. Les clathrates hydrates

I.1.1. Définitions et vocabulaire

Les clathrates, du grec *klathron* qui signifie *fermeture,* sont des composés d'inclusion, constitués par deux espèces moléculaires. Une ou plusieurs molécules de la première espèce forment une cavité ou un réseau cristallin constitué de cavités. Une ou plusieurs molécules de la seconde espèce sont emprisonnées dans ces cavités. Les molécules piégées sont appelées molécules *invitées* et les molécules formant le réseau cristallin sont nommées molécules *hôtes*. Les clathrates ne peuvent pas se former en l'absence d'une molécule *invitée* : la structure est stabilisée par des forces de van der Waals existant entre les molécules hôtes et les substances invitées (Carroll, 2009 ; Sloan et Koh, 2007).

Les clathrates se nomment en accord avec la molécule hôte réalisant le réseau de cavités ou selon la personne ayant découvert le composé cristallin. On peut citer à titre d'exemples les clathrates d'hydroquinone, les clathrates d'urée (Carroll, 2009). Lorsque le réseau de cavités est formé uniquement par des molécules d'eau, ils se nomment des clathrates hydrates, ou plus communément des *hydrates*, et c'est sur cette dernière catégorie que se porte cette étude.

Au niveau du vocabulaire, on distinguera (Carroll, 2009; Jeffrey, 1984; Sloan et Koh 2007) :

- les hydrates de gaz ou les hydrates de 'nom de la molécule invitée'. La molécule invitée appartient à une seule espèce. Par exemple, on peut citer les hydrates de cyclopentane, les hydrates de tétrahydrofurane, les hydrates de méthane (il s'agit ici d'une sous-catégorie des hydrates de gaz). Par amalgame, cette catégorie est simplement nommée *hydrates de gaz*.
- les hydrates mixtes. Plusieurs espèces moléculaires entrent en compétition pour occuper les cavités de l'hydrate (ex : CO_2, CH_4 ou N_2, cyclopentane, tétrahydrofurane).
- les semiclathrate hydrates (Dyadin et Udachin, 1984) qui s'organisent selon une structure particulière puisque le réseau cristallin n'est pas uniquement formé d'eau. Une autre molécule *hôte* remplace partiellement l'eau dans le réseau cristallin et occupe aussi partiellement les cavités du semiclathrate. La molécule invitée est piégée dans les cavités vides restantes. On peut citer les semiclathrates de sels d'alkyl-ammonium quaternaire.

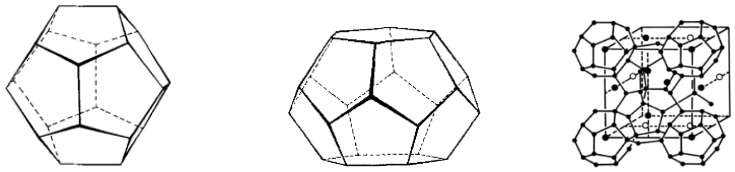
I.1.2. Structure des clathrates hydrates

La nature cristalline des clathrates hydrates et leurs structures ont été déterminées par diffractométrie de rayons X dans les années 1950. von Stackelberg (1949) publia 20 ans de mesures de structures cristallines des clathrates hydrates pour de nombreuses espèces moléculaires (Jeffrey et Mak, 1965; McMullan et Jeffrey, 1965; Ripmeester *et al.*, 1987; von Stackelberg, 1949).

Les clathrates hydrates sont des composés non stœchiométriques dont la structure cristalline est réalisée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Les interactions molécule *hôte*-molécule *invitée* sont de type van der Walls. Chaque cavité est un polyèdre : sur chaque face polygonale, les atomes d'oxygène sont localisés aux sommets tandis que les atomes d'hydrogène sont sur les arêtes, de sorte que, sur chaque arête, se trouve une liaison hydrogène. Les polyèdres peuvent s'organiser selon trois types de structures. Différents types de polyèdres sont apparentés à une structure. Les structures moins communes identifiées par Jeffrey (1984) (structures III à VII) et la structure des semiclathrate hydrates ne sont pas détaillées dans la suite de ce manuscrit.

Selon la nomenclature de Jeffrey (1984), une face polygonale d'un polyèdre *i* est caractérisée par son nombre d'arêtes n_i et par le nombre de fois m_i où la face polygonale apparaît dans la structure de la cavité. Le polyèdre se nomme alors n_i^{mi}. Un polyèdre noté 5^{12} est ainsi un dodécaèdre régulier. Le Tableau I.1 regroupe les principales caractéristiques des structures détaillées dans les paragraphes ci-dessous (Sloan et Koh, 2007).

Structure s_I (Sloan et Koh, 2007) : la structure fut établie définitivement par McMullan et Jeffrey (1965) pour un hydrate d'oxyde d'éthylène par diffraction par rayon X. La structure (Figure I.1) possède 2 petites cavités formées selon un dodécaèdre régulier (polyèdre à 12 faces pentagonales, noté 5^{12}) et 6 grandes cavités basées sur un tétradécahèdre (14 faces) qui se décomposent en 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales en opposition (noté $5^{12}6^2$). Le réseau cristallin est cubique, formé de 46 molécules d'eau et avec un paramètre de maille égal à 12 Å, ce qui correspond à la longueur d'une arête dans le cas d'une structure cubique.

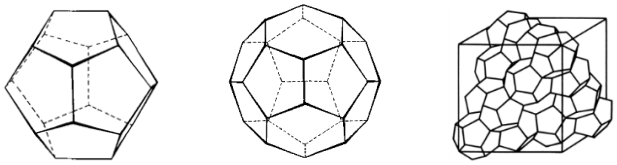


a. b. c.

Figure I.1 Cavités (a, 5^{12}) et (b, $5^{12}6^2$), structure s_I (c) (Jeffrey 1984; McMullan et Jeffrey, 1965)

Structure s_{II} (Sloan et Koh, 2007) : la structure fut mise en évidence par Jeffrey et McMullan, (1967) sur l'étude d'un hydrate mixte de tétrahydrofurane et de sulfure d'hydrogène. Elle est constituée de 16 petites cavités formées selon un dodécaèdre régulier (noté 5^{12}) (Figure I.2) et de 8 grandes cavités basées sur un hexadécaèdre (16 faces). L'hexadécèdre est formé de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales (noté $5^{12}6^4$) (Figure I.2). Chaque face hexagonale est encerclée de faces pentagonales et disposée symétriquement.

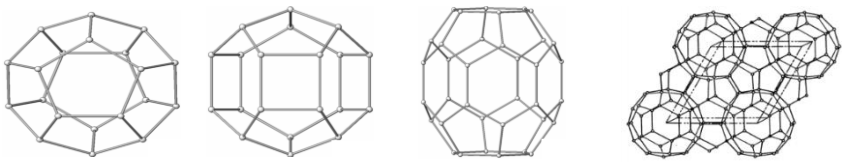
Le réseau cristallin est cubique à faces centrées, formé de 136 molécules d'eau et avec un paramètre de maille égal à 17,3 Å.



a. b. c.

Figure I.2 Cavités (a, 5^{12}) et (b, $5^{12}6^4$), structure s_{II} (c) (Jeffrey 1984; McMullan et Jeffrey, 1965)

-Structure sH (Sloan et Koh 2007) : Ripmeester *et al.*, (1987) mirent en évidence cette structure par spectroscopie RMN et diffraction par rayons X. Trois types de cavité (Figure I.3) sont présents au sein de cette structure dont trois cavités de petite taille (dodécaèdre régulier, 5^{12}), deux cavités formant un dodécaèdre irrégulier ($4^3 5^6 6^3$) et une cavité basée sur un icosaèdre (20 faces, $5^{12}6^8$). Le réseau cristallin est hexagonal, comporte 34 molécules d'eau et possède les paramètres de maille suivants : a=12,2 Å et c=10,1 Å. C'est une structure rare car elle nécessite deux types de molécules pour la stabiliser : deux « petites » molécules pour les deux premières cavités et une grosse molécule pour la dernière.



a. b. c. d.

Figure I.3 Cavités (a, 5^{12}), (b, $4^3 5^6 6^3$), (c, $5^{12}6^8$)

(Linga, 2009) et structure s_H (d) (Sloan et Koh 2007)

Tableau I.1 Description cristallographique des hydrates de gaz (Sloan et Koh 2007)

Structure de l'hydrate	S_I		S_{II}		S_H		
Réseau cristallin	Cubique		Cubique faces centrées		Hexagonal		
Type de cavité	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de cavité	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen 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
Molécules d'eau / unité	46		136		34		
Paramètre(s) de maille (Å)[1]	a_{me} = 12		a_{me} =17,3		a_{me} =12,2		a_{me} =10,1

[1] les valeurs des paramètres de maille dépendent de la température, de la pression et de la composition en molécule invitée.

I.1.3. Analogie avec la glace

La glace se forme selon une structure hexagonale. L'angle tétraédrique formé par les atomes d'oxygène O-O-O est de 109,5° et ne possède quasiment pas de distorsion tandis que la distance entre deux atomes d'oxygène O-O est de 2,76 Å (Sloan et Koh, 2007). Les molécules d'eau dans les structures s_I et s_{II} des hydrates de gaz ont des conformations très proches de celle de la structure hexagonale de la glace. L'angle O-O-O de l'hydrate ne diffère que de quelques degrés de celui de la glace (en moyenne, de 3,7° pour la structure s_I et de 3,0° pour la structure s_{II}). La distance moyenne entre deux atomes d'oxygène ne varie que de 2 %, pour la structure s_I ou s_{II}. Une cavité d'hydrate est plus grande que celle de la glace. Sans la présence de la molécule invitée à l'intérieur de la cavité (ou à proximité dans les cavités voisines), celle-ci s'effondrerait. De nombreuses similarités sont identifiées entre la structure de la glace et celles des hydrates et se retrouvent au niveau des propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques. Le lecteur se reportera à l'ouvrage de référence de Sloan et Koh (2007).

I.1.4. Caractéristiques de la molécule piégée

Pour qu'une molécule soit une bonne candidate à la formation d'un hydrate en tant que molécule invitée, elle doit satisfaire deux critères (Sloan et Koh 2007).

Le premier critère repose sur la nature physico-chimique de la molécule invitée. Selon Jeffrey et McMullan (1967), la molécule doit appartenir à l'un des groupes suivants :

- composant hydrophobe (ex : CH_4),
- gaz acide soluble dans l'eau (ex : CO_2),
- composant polaire soluble dans l'eau (ex : éther cyclique),
- sel d'alkyl ammonium ternaire ou quaternaire soluble dans l'eau (ex : bromure de tétra-*n*-butyle ammonium ou TBAB).

Jeffrey (1984) suggéra que, de façon plus générale, la molécule ne devait pas posséder de groupe chimique possédant une liaison hydrogène forte comme un amide, un groupe carboxylate ou un polyol, ce qui déstabiliserait les liaisons hydrogène du réseau cristallin et empêcherait sa formation.

Le second critère est dimensionnel : la taille de la molécule invitée détermine sa capacité à entrer à l'intérieur d'une cavité. Pour déterminer si une molécule est apte à stabiliser une cavité, Davidson (1971) suggéra de calculer le rapport du diamètre moyen de la molécule invitée sur le diamètre moyen de la cavité (auquel on soustrait le diamètre d'une molécule d'eau). Ce calcul permet de faire une première estimation du lieu où la molécule peut être piégée. Ce calcul est basé sur un diamètre moyen de cavité et l'inclusion de molécules dans les cavités peut provoquer une distorsion de la taille des cages pouvant atteindre 15 %. Cette distorsion fut observée par Udachin *et al.* (2002) qui décrivit l'évolution de la taille de la maille en fonction de

la taille de la molécule invitée par diffractométrie de rayons X pour différents hydrates de structure s_{II}. Ce calcul doit donc être envisagé avec précaution.

Pour qu'une cavité soit stable, ce rapport doit se situer entre 0,76 et 1. Si ce rapport est inférieur à 0,76, les forces moléculaires attractives contribueront moins à la stabilité de la cavité. Si ce rapport est supérieur à 1, la molécule hôte ne pourra pas s'insérer dans une cavité sans la déformer (Sloan et Koh, 2007). Pour un hydrate de gaz, la stabilité de la seconde cavité aura par ailleurs une importance cruciale dans le choix de la structure adoptée. La Figure I.4 permet de visualiser les structures optées et les cavités occupées dans le cas d'hydrates de dioxyde de carbone et d'azote dans des conditions de pression et de température conventionnelles. Le dioxyde de carbone forme des hydrates de gaz de structure s_I, comme le souligne la Figure I.4, tandis que l'azote adopte la configuration s_{II}. Le Tableau I.2 rassemble les valeurs des rapports (diamètre moyen de la molécule invitée sur le diamètre moyen de la cavité) pour les hydrates de dioxyde de carbone ou d'azote pour les deux structures (s_I ou s_{II}). D'après ces calculs, la cavité la plus stable pour un hydrate de dioxyde de carbone s'avère être la grande cavité de l'hydrate s_I. Ce résultat a été confirmé par Ripmeester *et al.* (1987) et Udachin *et al.* (2001). Ces auteurs démontrèrent par diffraction par rayons X que le CO_2 occupait préférentiellement les plus grandes cavités puis les plus petites de la structure s_I. Pour l'azote, à partir de ces calculs, on s'aperçoit que les cavités larges (que ce soit pour la structure s_I ou s_{II}) ne semblent pas être stabilisées avec une seule molécule d'azote et que seule la cavité de faible taille (5^{12}) peut convenir (Tableau I.2). La structure s_{II} est adoptée car elle possède un nombre de cavités 5^{12} par maille élémentaire plus important que la structure s_I. La structure d'un hydrate mixte formé d'un mélange de dioxyde de carbone et d'azote peut être soit s_I, soit s_{II} selon la proportion en gaz (Kang *et al.*, 2001). Une description détaillée des hydrates mixtes de CO_2/N_2 est présentée dans le paragraphe I.1.8.

Tableau I.2 Rapports du diamètre moyen de la molécule sur le diamètre moyen de la cavité pour chaque structure, cas du CO_2 et N_2 (Sloan et Koh, 2007)

Molécule invitée	Diamètre (Å)	Structure s_I		Structure s_{II}	
		5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
CO_2	5,12	1,00	0,834	1,02	0,769
N_2	4,1	0,804	0,700	0,817	0,616

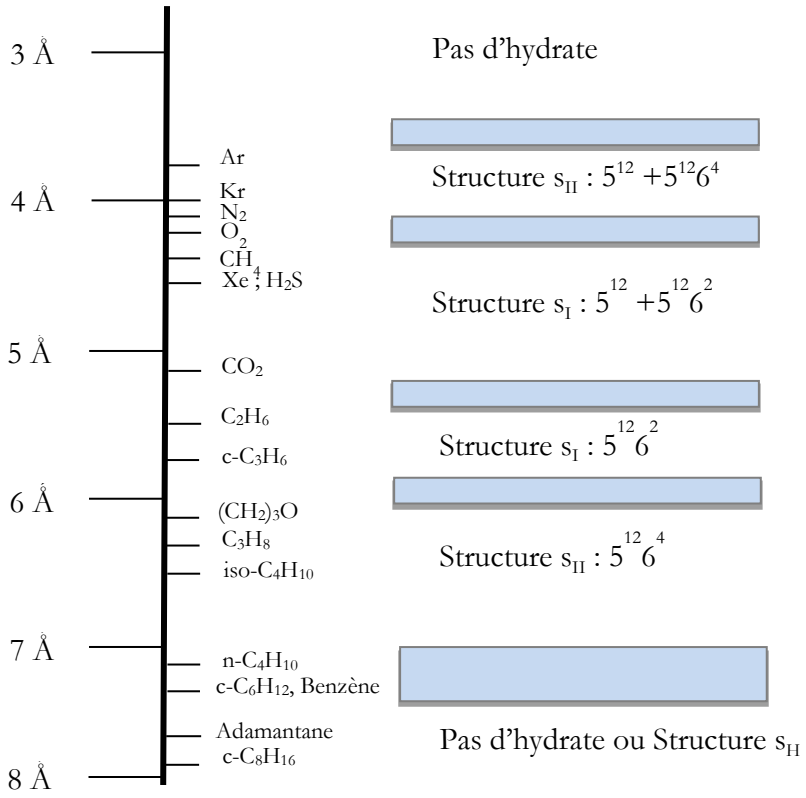


Figure I.4 Structure en fonction du diamètre de la molécule
(diagramme de Von Stackelberg (1949) modifié par Sloan et Koh (2007)) (p < 0,3 GPa, T_{amb})

I.1.5. Modélisation thermodynamique

Déterminer les propriétés des clathrates hydrates s'avère difficile. Celles-ci dépendent de la structure acquise par l'hydrate, des espèces moléculaires piégées mais aussi des taux d'occupation des cavités pour chaque molécule invitée. Ces paramètres nécessitent de nombreuses mesures expérimentales par diffractométrie par rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ^{13}C… Par ailleurs, il est évidemment impossible d'obtenir de manière expérimentale toutes les données d'équilibre des hydrates de gaz afin d'établir les diagrammes de phases complets pour chaque espèce moléculaire invitée répertoriée ou bien pour des mélanges d'espèces invitées. Le recours à une modélisation de l'équilibre thermodynamique des hydrates peut ainsi s'avérer judicieux. L'estimation des conditions d'équilibre de l'hydrate permet d'accéder à la pression, à la température, à la composition de l'hydrate à l'équilibre en présence d'une phase gazeuse et aux taux d'occupation de l'hydrate. L'équilibre thermodynamique se traduit par une égalité des potentiels chimiques μ_j de chaque molécule invitée *j* dans chaque phase en présence. Pour un système composé d'eau et de plusieurs molécules invitées *j*, par exemple, dans le cas d'un équilibre phase aqueuse (L_W)-

hydrate(H) –gaz (G), l'équilibre entre la phase hydrate (H) et la phase aqueuse (L_W) pour chaque espèce *j* à pression et température constantes se traduit par :

$$\mu_j^{L_W} = \mu_j^{H} \tag{1.1}$$

En introduisant un état de référence nommé β, l'équation est réécrite selon l'équation :

$$\mu_j^{L_W} - \mu_j^{\beta, L_W} = \mu_j^{H} - \mu_j^{\beta, H} \tag{1.2}$$

La différence de potentiels chimiques dans la phase hydrate ($\mu_j^{H} - \mu_j^{\beta, H}$) a été décrite pour la première fois par van der Waals et Platteeuw (1959) à l'aide de la thermodynamique statistique. L'état de référence est ici une phase β hypothétique correspondant à un hydrate formé de cavités vides. C'est sur ce postulat que van der Waals et Platteeuw (1959) introduisirent les bases de leur modélisation, qui est encore de nos jours la référence du domaine. Dans ce modèle, les hypothèses suivantes sont adoptées :

- une cavité ne peut contenir qu'une seule molécule de soluté et les cavités sont supposées sphériques,
- l'interaction entre les molécules invitées et les molécules d'eau peut être décrite par un potentiel entre proches voisins,
- la contribution des molécules invitées à l'énergie libre totale du cristal est indépendante de l'occupation des cavités. Cela implique que les molécules piégées ne déforment pas la cavité,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules invitées piégées ; l'énergie de chaque molécule invitée est indépendante du nombre et de l'espèce des molécules invitées,
- la molécule invitée peut tourner librement à l'intérieur de la cavité,
- les molécules d'insertion sont supposées assez petites pour éviter toute distorsion du réseau cristallin ; en d'autres termes, la contribution à l'énergie libre des molécules d'eau est indépendante de la présence des molécules invitées.

Mis sous forme d'équation à l'aide de la thermodynamique statistique, il vient que :

$$\mu_j^{H} - \mu_j^{\beta, H} = RT \sum_i \nu_i \ln\left(1 - \sum_j \theta_{i,j}^{H}\right) \tag{1.3}$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$), T est la température en Kelvin, ν_i est le nombre de cavités de type *i* par molécule d'eau dans l'unité et $\theta_{i,j}^{H}$ est le taux d'occupation de la cavité *i* pour chaque molécule invitée *j*.

Cette équation relie les propriétés microscopiques du système aux propriétés macroscopiques comme la température, le volume de l'hydrate et le potentiel chimique (Thiam, 2008).

En supposant par ailleurs que la formation des hydrates est analogue à une adsorption de type Langmuir, ce qui rajoute un certain nombre d'hypothèses supplémentaires, van der Waals

et Platteeuw (1959) ont défini le taux d'occupation $\theta_{i,j}^{\mathrm{H}}$ d'une cavité *i* pour une molécule invitée *j* de façon similaire à un taux de recouvrement :

$$\theta_{i,j}^{\mathrm{H}} = \frac{C_{i,j} f_j(T,p,x_j)}{1+\sum_j^{N_{CP}} C_{i,j} f_j(T,p,x_j)} ; \theta_{i,j}^{\mathrm{H}} = [0;1] \quad (1.4)$$

où $f_j(T,p,x_j)$ est la fugacité de la molécule invitée *j* à la fraction molaire x_j définie dans une phase donnée à l'équilibre. $C_{i,j}$ est la constante de Langmuir dont la définition est donnée ci-après (voir eq (1.6)).

A l'équilibre thermodynamique, l'égalité des fugacités de chaque molécule invitée *j* dans chaque phase en présence est réalisée. Pour un système composé d'eau et de plusieurs molécules invitées *j*, par exemple, l'équilibre des fugacités $f_j^{\pi}(T,p,x_j^{\pi})$ entre la phase gazeuse ($\pi = \mathrm{G}$), la phase hydrate ($\pi = \mathrm{H}$) et la phase aqueuse ($\pi = \mathrm{L_w}$) se traduit par :

$$f_j^{\mathrm{L_w}}(T,p,x_j^{\mathrm{L_w}}) = f_j^{\mathrm{H}}(T,p,z_j) = f_j^{\mathrm{G}}(T,p,y_j) \quad (1.5)$$

Le taux d'occupation à l'équilibre thermodynamique est directement relié à la fugacité d'une molécule invitée *j* dans n'importe quelle phase. En estimant la fugacité de la phase gazeuse par une équation d'état, le taux d'occupation peut être calculé. Ce taux d'occupation est fonction de la pression et par la constante de Langmuir, de la température (aussi reliée à la fugacité dans une moindre mesure) et de la molécule invitée (comment celle-ci stabilise l'hydrate par sa forme, sa taille, ses interactions avec les cavités et avec les autres molécules invitées piégées voisines…). Une augmentation de la fugacité (et donc de la pression) conduira à une augmentation du taux d'occupation. Selon l'équation (1.6), la constante de Langmuir est directement reliée à l'inverse de la température et une diminution de la température conduira nécessairement à une augmentation du taux de remplissage.

La constante de Langmuir est exprimée en fonction du potentiel d'interaction $w_j^i(r)$ existant entre la molécule invitée piégée dans une cavité et les molécules d'eau qui l'entourent. Ce potentiel peut être calculé selon divers modèles qui sont répertoriés et discutés dans la littérature (Herri *et al.*, 2011; Sloan et Koh, 2007) :

$$C_j^i = \frac{4\pi}{kT}\int_0^R \exp\left(-\frac{w_j^i(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (1.6)$$

où k est la constante de Boltzmann (k =1,381. 10^{-23} J/molécule/K), r est le rayon de la cavité et T la température.

Enfin, la différence de potentiels chimiques de la phase liquide $\mu_j^{\mathrm{L_w}} - \mu_j^{\beta,\mathrm{L_w}}$ peut quant à elle être décrite en utilisant la thermodynamique classique :

$$\mu_j^{\mathrm{L_w}} - \mu_j^{\beta,\mathrm{L_w}} = \left(\mu_j^{\mathrm{L_w}} - \mu_j^{\circ,\mathrm{L_w}}\right) - \left(\mu_j^{\beta,\mathrm{L_w}} - \mu_j^{\circ,\mathrm{L_w}}\right) \quad (1.7)$$

où $\mu_j^{\circ,\mathrm{Lw}}$ est le potentiel chimique de l'espèce *j* dans l'eau pure, sous forme d'eau liquide ou de glace, à un état de référence arbitraire (en règle générale, les valeurs $p°= 0$ Pa et $T°= 273{,}15$ K sont préférées).

Le terme $\left(\mu_j^{\mathrm{Lw}} - \mu_j^{\circ,\mathrm{Lw}}\right)$ de l'équation (1.7) peut être exprimé à partir de l'activité chimique $a_{j,\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}$ de l'espèce *j* dans la phase liquide. Le second terme $\left(\mu_j^{\beta,\mathrm{Lw}} - \mu_j^{\circ,\mathrm{Lw}}\right)$ de l'équation (1.7) ne dépend que de la température et de la pression et peut être exprimée selon la relation de Gibbs-Duhem. Il vient ainsi l'expression (1.8) :

$$\frac{\mu_j^{\mathrm{Lw}} - \mu_j^{\beta,\mathrm{Lw}}}{RT} = \ln a_{j,\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}\left(T,P,x_{j,\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}\right) - \frac{\Delta\mu_j^{\beta-0}\left(T^\circ,P^\circ\right)}{RT^\circ} + \int_{T^\circ}^{T}\frac{\Delta_\beta^{\mathrm{Lw}}H_{j,\mathrm{w}}^\circ\left(T,P^\circ\right)}{\bar{R}T^2}dT - \int_{P^\circ}^{P}\frac{\Delta_\beta^{\mathrm{Lw}}V_{j,\mathrm{w}}^\circ\left(T^\circ,P\right)}{RT}dP \tag{1.8}$$

où $H_{j,\mathrm{w}}^\circ$ et $V_{j,\mathrm{w}}^\circ$ sont respectivement l'enthalpie molaire partielle et le volume molaire partielle de la molécule invitée *j*. Une description détaillée de l'estimation de ces valeurs est effectuée dans l'article de Herri *et al.* (2011).

I.1.6. Propriétés des hydrates

I.1.6.1. Le nombre d'hydratation

Un clathrate hydrate est par définition non stœchiométrique : les cavités de l'hydrate ne sont pas toutes occupées par une molécule invitée. La relation suivante est posée :

$$m \quad + \quad \eta\mathrm{H_2O} \leftrightarrow \quad m\cdot\eta\mathrm{H_2O} \tag{1.9}$$

où *m* désigne la molécule invitée et η est le nombre d'hydratation. Dans la structure s_I, si toutes les cavités de l'hydrate sont occupées, le nombre d'hydratation idéal est de : $m5¾\mathrm{H_2O}$. Dans le cas de la structure s_{II}, si toutes les cavités de l'hydrate sont remplies, le nombre d'hydratation devient : $m5⅔\mathrm{H_2O}$. Enfin, si seulement les cavités les plus larges de la structure sII sont occupées, le nombre d'hydratation est : $m17\mathrm{H_2O}$.

En réalité, seulement une fraction des cavités a besoin d'être occupée pour stabiliser la structure de l'hydrate : un taux d'occupation par cavité *i*, $\theta_{i,j}^{\mathrm{H}}$ pour chaque espèce moléculaire invitée *j* est alors utilisé pour l'expression du nombre d'hydratation réel. La définition du taux d'occupation est donnée dans le paragraphe I.1.7. Le nombre d'hydratation réel η, supérieur au nombre d'hydratation idéal, est alors défini par :

$$\eta = \frac{\text{molécules d'eau par unité}}{\sum_i^{N_c}\sum_j^{N_{cp}} v_i\theta_{i,j}^{\mathrm{H}}} \tag{1.10}$$

où v_i est le nombre de cavités de type *i* par molécule d'eau dans l'unité, $\theta_{i,j}^{\mathrm{H}}$ est le taux d'occupation de la cavité *i* pour chaque molécule invitée *j*. N_{CP} est le nombre total d'espèces de molécules invitées. N_{C} est le nombre total de cavités différentes de l'unité élémentaire.

Remarque : dans de rares cas, pour des molécules de petites tailles telles que le diazote ou l'argon et en présence d'une pression de formation de l'ordre du GPa, le taux d'occupation peut excéder 100 %. Il traduit alors l'occupation des cavités par deux molécules.

I.1.6.2. Le volume molaire

Le volume molaire de l'hydrate $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{H}}$ dépend de sa composition. Il est estimé par la relation (1.11) en utilisant les données cristallographiques définies dans le Tableau I.1 :

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{H}} = \frac{V_{\mathrm{me}}^{\mathrm{H}} N_{\mathrm{Av}}}{N_{\mathrm{w,\,me}}^{\mathrm{H}} \left(1 + \sum_{i}^{\mathrm{N_c}} \sum_{j}^{\mathrm{N_{cp}}} \nu_i \theta_{i,j}^{\mathrm{H}} \right)} \tag{1.11}$$

où $N_{\mathrm{w,\,me}}^{\mathrm{H}}$ est le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire. v_i est le nombre de cavités de type *i* par molécule d'eau de la maille élémentaire, $\theta_{i,j}^{\mathrm{H}}$ est le taux d'occupation de la cavité *i* pour chaque molécule invitée *j*. $N_{\mathrm{Av}} = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ (Mohr *et al.*, 2012) est le nombre d'Avogadro. $V_{\mathrm{me}}^{\mathrm{H}}$ est le volume de la maille élémentaire de la structure qui peut être estimé selon le paramètre de maille a_{me} (Tableau I.1). Pour une maille cubique, la relation suivante s'applique :

$$V_{\mathrm{me}}^{\mathrm{H}} = a_{\mathrm{me}}^{3} \tag{1.12}$$

I.1.6.3. La masse volumique

Si le taux d'occupation de chaque cavité pour chaque espèce invitée, la structure de l'hydrate ainsi que ses paramètres (nombre de molécules d'eau par maille, nombre de cavités, paramètre(s) de maille…) sont connus, la masse volumique de l'hydrate est calculée à l'aide de l'expression suivante (Sloan et Koh, 2007) :

$$\rho_H = \frac{N_{\mathrm{w,\,me}}^{\mathrm{H}} \times M_{\mathrm{W}} + \sum_{j}^{\mathrm{N_{cp}}} \nu_i \theta_{i,j}^{\mathrm{H}} M_j}{V_{\mathrm{me}}^{\mathrm{H}} N_{\mathrm{Av}}} \tag{1.13}$$

où M_{W} est la masse molaire de l'eau et M_j est la masse molaire d'une molécule invitée *j*.

I.1.7. Diagrammes de phase des hydrates de gaz

I.1.7.1. Avant-propos

Dans l'introduction du manuscrit, les enjeux et le concept du procédé de captage du dioxyde de carbone par cristallisation d'hydrates de gaz à partir d'une fumée de combustion ont été présentés. Ce concept est, dans cette nouvelle partie, explicité en termes de pré-dimensionnement et d'études technico-économiques réalisés par différents auteurs de la littérature. De nombreuses expérimentations ont été par ailleurs conduites par ces auteurs afin d'obtenir un large éventail de données d'équilibre sur les hydrates formés par les gaz purs (CO_2 ou N_2) et par leurs mélanges. Les diagrammes de phases des hydrates de gaz de CO_2, de N_2 et des hydrates mixtes formés en présence du mélange CO_2 + N_2 sont présentés dans les paragraphes suivants. Lorsque des études de procédé ont par ailleurs été effectuées, elles sont par la même occasion présentées. Ces premiers points sont étudiés dans les paragraphes I.1.7.2, I.1.7.3, I.1.8.2. Enfin, connaître la structure acquise par l'hydrate mixte au cours de sa formation reste indispensable pour effectuer la modélisation de l'équilibre thermodynamique (§I.1.5) ; c'est pourquoi le paragraphe I.1.8.1 est consacré à ce propos.

L'état de l'art sur les hydrates de CO_2, de N_2 et les hydrates mixtes de CO_2 + N_2 cherche à répondre aux questions préliminaires non exhaustives suivantes :

- dans quels domaines de pression et de température, les hydrates de gaz pur et les hydrates de gaz mixtes sont-ils stables ?
- quelles sont les influences de la température, de la pression ou de la composition de la phase gazeuse sur les conditions d'équilibre de l'hydrate, notamment au niveau de sa composition ?
- quelle est la sélectivité de captage en CO_2 dans la phase hydrate ?
- quel est le volume de gaz capté dans les hydrates ?

Pour obtenir des réponses aux questions suivantes :

- quel est le nombre d'étages théoriques nécessaire à la séparation ?
- à quelle pression (et donc à quel coût), la formation des hydrates s'effectue ?

Il est évident que l'élaboration du dimensionnement du procédé et l'étude technico-économique nécessitent d'avoir des réponses à des questions d'ordre cinétique. L'aspect cinétique est peu évoqué dans cette partie bien qu'il soit indispensable. Il est présenté dans la partie I.4 de ce chapitre.

D'après la règle des phases de Gibbs, un système à deux composants (eau + gaz) est représenté sur un diagramme (p, T) par une aire (pour deux phases en présence), une ligne (pour trois phases) et un point (pour quatre phases). Les symboles I, L_W, L_{GL}, H et G sont utilisés pour les phases glace, eau liquide, gaz liquéfié, hydrate et gaz, respectivement. Les points Q_1 et Q_2

(quatre phases coexistent) correspondent aux points quadruples des systèmes I-L_W-H-G et L_W-H-G-L_{GL}. Notons que la température quadruple Q_1 est proche de 273 K pour l'ensemble des hydrates connus et que le point quadruple supérieur Q_2 n'existe que si le gaz est liquéfiable dans le domaine de formation des hydrates de gaz : c'est le cas pour CO_2, C_2H_6, C_3H_8 ou H_2S.

I.1.7.2. Les hydrates de CO_2

Deaton et Frost (1946) furent les premiers à identifier les conditions d'équilibre des hydrates de CO_2 en présence d'un système ternaire composé d'une phase eau liquide (L_W), d'une phase hydrate (H) et d'une phase gaz (G). Larson (1955) identifia des points d'équilibre pour les courbes d'équilibre composées des phases L_W-H-L_{GL,CO_2}, L_W-H-G ou I-H-G. De nombreux auteurs se penchèrent ensuite sur l'étude des hydrates de dioxyde de carbone. D'abondantes données d'équilibre dans l'intervalle de pression de 5,35 kPa à 186,2 MPa et dans l'intervalle de température de 151,5 K à 292,7 K sont disponibles dans la littérature. Le lecteur se réfèrera à l'ouvrage de Sloan et Koh (2007) où sont récapitulées la plupart de ces données. Sur la Figure I.5, les données d'équilibre des hydrates de CO_2 de quelques auteurs de la littérature sont représentées et le diagramme de phases est clairement visible.

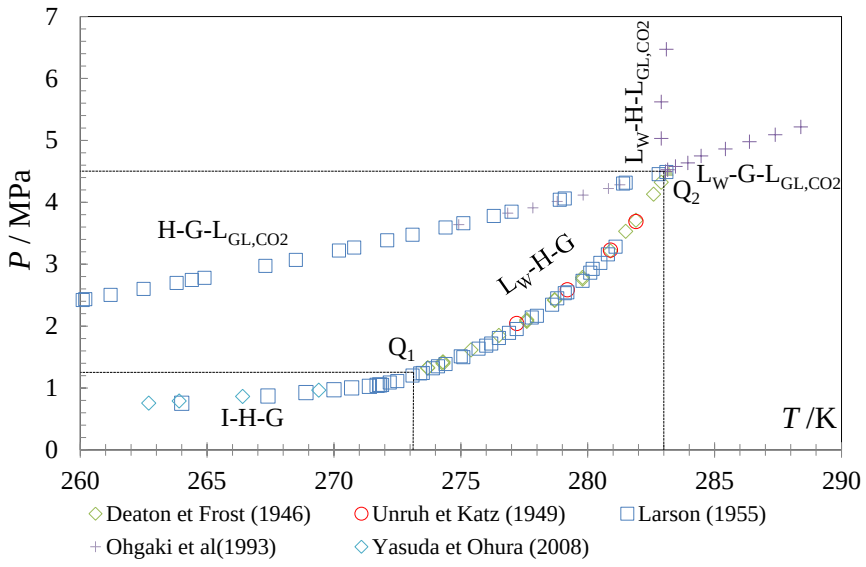


Figure I.5 Diagramme de phases du système eau + CO_2 (Sloan et Koh, 2007)

La zone de stabilité des hydrates de gaz correspond au lieu où une quantité infinitésimale d'hydrate se trouve en équilibre avec les autres phases en présence. Sur la Figure I.5, cette zone se situe à gauche de la région délimitée par les courbes L_W-H-L_{GL,CO_2}, L_W-H-G et I-H-G. La courbe L_w-H-L_{GL,CO_2} est quasiment verticale en raison de l'incompressibilité des phases présentes. Les courbes I-L_w-H et I-L_w-G ne sont pas représentées sur la Figure I.5. La courbe I-L_w-G relie le point quadruple Q_1 et le point triple de l'eau (273,1 K, 0,61173 kPa) (Perry et Green, 2007). Elle est quasiment verticale pour le cas du CO_2. La courbe I-L_w-H se trouve aussi à la verticale du point quadruple Q_1 puisque les trois phases en présence sont quasiment

incompressibles. Entre chaque courbe, seules deux phases coexistent. Par exemple, entre les courbes L_w-G-L_{GL,CO_2} et L_w-H-L_{GL,CO_2}, les phases en présence sont l'eau liquide (L_w) et le gaz liquéfié (L_{GL,CO_2}).

Tableau I.3 Points quadruples du système CO_2 + eau (Sloan et Koh, 2007)

Système	Q_1		Q_2	
Unité	K	MPa	K	MPa
CO_2 + eau	273.1	1,256	283,00	4,499

Les hydrates de dioxyde de carbone sont intensément étudiés pour leurs diverses applications. Le procédé de captage du CO_2 d'une fumée de combustion par formation d'hydrates, étudié dans le cadre de cette thèse et dont la revue bibliographique est effectuée dans le paragraphe I.1.8, n'est qu'un cas d'étude parmi de nombreux sujets. De nombreuses études se portent actuellement sur la séparation du gaz de synthèse ($CO_2 + H_2$) (cas d'un captage précombustion) par formation d'hydrates de gaz (Englezos et Lee, 2005 ; Kumar, 2009 ; Linga *et al.*, 2007). Par ailleurs, la séquestration maritime du dioxyde de carbone par formation d'hydrates de gaz en haute profondeur est une des alternatives étudiées dans le cadre du stockage du CO_2 à long terme (Chatti *et al.*, 2005 ; Englezos et Lee, 2005 ; Uchida, 1997). En effet, les hydrates de CO_2 peuvent se former à une profondeur allant de 500 m à 900 m dans l'eau de mer où les conditions de pression et de température (p, T) sont adaptées. Le dioxyde de carbone reste alors piégé sous forme d'hydrate. Cette technique permettant le stockage du CO_2 est à l'état expérimental et propose de nombreuses perspectives de recherche sur les hydrates de dioxyde de carbone (solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau de mer, cinétique de formation des hydrates de CO_2 et conditions de stabilité de ces hydrates). Un autre domaine de recherche propose d'utiliser le CO_2 piégé dans des semiclathrates en tant que coulis d'hydrates dans les applications de stockage et de transport du froid. Les coulis de semiclathrate hydrate (par exemple, les semiclathrates de TBAB, Bromure de tétra-*n*-butylammonium) remplacent ainsi partiellement les réfrigérants utilisés dans le domaine du froid (réfrigération et climatisation) (Douzet, 2011). Les semiclathrate hydrates mixtes de TBAB et de CO_2 sont de plus envisagés pour leur potentiel gain énergétique et leur capacité de stockage en CO_2 couplant ainsi par la même occasion deux applications : climatisation et captage du CO_2 (Brântuas, 2013). Ces semiclathrates présentent des avantages majeurs. Premièrement, ils peuvent être générés de façon non mécanique par simple injection de gaz dans un liquide. Le domaine de température de changement d'état peut aussi être ajusté au besoin, en agissant sur la composition du semiclathrate ou de la pression du gaz. Enfin, leur chaleur latente de changement d'état est supérieure à celle de la glace (Mayoufi, 2010). Enfin, l'extraction du méthane piégé à l'intérieur des hydrates de méthane se trouvant dans le permafrost est une voie de recherche fondamentale

qui permettrait de répondre aux besoins énergétiques futurs. Le méthane pourrait être récupéré en injectant du dioxyde de carbone dans les hydrates de méthane. Le dioxyde de carbone se substituerait alors au méthane dans les cavités de ces hydrates (Ohgaki *et al.*, 1996). Cette opération permettrait de réaliser simultanément deux objectifs : le stockage du dioxyde de carbone à long terme sous forme d'hydrate, limitant ses rejets dans l'atmosphère, et la récupération du méthane. Ainsi, de nombreuses études sur le mélange de gaz (CO_2, CH_4) sont réalisées afin d'établir une banque de données des équilibres thermodynamiques. La modélisation thermodynamique de ces équilibres et les cinétiques gouvernant les transferts de matière sont par ailleurs intensément étudiées.

I.1.7.3. Les hydrates de N_2

Dans ce système, le point quadruple Q_2 n'existe pas puisque l'azote se liquéfie à très basse température (T=126 K) (Bonnefoy, 2005). Le diagramme se retrouve alors simplifié. Seul le domaine de pression et de température (p,T) faisant l'objet de notre étude est présenté sur la Figure I.6.

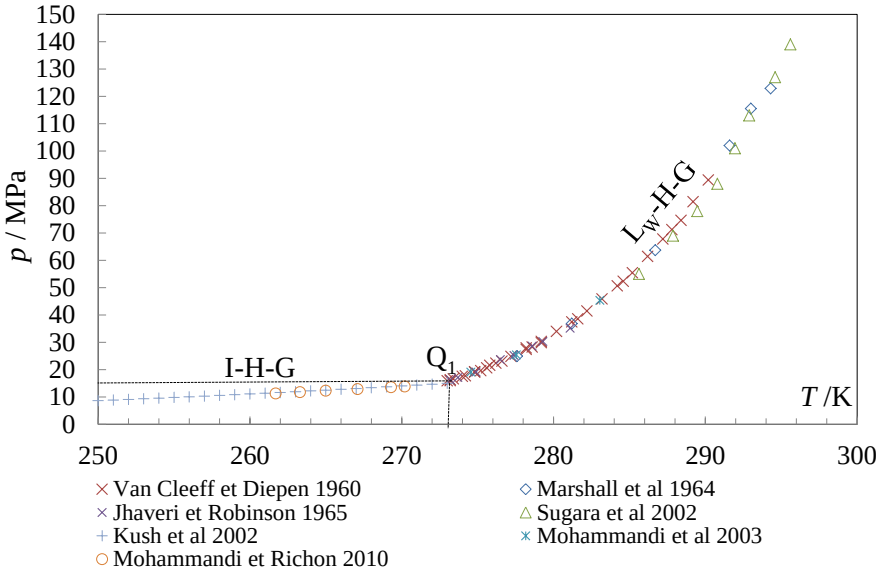


Figure I.6 Diagramme de phases du système eau + N_2 (Sloan et Koh, 2007)

Les conditions d'équilibre des hydrates d'azote furent pour la première fois mesurées par van Cleeff et Diepen (1960) pour un système composé des trois phases eau liquide (L_w), gaz (G) et hydrate (H). Les conditions d'équilibre des hydrates de N_2 ont été ensuite mesurées par de nombreux auteurs. Ces données d'équilibre se situent dans l'intervalle de pression de 7,984 MPa à 398 MPa et dans l'intervalle de température de 248,26 K à 308,09 K. Elles sont répertoriées dans l'ouvrage de Sloan et Koh (2007). Sur la Figure I.6, le domaine de formation des hydrates de N_2 se situe à gauche de la région délimitée par les courbes L_W -H-G et I-H-G. De la même façon que sur la Figure I.5, les courbes I-L_W-H et I-L_W-G ne sont pas représentées sur la Figure

I.6. La courbe I-L_W-G relie le point quadruple Q_1 et le point triple de l'eau (273,1 K, 0,61173 kPa) (Perry et Green, 2007). La courbe I-L_W-H est quasiment à la verticale du point quadruple Q_1 puisque les trois phases en présence sont quasiment incompressibles.

Tableau I.4 Point quadruple du système N_2 + eau (Sloan et Koh 2007)

Système	Q_1		Q_2	
Unité	K	MPa	K	MPa
N_2 + eau	271,9	14,338	Pas de point	

Les hydrates d'azote sont particulièrement étudiés dans le cadre du procédé de séparation des fumées de combustion par formation d'hydrates de gaz. En effet, l'azote est le principal composant des fumées de combustion.

I.1.8. Les hydrates mixtes de CO_2-N_2

I.1.8.1. Structure de l'hydrate mixte

Dès lors que l'étude se porte sur un hydrate mixte, le système se complexifie. Dans le cas des hydrates de gaz, pour une seule espèce moléculaire invitée, une seule structure de type s_I ou s_{II} est adoptée dans le domaine de pression conventionnelle. Or, pour un hydrate mixte formé de deux gaz, la structure cristalline varie en fonction de la fraction molaire en gaz à l'équilibre (et donc de celle de l'hydrate). Dans le cas des hydrates de gaz de CO_2 ou de N_2, les hydrates de gaz adoptent respectivement les structures s_I et s_{II}. L'hydrate mixte de CO_2-N_2 opte pour la structure s_{II} puis change pour la structure s_I dès lors que la fraction molaire en dioxyde de carbone dans la phase gazeuse à l'équilibre y'_{CO_2} dépasse une valeur seuil. Cette transition de structure n'est pas clairement définie dans la littérature.

Le Tableau I.5 rassemble les structures identifiées dans la littérature. Deux types de données sont disponibles. La structure de l'hydrate mixte de $CO_2 + N_2$ est soit mesurée expérimentalement et les données cristallographiques sont disponibles, soit elle est déterminée par modélisation thermodynamique de l'équilibre des hydrates mixtes de $CO_2 + N_2$ sur la base de données d'équilibre (p, T, y'_{CO_2}, z'_{CO_2}). Lorsque la transition de structure est identifiée, la fraction molaire correspondante en dioxyde de carbone y'_{CO_2} de la phase gazeuse (G) en équilibre avec les phases hydrate (H) et aqueuse (L_W), est par ailleurs indiquée dans le Tableau I.5. Les conditions d'équilibre (p, T, y'_{CO_2}, z'_{CO_2}) des hydrates mixtes dépendent de la structure et de la distribution des molécules dans l'hydrate. Ces molécules entrent donc en compétition pour occuper les cavités (Park *et al.,* 2006).

Tableau I.5 Limite de coexistence entre les deux structures

Auteur(s)	y'_{CO_2} /%	Structure	a/Å	Méthode de détection
Seo *et al.* (2000)	>12	I		Modélisation
	>15	I		Modélisation selon CSMHY* (* modèle de Sloan et Koh, 2007)
Kang *et al.* (2001)	> 12,3	I		Modélisation
Seo et Lee (2004)	3 à 20	I	11,83	Diffractométrie par rayon X et spectroscopie RMN C^{13}
	1	II	17,26	
Park *et al.* (2006)	>10	I		Spectroscopie RMN C^{13}
Herri *et al.* (2011)	>0	I		Modélisation
Belandria *et al.* (2011)	>0	I		Modélisation

D'après le Tableau I.5, seule une équipe de laboratoire s'est penchée sur la détermination de la transition de structure de l'hydrate mixte de $CO_2 + N_2$ (Seo et Lee (2004), Park *et al.* (2006)) par mesure spectroscopique. Seo et Lee (2004) étudièrent par spectroscopie RMN ^{13}C et par diffractométrie par rayons X la structure de l'hydrate mixte de CO_2-N_2 et l'occupation des cavités par les molécules gazeuses. Les auteurs testèrent, à l'équilibre thermodynamique, cinq fractions molaires en CO_2 dans la phase gazeuse (1 %, 3 %, 6 %, 10 % et 20 %). Ils observèrent systématiquement la formation d'hydrates mixtes de structure s_I en mesurant un paramètre de maille proche de 11,83 Å (Tableau I.5). Par ailleurs, ils constatèrent que le dioxyde de carbone occupait principalement les grandes cavités $5^{12}6^2$ de l'hydrate. Seo et Lee (2004) ne concluèrent pas sur l'occupation des petites cavités par le dioxyde de carbone, qui semblait être de toute évidence, soit absent de ces cavités, soit présent mais seulement en très petite quantité. Enfin, pour une fraction molaire en CO_2 en phase gazeuse égale à 1%, la structure s_{II} fut identifiée avec un paramètre de maille égal à 17,26 Å. Le taux d'occupation des cavités n'a pas été déterminé expérimentalement dans ce cas d'étude.

Dans la continuité de ces travaux, Park *et al.* (2006) analysèrent par spectroscopie RMN ^{13}C la structure acquise par l'hydrate mixte de CO_2-N_2 à différentes fractions molaires de gaz (Tableau I.5). Ils observèrent qu'à l'équilibre du système ternaire (H, L_w, G), pour des fractions molaires en dioxyde de carbone dans la phase gazeuse y'_{CO_2} égales à 10 % et 17 %, l'hydrate mixte était de structure s_I et que les molécules de dioxyde de carbone occupaient uniquement les grandes cavités $5^{12}6^2$. Ils conclurent par la suite que l'hydrate était de structure s_I pour une fraction molaire en CO_2 y'_{CO_2} se situant au-dessus de 10 % (sans effectuer de mesure expérimentale supplémentaire). Les auteurs identifièrent que l'occupation des cavités semblait évoluer lorsque

la fraction molaire en CO_2 dans le gaz à l'équilibre excédait 50 %. Ils en déduisirent que le dioxyde de carbone occupait à ce moment-là partiellement les cavités de petite taille (5^{12}) et qu'il rentrait ainsi en compétition avec l'azote pour ces cavités. Cette affirmation n'a pas été confirmée expérimentalement.

De nombreux auteurs dont Kang *et al.* (2001) et Seo *et al.* (2000) identifièrent la transition de structure ($s_I \rightarrow s_{II}$) en ajustant les paramètres de leur modélisation thermodynamique de l'équilibre ternaire (H, L_w, G) à leurs données expérimentales (Tableau I.5). L'équilibre ternaire (H, L_w, G) a été modélisé selon l'approche de van der Waals et Platteeuw (1959) et le jeu de paramètres (et donc la structure choisie) a été sélectionné pour s'accorder au mieux avec les données expérimentales. Les auteurs déterminèrent par ce biais une transition de structure à une fraction molaire en CO_2 dans la phase gazeuse à l'équilibre entre 12,3 % et 15%. Cette valeur ne correspond pas aux valeurs mesurées dans les études expérimentales de Seo et Lee (2004) et de Park *et al.* (2006).

Enfin, Herri *et al.* (2011) et Belandria *et al.* (2011), dans leurs modélisations de l'équilibre thermodynamique de l'hydrate mixte de CO_2-N_2, choisirent de sélectionner la structure s_I, quelle que soit la fraction molaire en dioxyde de carbone dans la phase gazeuse, puisque cette structure s'avéra être la plus adaptée dans leur modélisation respective. En faisant ce choix, leurs études sont en accord avec les mesures expérimentales de Park *et al.* (2006) et de Seo et Lee (2004).

Ainsi, pour conclure, peu de données expérimentales démontrèrent l'existence d'une véritable transition de structure : celle-ci ne semble exister qu'à très haute teneur en azote.

I.1.8.2. Diagramme de phases de l'hydrate mixte de CO_2 + N_2

Dans ce qui suit le mélange CO_2-N_2-H_2O est présenté. Le domaine d'existence des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 (p, T, y'_{CO_2}), autrefois délimité par des courbes, devient ici une surface. Le diagramme de phases est alors nettement plus complexe et pour simplifier l'étude, la fraction molaire en gaz à l'équilibre est fixée et différents cas de figure sont illustrés sur la Figure I.7. La Figure I.7 (A, B, C, D) présente quatre diagrammes de phases (p, T) à différentes fractions molaires en azote dans la phase gazeuse à l'équilibre (Diamond, 1994). De la Figure I.7 A à la Figure I.7 D, la fraction molaire en azote à l'équilibre y'_{N_2} augmente, ce qui se traduit par une disparition progressive du domaine G-L_w-L_{GL} (de couleur gris moyen) et de la courbe quadruple H-G-L_w-L_{GL} jusqu'au point Q_2' (définition similaire au point Q_2 du système CO_2-H_2O). La transition de phases entre les courbes H-L_w-G et H-L_w-L_{GL}, à haute teneur en azote dans la phase gazeuse, devient ensuite continue (Figure I.7 D). Dans chaque cas dépeint sur la Figure I.7, l'enveloppe de phases, caractérisant le passage de la phase gazeuse à la phase gaz liquéfiée, se dessine.

Cette enveloppe de phases est délimitée par la courbe de bulle à haute pression et la courbe de rosée à basse pression. Cette enveloppe est colorée en gris foncée. Les courbes de bulle et de

rosée se rejoignent au point critique. Les courbes H-G-L_W-L_{GL}, H-G-L et H-G-L_{GL} délimitent le domaine de formation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 qui se situent à leur gauche.

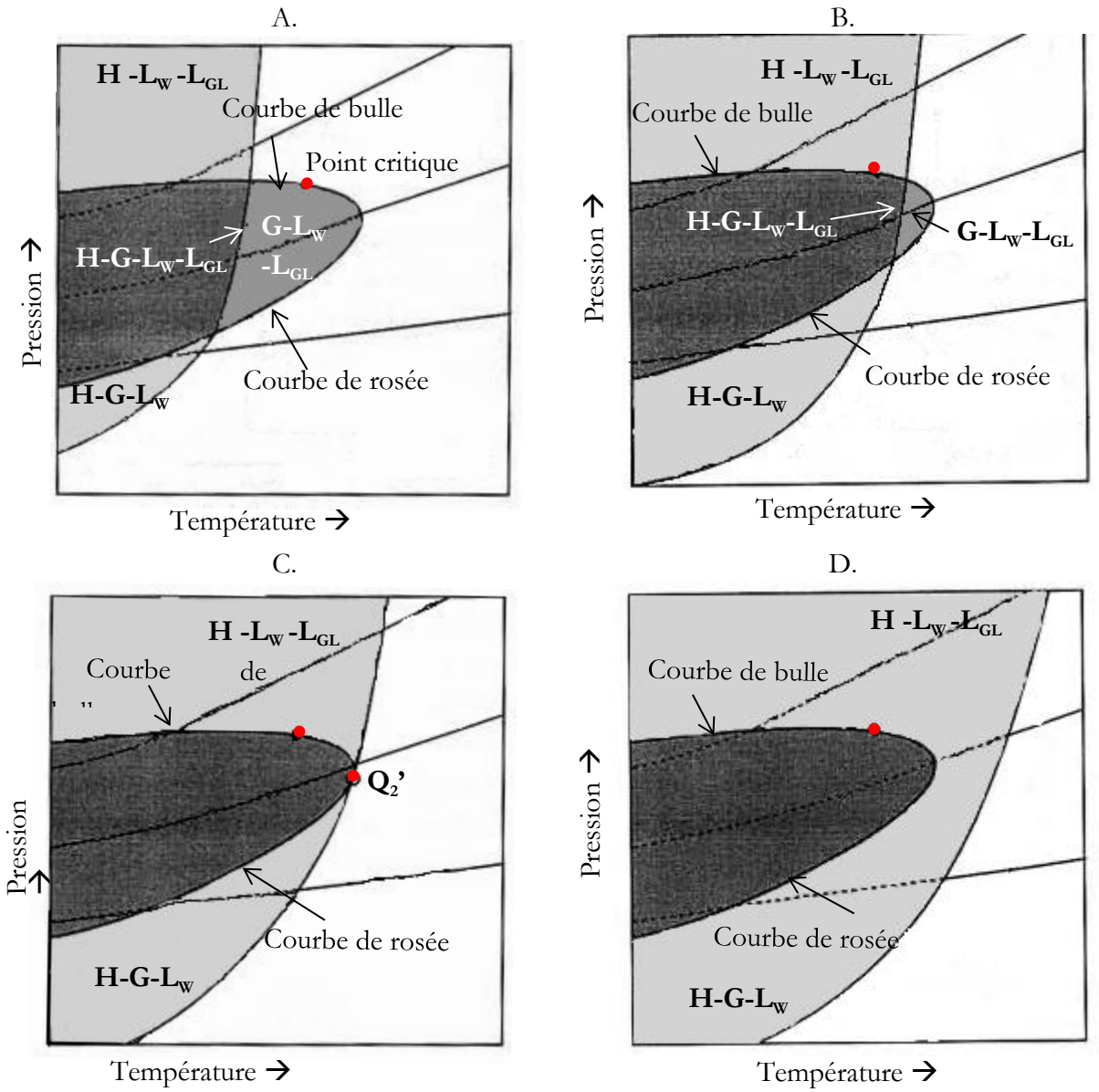


Figure I.7 Diagrammes de phases modifiées d'après Diamond (1994)
4 fractions molaires en azote dans la phase gazeuse (de A à D, y'_{N_2} augmente)

Deux faits conduisirent à l'augmentation du nombre d'études sur les hydrates mixtes de CO_2 + N_2. En décembre 1997, le protocole de Kyoto fut signé et établit un accord visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Durant la même année, Spencer (1997) breveta le concept du procédé de séparation du CO_2 d'un mélange de gaz par formation d'hydrates de gaz. Spencer proposa d'effectuer le captage du CO_2 sur un réacteur à co-courant où le gaz faiblement concentré en dioxyde de carbone était sélectivement adsorbé par formation d'hydrates. Le slurry (mélange d'eau et de cristaux) était par la suite séparé du gaz.

Fan et Guo (1999) furent ensuite l'un des premiers groupes de travail à se pencher sur l'étude du mélange CO_2-N_2 comportant dans ce cas-ci de fortes teneurs en dioxyde de carbone. Leur objectif était de se placer dans des conditions d'équilibre proches des réservoirs de gaz présents en Chine. Leur étude se porta sur les conditions de formation des hydrates à partir de mélanges binaires et quaternaires de gaz. De leurs mesures, il ressortit que la pression d'équilibre augmentait légèrement lorsque le taux d'azote dans la phase gazeuse augmentait. Les fractions molaires en gaz piégé dans la phase hydrate à l'équilibre ne furent pas mesurées. Seules les données (p, T) sont disponibles (Figure I.10).

Seo *et al.* (2000) et Kang *et al.* (2001) étudièrent trois isothermes (244 K, 277 K et 280 K) et mesurèrent les compositions des phases hydrate et gazeuse dans la région H-G (mais très proche de l'équilibre H-L_w-G) pour différents mélanges de gaz (CO_2 + N_2). Le diagramme de phase (p, y'_{CO_2}) fut ainsi dessiné pour ces trois isothermes (Figure I.10, Figure I.11 (page 27)). Ils mesurèrent par ailleurs les pressions et les températures à l'équilibre H-L_w-G, afin d'établir le diagramme (p, T) à différentes fractions molaires en gaz fixées. La fraction molaire en dioxyde de carbone à l'équilibre (relative au mélange binaire CO_2 + N_2) y'_{CO_2} dans la phase gazeuse était mesurée par chromatographie en phase gazeuse. Après échantillonnage de la phase hydrate, le gaz piégé était libéré par dissociation de la phase hydrate et était analysé également par chromatographie en phase gazeuse afin d'obtenir la composition de la phase hydrate z'_{CO_2}. Seo *et al.* (2000) montrèrent qu'en se plaçant à 274 K, seules deux étapes étaient nécessaires pour enrichir une phase gazeuse concentrée initialement à 17 % mol en CO_2 à hauteur de 95 % mol en CO_2. Une étape correspondait à deux phases : dans un premier temps, l'hydrate était formé puis celui-ci était dissocié pour récupérer le gaz enrichi. Ces études validèrent ainsi le concept breveté par Spencer (1997). Elles démontrèrent que la pression de formation des hydrates était trop importante pour envisager l'industrialisation du procédé. Enfin, Kang *et al.* (2001) présentèrent dans leur article l'impact de l'ajout d'un promoteur de cristallisation (le tétrahydrofurane, THF) sur la pression de formation des hydrates de gaz : celle-ci est alors considérablement abaissée à faible concentration de promoteur (1 % mol). L'effet d'un promoteur de cristallisation sur la pression d'équilibre est étudié dans la partie I.2 de ce chapitre mais l'effet du tétrahydrofurane n'y est pas détaillé. Le lecteur pourra se reporter aux articles de Kang et Lee (2000) et Kang *et al.* (2001).

Les travaux de Seo et Lee (2004) complétèrent les deux précédentes études en ajoutant à l'éventail de données expérimentales, celles mesurées à 272,1 K (Figure I.10, Figure I.11 (page 27)). Le protocole expérimental de cette étude est identique à celui de Seo *et al.* (2000).

La même année, Tajima *et al.* (2004) proposèrent une estimation de la consommation énergétique d'un procédé de captage du CO_2 par formation d'hydrates mixtes en se basant sur des données thermodynamiques de la littérature. La formation des hydrates mixtes était réalisée à une pression de 14 MPa et une température de 274 K. Les auteurs considérèrent une fumée

contenant 10% mol de dioxyde de carbone, 79 % mol d'azote, 4 % mol d'oxygène et 7 % d'eau. Deux étages de compression, séparés par un échangeur, s'avérèrent nécessaires pour atteindre la pression de formation et deux échangeurs de chaleur supplémentaires furent rajoutés pour amener le gaz à la température de formation des hydrates mixtes. La compression s'avéra être l'étape énergivore du procédé ce qui rendit le procédé trop coûteux énergétiquement et moins intéressant que le procédé concurrent : l'absorption aux amines. Dans cette étude, les auteurs ne dimensionnèrent qu'un seul étage de séparation alors que le procédé nécessite plusieurs étages pour arriver à un gaz purifié en CO_2. Ils calculèrent par ailleurs un volume de réacteur de 7000 m^3 en se basant sur une vitesse de captage donnée par la littérature (non indiquée dans l'article) (Tajima *et al.*, 2004).

Park *et al.* (2006) étudièrent la formation des hydrates mixtes de N_2 + CO_2 en présence d'une phase aqueuse L_w et d'une phase gazeuse G en faisant varier la composition du mélange gazeux. L'étude de Park *et al.* (2006) trouva son originalité dans la méthode de formation des hydrates mixtes : des pores de gel de silices de faible diamètre (30 nm) imprégnés d'eau ont été mis au contact du gaz pour maximiser la surface d'échange entre l'eau et le gaz et ainsi augmenter la conversion en phase hydrate. Par contre, seuls les équilibres thermodynamiques furent étudiés (Figure I.11 (page 27)) et aucune donnée cinétique n'est indiquée dans leur article.

Les nombreuses études de Linga *et al.* (2007a, b) se portèrent sur la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes. Le mélange de gaz étudié comportait 16,9 % mol de CO_2 (l'azote complétant le mélange). Les expériences ont été réalisées dans un réacteur semi-fermé, agité mécaniquement, travaillant à température (273,7 K) et pression constantes. Trois pressions d'alimentation furent testées (p = [11, 10, 9] MPa). La composition de la phase gazeuse était suivie par chromatographie en phase gazeuse durant la formation des hydrates de gaz. Leurs données sont présentées sur la Figure I.11 (page 27). Les auteurs identifièrent que la cinétique de cristallisation était limitée par le transfert gaz-liquide. Ils estimèrent le nombre de moles de gaz consommées par cristallisation d'hydrates mixtes (et donc la vitesse de cristallisation), le temps d'induction et travaillèrent sur deux types d'eau. L'eau était soit « fraîche », c.-à-d. qu'aucun hydrate n'avait été au préalable formé dans celle-ci, soit de « mémoire », c.-à-d. que la dissociation des hydrates datait de moins de 3 heures. Les auteurs identifièrent que la cinétique de cristallisation augmentait et le temps d'induction diminuait si la force motrice de cristallisation (Δp) augmentait. Par ailleurs, en utilisant une eau de « mémoire », la nucléation des cristaux s'observait plus rapidement. Les auteurs proposèrent un procédé de séparation hybride (Figure I.8) associant :

- trois étages de séparation. <u>Sur un étage de séparation :</u> les hydrates mixtes de CO_2+N_2 sont cristallisés en présence d'eau et d'un mélange de gaz CO_2+N_2. Les hydrates sont ensuite dissociés. Le mélange de gaz récupéré est plus riche en CO_2 que le gaz initial. Il est envoyé sur l'étage de séparation suivant.

- Une perméation. Le gaz à faible teneur en CO_2 (10%) est traité par perméation.

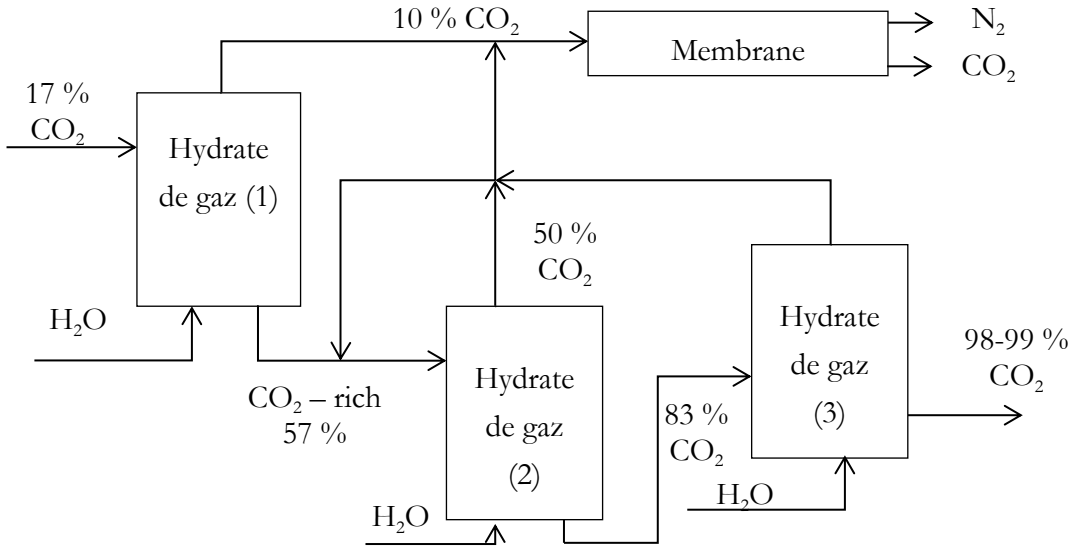


Figure I.8 Procédé de séparation hybride pour le captage en postcombustion proposé par Linga *et al.* (2007b)
(1) 10 MPa et 273,7 K
(2) 5 MPa et 273,7 K
(3) 2,5 MPa et 273,7 K

Ce procédé s'avéra suffisant pour obtenir un gaz purifié à hauteur de 98 % en CO_2. La pression de formation des hydrates resta cependant trop élevée et la cinétique de cristallisation s'avéra trop lente pour que le procédé soit économiquement viable.

Les auteurs proposèrent, de la même façon que Kang *et al.* (2001), d'utiliser le tétrahydrofurane (THF) en tant que promoteur de cristallisation (Figure I.9). De nouveaux montages expérimentaux (Linga *et al.* 2007a ; Linga *et al.* 2010), maximisant les échanges interfaciaux gaz/liquide, furent alors testés en présence de ce promoteur (THF). L'ajout d'un promoteur de cristallisation permetta de diminuer considérablement la pression de formation à 2,5 MPa. En présence de THF, la sélectivité de captage en CO_2 dans les hydrates mixtes de THF + CO_2 + N_2 s'avéra cependant diminuée puisque une pureté de 95 % en CO_2 a été obtenue au lieu de 98 % (Figure I.8). Le procédé, proposé par Linga *et al.* 2007a, sur la Figure I.9, comporte :

- trois étages de séparation.
- une perméation.

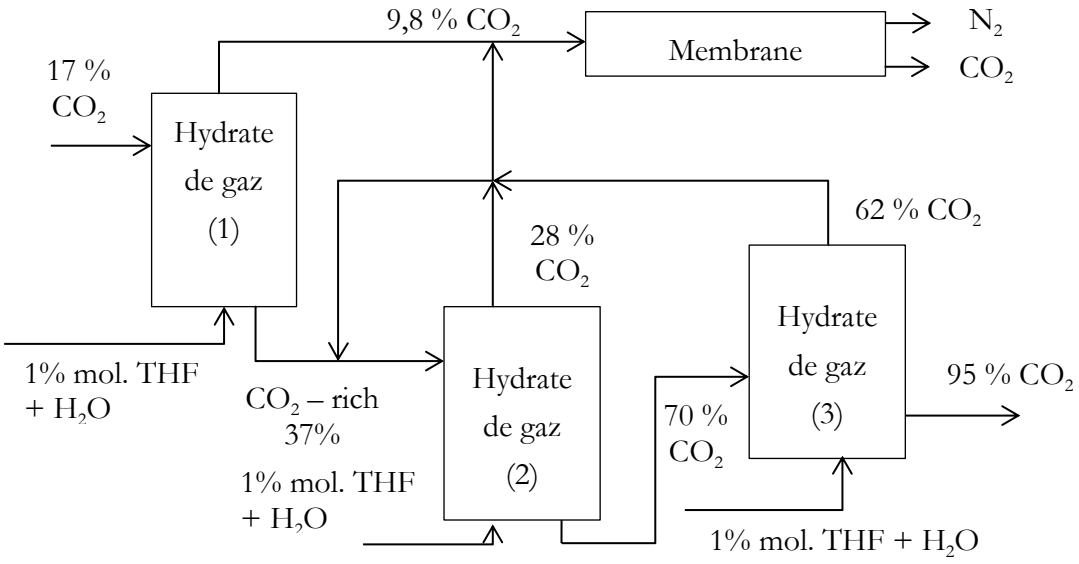


Figure I.9 Procédé de séparation hybride pour le captage en postcombustion avec THF proposé par Linga *et al.* (2007b) (1, 2, 3) 2,5 MPa et 273,75 K

Les données d'équilibre des auteurs cités sont rassemblées dans le Tableau I.6 (page 31). Les données d'équilibre de quelques auteurs de la littérature sont présentées sur la Figure I.10 et la Figure I.11. Sur la Figure I.10 sont tracées les courbes d'équilibre (p, T) pour différentes compositions molaires en gaz y'_{CO_2}. Sur la Figure I.11 sont présentées les courbes de sélectivité, z'_{CO_2} (composition molaire en CO_2 dans la phase hydrate) en fonction de y'_{CO_2}, à différentes températures.

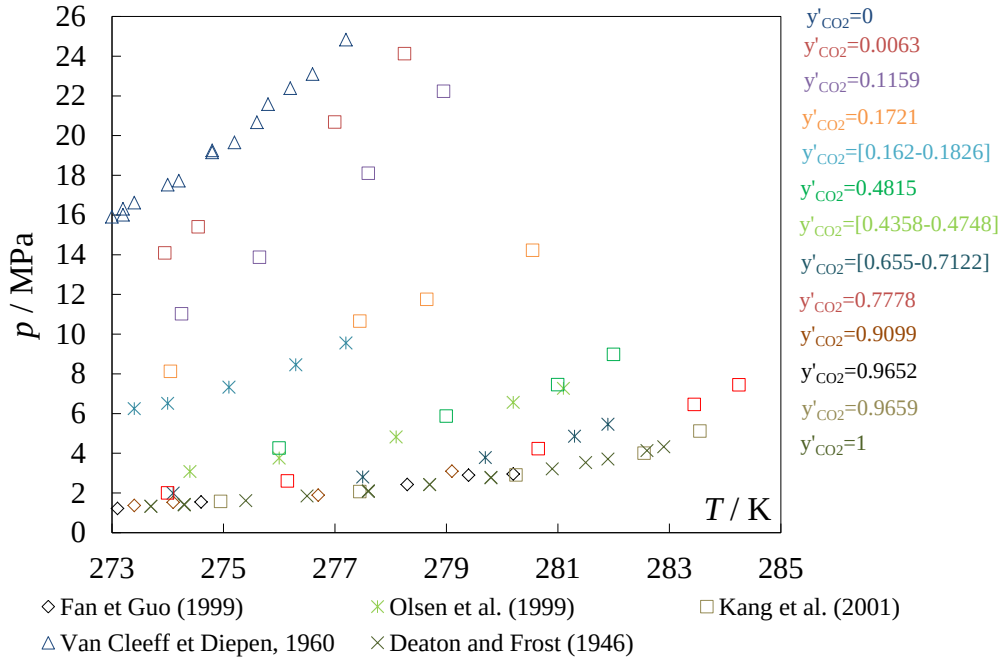


Figure I.10 Courbes d'équilbre H-L_W-G : évolution de la pression p en fonction de la température T à y'_{CO_2} fixée, mélange CO_2 + N_2

Sur la Figure I.10, les courbes d'équilibre H- L_w – G pour chaque mélange de gaz se situent à l'intérieur du domaine formé par les courbes de gaz pur. Lorsque la composition en dioxyde de carbone dans la phase gazeuse y'_{CO_2} s'approche de l'unité, les courbes se retrouvent juxtaposées, voire (ce qui est étonnant) en dessous de la courbe d'équilibre du CO_2 pur (données de Fan et Guo (1999) et Kang *et al.* (2001)). Selon Fan et Guo (1999) et Kang *et al.* (2001), le mode de remplissage des cavités serait responsable de cette proximité des courbes.

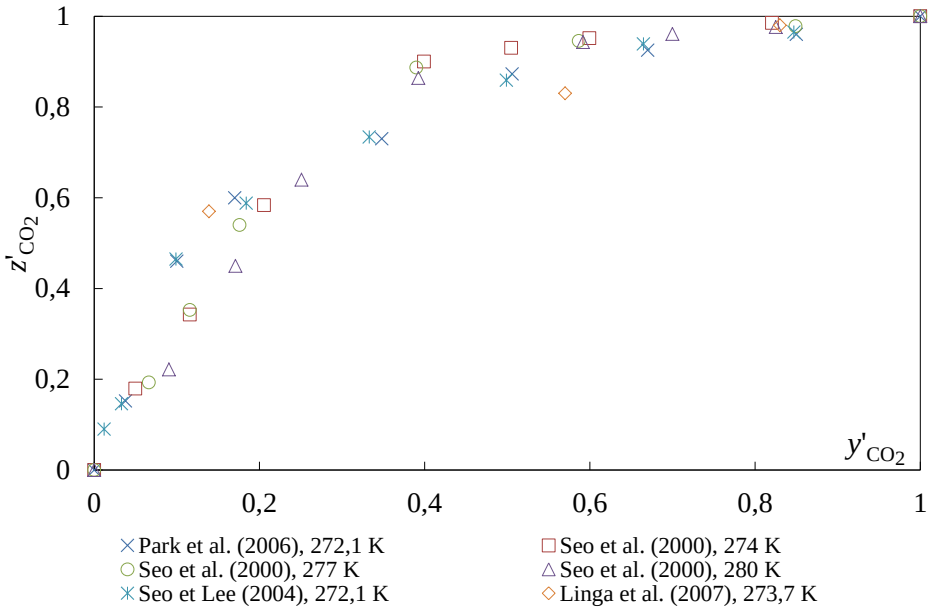


Figure I.11 Courbes de sélectivité : évolution de la fraction molaire en CO_2 dans l'hydrate z'_{CO_2} en fonction de la fraction molaire en CO_2 gazeuse y'_{CO_2} à différentes températures

Sur la Figure I.11, plus la phase gazeuse est concentrée en CO_2, plus l'hydrate s'enrichit en CO_2.

Les articles de Bruusgaard *et al.* (2008), Belandria *et al.* (2011) et Herri *et al.* (2011) complétèrent l'étude des hydrates mixtes de CO_2-N_2 pour l'équilibre H-L_w-G en fournissant de nouvelles données d'équilibre (ces données ne figurent pas sur les Figure I.10 et Figure I.11). Pour ces trois auteurs, les hydrates ont été formés au sein d'un réacteur fermé agité comprenant un suivi de la pression et de la température et équipé d'une chromatographie en phase gazeuse en ligne pour définir la composition du gaz. Les données de Bruusgaard *et al.* (2008), Belandria *et al.* (2011) et Seo *et al.* (2000) sont illustrées sur la Figure I.12.

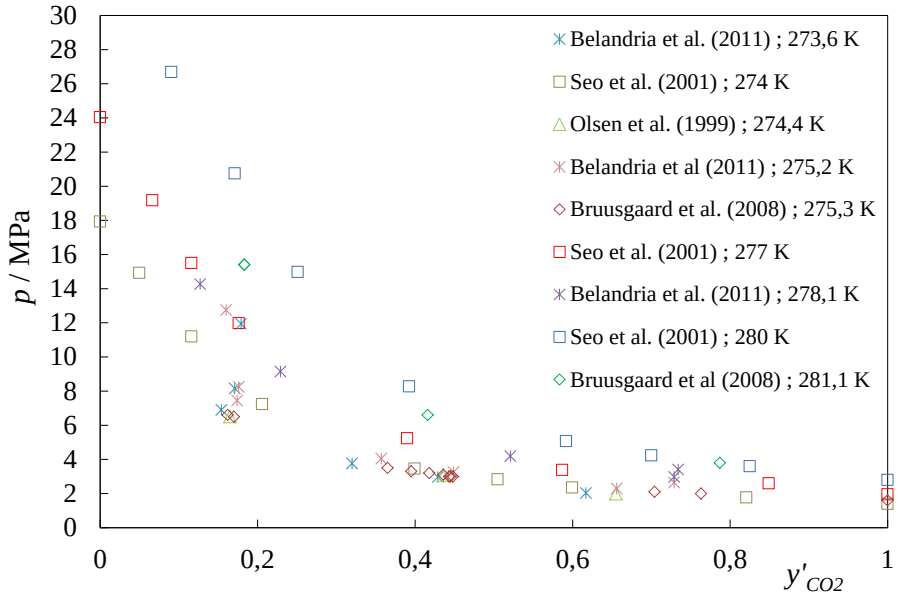


Figure I.12 Courbes d'équilibre : pression *p* en fonction de la composition en dioxyde de carbone dans le gaz y'_{CO_2} de différents auteurs de la littérature

Sur la Figure I.12, l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone dans la phase gazeuse à l'équilibre est illustrée pour différents auteurs. Plusieurs points peuvent être distingués sur cette figure. A première vue, les données d'équilibre s'accordent bien entre elles, comme le souligne Belandria *et al.* (2011). Par ailleurs, lorsque le mélange de gaz s'appauvrit en dioxyde carbone, les points d'équilibre se décalent plus rapidement vers les hautes pressions, ce qui montre que le dioxyde de carbone stabilise mieux l'hydrate que l'azote. Lorsque la température d'équilibre augmente, la pression d'équilibre augmente à fraction molaire en dioxyde de carbone équivalente (Figure I.12). Les données de la littérature s'avèrent donc concordantes pour les pressions et les températures d'équilibre. Par contre, au niveau des compositions à l'équilibre, Belandria *et al.* (2011) et Herri *et al.* (2011) mirent en évidence dans leur article respectif qu'il était difficile d'obtenir des compositions à l'équilibre de la phase hydrate similaires aux autres auteurs pour des mêmes conditions d'équilibre. Sur la Figure I.13 sont représentées les courbes de sélectivité de différents auteurs : ces données sont issues de différents laboratoires. Trois laboratoires sont représentés : celui de Seo *et al.* (2000) regroupant les études de Park *et al.* (2006), Seo et Lee (2004) et Seo *et al.* (2000), celui de Belandria et al. (2011) et enfin le laboratoire de Linga *et al.* (2007). Sur la Figure I.13, les données d'équilibre divergent fortement entre elles. Cette divergence peut être expliquée de deux façons : soit un ou plusieurs laboratoires se sont trompés en mesurant leurs données à l'équilibre dans la phase hydrate, soit les données présentées ne sont pas des données à l'équilibre mais des données cinétiques qui dépendent alors du protocole expérimental et de l'appareillage. C'est sur cette dernière affirmation que l'article de Herri et Kwaterski (2012) se positionne : dans cet article, un modèle cinétique est ainsi exposé et démontre que la sélectivité de captage dans les hydrates serait liée aux vitesses intrinsèques du processus de cristallisation.

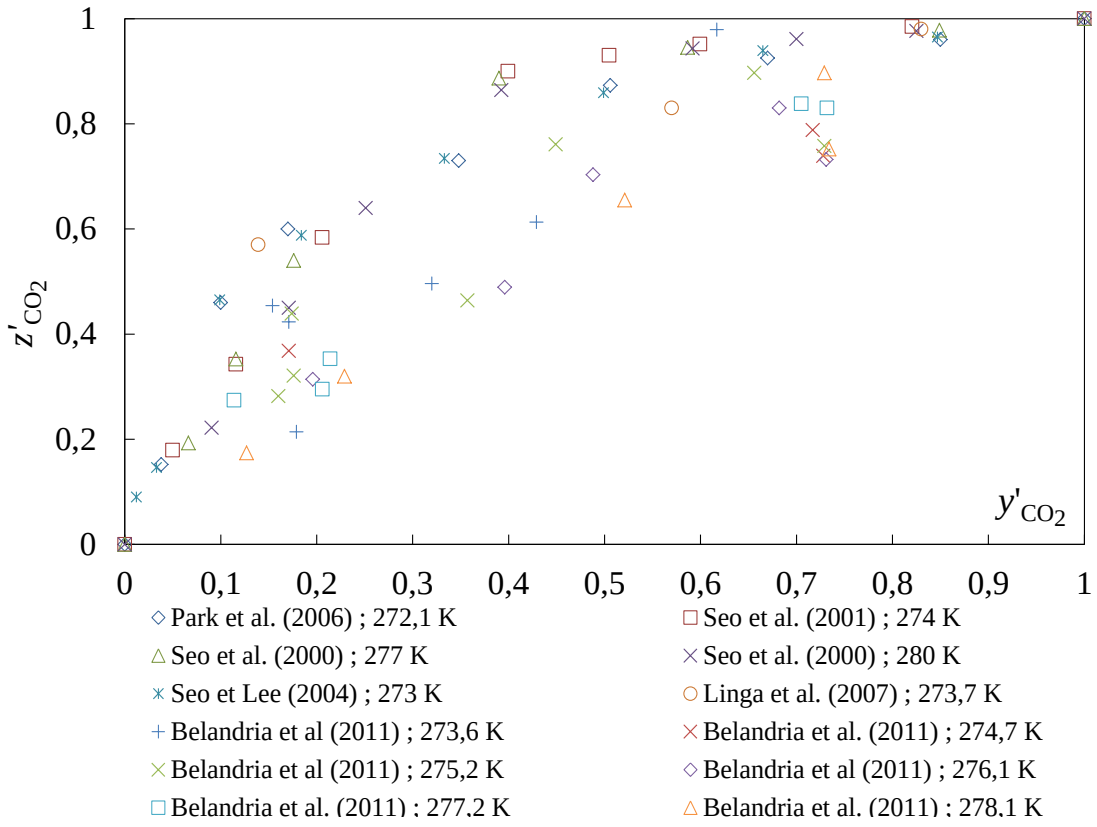


Figure I.13 Courbes de sélectivité : z'_{CO_2} en fonction de y'_{CO_2} à différentes températures
Données de la littérature pour différents laboratoires

Tableau I.6 Données d'équilibre de la littérature

Auteurs	p / MPa	T / K	y'_{CO_2} / %	z'_{CO_2} / %
Fan et Guo (1999)	[1,22 - 2,95] [1,37 - 3,09]	[273,1 - 280,2] [273,4 - 279,1]	96,52 90,99	Non mesurée
Olsen *et al.* (1999)	[2,803 - 9,55]	[273,4 - 281,9]	[16,2 - 71,89]	Non mesurée
Seo *et al.* (2000)	[1,57 - 24,12]	[272,9 - 284,3]	6,3 ; 11,59 ; 17,61 ; 48.15 ; 77,80 ; 96,59	Non spécifiée
Kang *et al.* (2001)*	[1,394 - 32,308]	274 ; 277 ; 280	[0 - 100]	[0-100]
Seo et Lee (2004)		272,1	[1,2-84,7]	[9-96,5]
Park *et al.* (2006)	1 - 13	272,1-279,5	Pour 272,1 K : [3,8 ; 10 ; 17 ; 34,8 ; 50,6 ; 67,0 ; 85]	Pour 272,1 K : [15,2 ; 46 ; 60 ; 73 ; 87,3 ; 92,5 ; 96]
Linga *et al.* (2007a, b)*	7,7 ; 2,4 ; 1,6	273,7	13,9 ; 57 ; 83	57 ; 83 ; 98
Bruustgaard *et al.* (2008)	[2,0 - 22,4]	[275 - 283]	[17 - 100]	Non mesurée
Belandria *et al.* (2010)	[2,032 – 17,728]	[273,6 – 281,7]	[11,4-74,7]	[17,4-91,9]
Herri *et al.* (2010)	[5,3-6,6]	[273,4 – 281,1]	[15,7-58,5]	[58,4-84,5]

* études en présence de THF aussi disponibles pression (p), température (T), fractions molaires en dioxyde de carbone y'_{CO_2} et z'_{CO_2} de la phase gazeuse et de la phase hydrate respectivement, relatives au mélange $CO_2 + N_2$.

I.2. Un promoteur organique : le cyclopentane

De nombreux auteurs (Kang *et al.,* 2001 ; Linga *et al.,* 2007 (a,b) ; Tajima *et al.*, 2004) mirent en évidence que la pression de formation élevée était le principal frein au développement du procédé de captage du CO_2 par formation d'hydrates de gaz. Pour rendre le procédé plus compétitif, au niveau des coûts d'investissement de capital (CAPEX) et de fonctionnement notamment (OPEX), il est clair que diminuer la pression des étages de compression et réduire le nombre d'étages de séparation deviennent un enjeu fondamental (Duc *et al.*, 2007 ; Tajima *et al.*, 2004). C'est pourquoi les promoteurs de cristallisation sont largement étudiés.

I.2.1. Définition

Un promoteur de cristallisation permet de diminuer la pression de formation et d'augmenter la température de formation des hydrates. La sélectivité de captage de l'hydrate est modifiée en privilégiant l'adsorption d'un gaz dans une cavité par rapport à un autre gaz.

Les promoteurs couramment utilisés peuvent être classés en deux groupes distincts :

- le promoteur est une molécule invitée et occupe partiellement les cavités de l'hydrate ; il peut s'agir d'un additif soluble dans l'eau comme le tétrahydrofurane ou l'acétone, ou d'un additif organique non soluble dans l'eau comme le cyclopentane,

- le promoteur participe à la structure de l'hydrate et occupe par ailleurs partiellement les cavités de l'hydrate ; le terme *semiclathrate* est alors employé. Les plus connus sont les sels de tétra-*n*-butyle ammonium.

L'insertion de ces molécules dans la structure et/ou dans les cavités de l'hydrate stabilise le cristal, qui se forme alors à des conditions moins drastiques. En contrepartie, le nombre de cavités restantes pour le gaz est diminué : la capacité de stockage en gaz de l'hydrate est restreinte.

Le cyclopentane, promoteur organique, a été choisi dans cette étude. Dans les paragraphes suivants, un état de l'art sur le cyclopentane en tant que promoteur de cristallisation est présenté.

Le tétrahydrofurane ainsi que le bromure de tétra-*n*-butylammonium sont deux autres promoteurs reconnus pour leurs actions thermodynamiques et ont été largement étudiés dans la littérature. Pour le tétrahydrofurane, une bibliographie étendue est réalisée dans la thèse de Linga (2009) ainsi que dans les articles de Herri *et al.* (2013) et de Herslund *et al.* (2013). Le lecteur intéressé par ce promoteur pourra ainsi s'y reporter. En ce qui concerne le bromure de tétra-*n*-butyle ammonium et ses dérivés, le lecteur pourra se reporter à l'article de Herri *et al.* (2013), aux travaux de thèse de Brântuas (2013) et de Bouchemoua (2012). L'article d'Eslamimanesh *et al.* (2012) présente de plus de nombreux travaux réalisés sur les mélanges de gaz et les promoteurs : il constitue à lui seul une base bibliographique incontournable.

I.2.2. Etat de l'art

Le cyclopentane (abrégé 'CP', de formule C_5H_{10}) forme des hydrates de structure s_{II}. Par sa taille et sa forme, il occupe les grandes cavités ($5^{12}6^4$) de la structure tandis que les petites cavités restent vides : un hydrate contenant uniquement du CP et de l'eau peut ainsi se créer. Le cyclopentane appartient au groupe des promoteurs organiques insolubles dans l'eau : il nécessite d'être dispersé dans l'eau. Les données d'équilibre des hydrates de CP ne dépendent pas de la concentration en CP à condition que celui-ci soit présent à l'état liquide dans le système. Ses propriétés physiques sont abordées et récapitulées dans le chapitre II de ce manuscrit.

Fan *et al.* (2001) furent les premiers à mesurer le point quadruple du système binaire {CP + H_2O} à l'équilibre quaternaire à une température de 280,22 K et une pression de 0,0198 MPa. Les phases en présence dans le système étaient l'hydrate de CP (H) – l'eau liquide (L_w) – le cyclopentane liquide (L_{HC}) – la vapeur saturée (G).

En présence d'un gaz ou de plusieurs gaz, un hydrate mixte de CP + H_2O + gaz peut se former. Les grandes cavités ($5^{12}6^4$) de la structure sont occupées par le CP et le(s) gaz tandis que les petites cavités (5^{12}) peuvent piéger uniquement des petites molécules (de type CH_4, CO_2, N_2 …). De nombreux auteurs se penchèrent sur l'étude des hydrates de cyclopentane. Leurs travaux se portèrent sur quatre domaines distincts :

- l'action du CP en tant que promoteur thermodynamique pour abaisser la pression de formation des hydrates mixtes comportant du gaz ;
- Certains auteurs s'orientèrent par ailleurs sur un mélange de promoteurs thermodynamiques pour bénéficier d'un effet thermodynamique plus important,
- l'action du CP en tant que promoteur « cinétique » pour améliorer la cinétique de captage des gaz,
- l'utilisation des hydrates de CP dans des coulis d'hydrates.

Dans les paragraphes suivants, ces quatre domaines sont présentés.

I.2.2.1. Les hydrates mixtes de CP + gaz

Les données de dissociation des hydrates mixtes de CP + gaz pour l'équilibre H-G-L_w-L_{HC} furent mesurées par de nombreux auteurs. Ces données sont rassemblées dans le Tableau I.7 (page 39) pour les gaz purs et le Tableau I.8 (page 40) pour les mélanges de gaz : les intervalles de pression (p) et de température (T), ainsi que les fractions molaires en gaz y_i' et z_i' de la phase gazeuse et de la phase hydrate, respectivement, y sont spécifiées. Par ailleurs, lorsque plusieurs promoteurs ont été testés par un auteur, ceux-ci sont classés par ordre d'effet thermodynamique décroissant. Les hydrates mixtes de CO_2 + H_2 + CP sont étudiés dans la suite de ce paragaphe car ils ont fait l'objet d'une recherche approfondie (dans le cas d'un procédé de captage en précombustion) contrairement au système {CO_2 + N_2 + H_2O + CP}.

Tohidi *et al.* (1997) furent les premiers à mesurer les données de dissociation des hydrates mixtes de CP + N_2, de CP + CH_4 et de CP + N_2 + CH_4 (Tableau I.7). L'objectif de leurs essais était de tester le potentiel de deux promoteurs organiques insolubles dans l'eau pour abaisser la pression de formation des hydrates. Les tests ont été conduits dans un réacteur batch : après pressurisation du réacteur, le mélange macroscopique constitué de deux phases immiscibles agitées était refroidi à la température de formation des hydrates. Les hydrates formés étaient par la suite dissociés en augmentant la température du milieu. Lorsque la pente p=f(T) se modifiait, le point (p,T) était alors considéré comme le point d'équilibre. Le cyclopentane et le néopentane (abrégé ici NP) ont été testés dans cet article. Leurs données de dissociation (hydrates mixtes de CP + gaz, hydrates mixtes de NP + gaz) étaient ensuite comparées aux données de la littérature de deux autres promoteurs (le cyclohexane, le benzène). De leurs essais, les auteurs conclurent que le cyclopentane était de loin le promoteur le plus performant pour abaisser la pression de formation, que ce soit pour l'azote ou pour le méthane. Le néopentane arrivait en seconde place quel que soit le gaz testé. D'autres informations telles que la courbe de solubilité du CP (ou du NP) dans l'eau en fonction de la température ainsi que les paramètres de Kihara du CP (ou NP) calculés par ces mêmes auteurs, furent aussi déterminées. La Figure I.14 illustre l'effet thermodynamique du CP par rapport aux autres promoteurs (dont NP) insolubles dans l'eau.

Du *et al.* (2010) et Mohammadi et Richon, (2011) complétèrent cette étude en y ajoutant leurs données de dissociation pour le système {H_2O + N_2 + CP} (Tableau I.7). Ces deux auteurs conduisirent leurs essais dans un réacteur batch agité de manière similaire à Tohidi *et al.* (1997). Les points d'équilibre sont concordants entre les auteurs. Mohammadi et Richon, (2011) testèrent par ailleurs le potentiel d'autres promoteurs organiques insolubles dans l'eau. Le cyclohexane, le méthyl-cyclohexane ainsi que le méthyl-cyclopentane furent ainsi étudiés. Il est important de souligner que contrairement au cyclopentane et au cyclohexane, les deux derniers promoteurs forment des hydrates de structure s_H qui ne peuvent pas se former sans présence d'un gaz invité de faible taille. Dans cette étude, le cyclopentane se révéla être le promoteur le plus performant pour abaisser la pression (Figure I.14). Du *et al.* (2010), de leur côté, étudièrent les systèmes {H_2O + O_2 + CP} et {H_2O + H_2 + CP}. Les auteurs mirent en exergue que le cyclopentane abaissait de façon considérable la pression d'équilibre lorsqu'un hydrate mixte CP + gaz était formé.

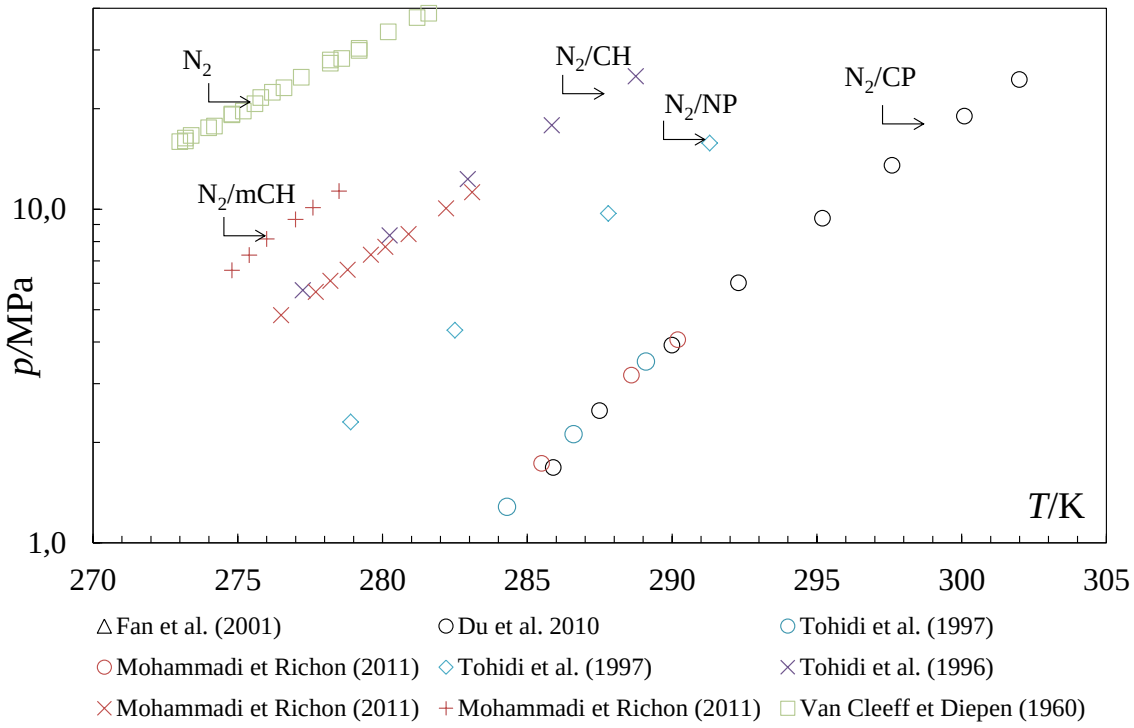


Figure I.14 Courbes d'équilibre en présence de promoteur et d'azote de différents auteurs de la littérature
(CP=cyclopentane, NP=néopentane, CH=cyclohexane, mCH=méthyl-cyclohexane)

Zhang et Lee (2009a) déterminèrent les points de dissociation de deux systèmes ternaires {CO_2 + H_2O + CP} et {H_2 + H_2O + CP} en utilisant un calorimètre différentiel à balayage sous haute pression (DSC) (Tableau I.7). Leur objectif était de dimensionner un procédé de captage en précombustion du CO_2 à partir d'un gaz de synthèse (H_2 + CO_2). Les auteurs comparèrent leurs points de dissociation avec des données de la littérature d'hydrates formés en présence de deux autres promoteurs. Le tétrahydrofurane (THF) à une fraction massique de 10,97 % et le tétra-*n*-butyle-ammonium (TBAB) à une fraction massique de 42,7 % furent testés en présence de CO_2, respectivement par Delahaye *et al.* (2006) et par Arjmandi *et al.* (2007). Zhang et Lee (2009a) déduisirent que le cyclopentane était le promoteur le plus performant pour abaisser la pression à température d'équilibre équivalente. En présence d'hydrogène, par contre, l'ordre de promotion se modifiait et le CP était moins performant que le TBAB. On voit ainsi dans ces résultats toute l'importance de la nature de la molécule étudiée sur l'effet stabilisant, que ce soit celle du promoteur ou bien celle du gaz à capter. Zhang *et al.* (2009) approfondirent ensuite ces travaux en étudiant les conditions d'équilibre pour un mélange de gaz (CO_2 + H_2) en présence de cyclopentane dans le même système expérimental (Tableau I.8). En comparant les données expérimentales des hydrates mixtes de CP+CO_2+H_2 avec celles simulées des hydrates mixtes de CO_2 + H_2 et des hydrates mixtes de CO_2 + H_2 + THF, les auteurs émirent deux conclusions. Tout d'abord, pour la même composition de gaz à l'équilibre, les pressions de

dissociation avec le CP étaient beaucoup plus faibles. Puis, à 282 K, les auteurs simulèrent l'évolution de la fraction molaire en dioxyde de carbone dans l'hydrate z'_{CO_2}, relative au mélange $CO_2 + H_2$, en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone dans le gaz y'_{CO_2} (courbe de sélectivité). Pour un hydrate mixte de $CO_2 + H_2 + CP$, la sélectivité de captage en CO_2 diminuait par rapport à celle calculée pour un hydrate de $CO_2 + H_2$. Selon Zhang *et al.* (2009), le dioxyde de carbone et l'hydrogène entraient en compétition pour occuper les petites cavités au détriment du dioxyde de carbone. Ainsi, pour une fraction molaire égale à 40 % en CO_2 dans le gaz, l'enrichissement de l'hydrate mixte de $CO_2 + H_2 + CP$ en CO_2 n'atteignait que 84 %. Pour atteindre 98 % de pureté en CO_2, un second étage de séparation était alors nécessaire. Le Tableau I.8 rassemble les données d'équilibre expérimentales pour le système $\{H_2O + CP + CO_2 + H_2\}$.

Mohammadi et Richon (2009) mesurèrent les données de dissociation d'un hydrate mixte de CO_2 + *promoteur* pour quelques promoteurs organiques insolubles dans l'eau. Pour cet auteur, l'appareillage et le protocole expérimental restèrent inchangés dans les différentes publications évoquées dans ce manuscrit. De nouveau, l'effet stabilisant du cyclopentane s'avéra être le plus intéressant (Figure I.15). Les promoteurs testés sont répertoriés dans le Tableau I.7. Leurs données de dissociation sont en adéquation avec celles de Zhang et Lee (2009a) et permettent de compléter la courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + CP (Figure I.15).

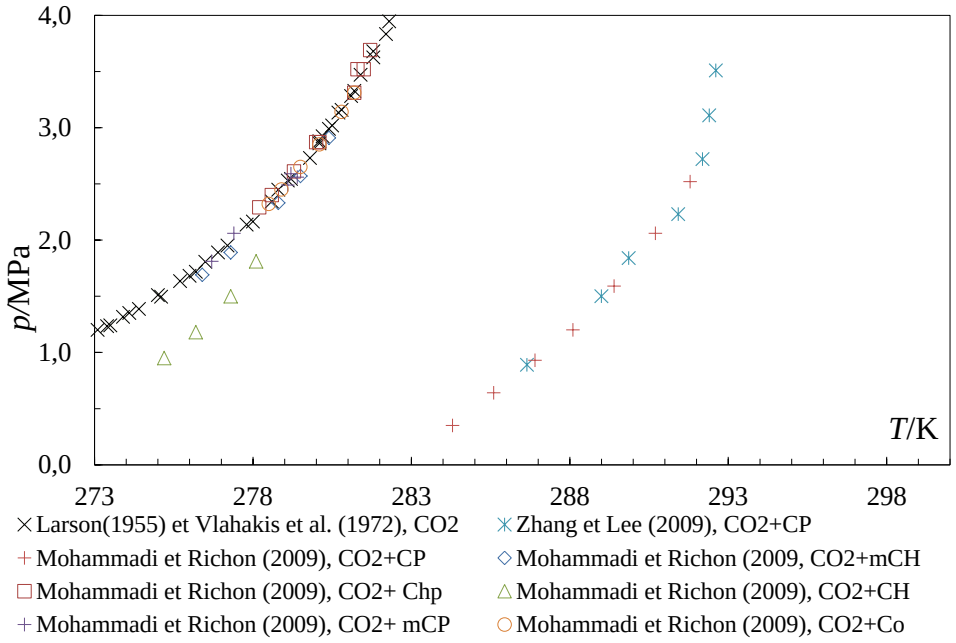


Figure I.15 Courbes d'équilibre en présence de promoteur et de dioxyde de carbone (CP=cyclopentane, CH=cyclohexane, mCH=méthyl-cyclohexane, mCP=méthyl-cyclopentane, Chp= Cycloheptane, Co=Cyclooctane)

Herslund *et al.* (2013) étudièrent la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2, des hydrates mixtes de THF + CO_2 (Tableau I.7) et des hydrates mixtes de THF + CP + CO_2 (Tableau I.9) à

basse température et à basse pression. Le dispositif et le protocole expérimental sont similaires à celui de Herri *et al.* (2011). Lors de la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2, les auteurs mirent en exergue que peu de gaz était capté dans les hydrates malgré la consommation complète du promoteur. Selon Herslund *et al.* (2013), le faible taux de gaz capté serait la conséquence d'une formation simultanée compétitive des hydrates de CP et des hydrates mixtes de CP + gaz. En effet, la vitesse de formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 semblerait avoir été affectée par un apport en gaz insuffisant dans le liquide. Les hydrates de CP ont alors été majoritairement formés dans le milieu. La vitesse de formation a été par ailleurs rapidement limitée par l'agglomération des hydrates à l'interface et un mélange imparfait de la phase liquide. Une seconde explication fut par ailleurs proposée par Herslund *et al.* (2013) pour expliquer le faible taux de gaz capté. Selon eux, les molécules de CO_2 posséderaient une faible affinité pour les petites cavités de l'hydrate de structure s_{II} et ne seraient pas piégées à basses pression et température. Dans cette étude, l'effet promoteur du CP a été comparé à celui du THF : les hydrates mixtes de CP + CO_2 ont été formés à plus basse pression que les hydrates mixtes de THF + CO_2. L'effet promoteur du CP se montra donc supérieur à celui du THF à température de dissociation équivalente. Enfin, un mélange de promoteurs (THF + CP) a été testé, cette étude est reprise dans le paragraphe I.2.2.2 en ce qui concerne les mélanges de promoteurs.

Li *et al.* (2010) furent les premiers à travailler sur les hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP (Tableau I.8). Les auteurs étudièrent deux systèmes. Ils firent varier la qualité de la dispersion du CP dans l'eau. Le premier système consistait en une émulsion de fines gouttelettes de CP dispersées dans de l'eau, effectuée en présence de Tween80® et réalisée à l'aide d'un homogénéiseur disperseur de type Ultra-turax (distribution en taille de gouttes non indiquée). Le second système comportait un mélange macroscopique de CP et d'eau. Le mélange macroscopique est réalisé en mettant en agitation un système eau + CP. Les auteurs étudièrent, dans un réacteur batch agité, la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 à 281,25 K pour différentes pressions opératoires en présence d'un mélange gazeux (CO_2, N_2) à hauteur de 16,6 % mol. en CO_2. Li *et al.* (2010) montrèrent que la sélectivité du captage en CO_2 était améliorée en présence de cyclopentane mais n'étudièrent qu'un seul mélange de gaz. Les auteurs observèrent une différence de sélectivité de captage en CO_2 dans l'hydrate en fonction du système étudié, ce qui semblerait indiquer que leurs points d'équilibre représenteraient des équilibres cinétiques et non thermodynamiques. En étudiant leurs résultats, on peut s'apercevoir que certaines données d'équilibre se trouvent dans le domaine de formation des hydrates de CO_2 : il est alors possible que deux types de cristaux se soient formés (Figure I.16). Leurs résultats seraient ainsi non représentatifs de l'équilibre d'un hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 mais seraient représentatifs d'un mélange d'hydrates.

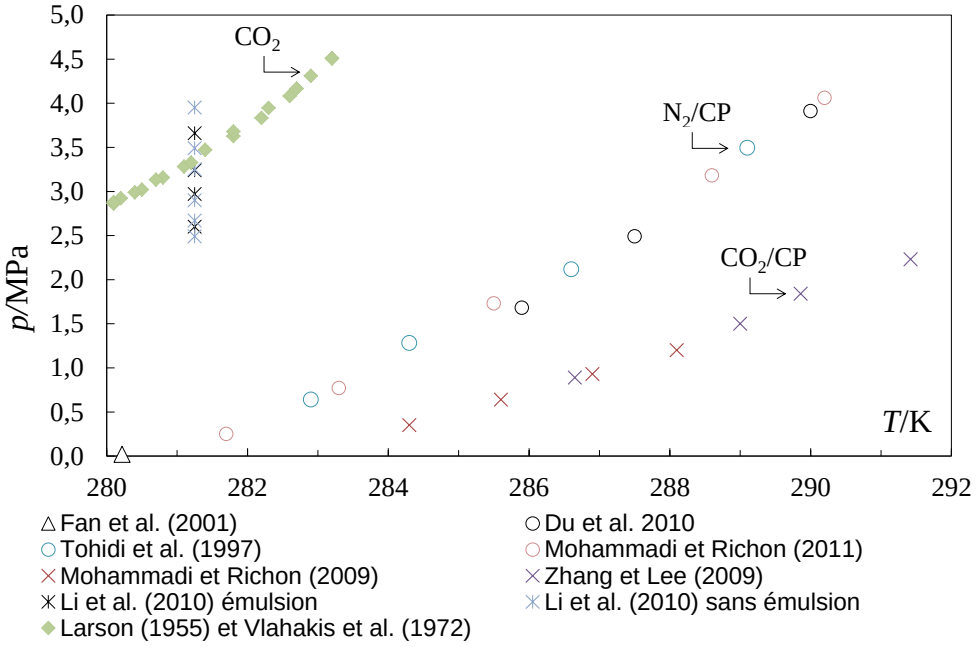


Figure I.16 Courbes d'équilibre des hydrates de CO_2, de CO_2+CP et de N_2+CP
Points expérimentaux de Li *et al.* (2010)

Enfin, Lv *et al.* (2012) réalisèrent l'étude de la formation des hydrates de CP + CH_4 dans une colonne à bulles. En modifiant les paramètres opératoires (conditions (p, T)), les débits volumiques de CP et de CH_4, les auteurs mirent en évidence leur impact sur la vitesse de formation des hydrates mixtes de CP + CH_4 et sur le taux de gaz capté. Plus la pression était élevée et plus la température était faible dans le système, plus le temps d'induction se montra faible. A basse température (277,05 K) mais pour des conditions quasi identiques en pression et en débits de gaz et de CP, le taux de gaz capté dans les hydrates et la vitesse de cristallisation étaient supérieurs à un système travaillant à 280,15 K. Visiblement, en travaillant dans un système hautement agité, la formation compétitive d'hydrates de CP et d'hydrates mixtes de CP +CH_4 n'a pas été observée à basse température. La vitesse de cristallisation a donc bénéficié d'une force motrice plus élevée. Ces résultats complètent alors les conclusions de l'article de Herslund *et al.* (2013). Les auteurs observèrent enfin que le débit de CP avait peu d'effet sur la vitesse de cristallisation et le taux de gaz capté. Par contre, l'augmentation du débit de gaz favorisait la formation des hydrates mixtes de CP + CH_4. Dans cette étude, la cinétique de cristallisation semble donc avoir été contrôlée par l'apport de gaz à l'interface eau/CP. Enfin, la formation d'une croûte d'hydrate à l'interface CP/eau a été visualisée par les auteurs et permit de mettre en évidence une cristallisation à cœur rétrécissant.

Tableau I.7 Données d'équilibre en présence de promoteur et de gaz pur

Auteurs	Gaz	Promoteur(s)	Pression, température
Tohidi *et al.* (1997)	N_2 CH_4	Fraction volumique en promoteur non indiquée. Effet des promoteurs : Cyclopentane> néopentane > cyclohexane> benzene	Pour N_2+CP+H_2O : T = [282,9 -289,1] K ; p = [0,641-3,496] MPa Pour CH_4+ CP+H_2O : T = [282,8 -300,5] K ; p = [0,157-5,426] MPa
Mohammadi *et al.* (2009, 2010, 2011)	CO_2 N_2	Avec CO_2 : Fraction vol. en promoteur dans l'eau : 10 % Cyclopentane>>cyclohexane>méthyl cyclohexane, Isopentane, Méthyl cyclopentane Cycloheptane, cyclooctane = pas d'effet promoteur Avec N_2 : Fraction vol. en promoteur dans l'eau : 10 % Cyclopentane>>cyclohexane>méthyl-cyclohexane = méthyl-cyclopentane	Pour CO_2+CP+H_2O : T = [284,3 – 291,8] K ; p = [1,82 – 2,52] MPa Pour N_2+CP+H_2O : T = [281,7-290,2] K ; p = [0,25-4,06] MPa
Zhang et Lee (2009a)	CO_2 H_2	Cyclopentane (150 % vol. dans l'eau)	T = [286,65 – 292,61] K ; p =[0,89 – 3,51] MPa T = [280,68– 283,72] K ; p =[2,7 – 11,09] MPa
Zhang et Lee (2009b, c)	CO_2	b. Cyclopentane (1-10 % vol. dans l'eau) c. Cyclopentane (5 % vol. dans l'eau) + additif	T = [273,41 – 273,76] K ; p = [1,90 - 3,42] MPa T = 274 K ; p = 2,8 MPa
Du *et al.* 2010	N_2 O_2 H_2	Cyclopentane (30,5 % vol. dans l'eau)	T= [285,9 - 302] K ; p=[1,68 - 24,45] MPa T= [281,3 - 288,3] K ; p=[2,27 - 21,69] MPa T= [289,4 - 303,1] K ; p=[4,34 - 32,53] MPa
Herslund *et al.* (2013)	CO_2	THF (4% massique) + cyclopentane (10.27 % vol. dans l'eau)> cyclopentane (10,13 % vol. dans l'eau) > THF (15,3% massique)	Pour CO_2+CP+H_2O : T= [275,5 -285,2] K ; p=[0,42 – 0,59] MPa

Tableau I.8 Données d'équilibre en présence de promoteur et de mélange de gaz

Auteurs	Gaz	Promoteur(s)	Pression, température, compositions
Tohidi *et al.*(1997)	$CH_4 + N_2$	Fraction volumique en promoteur non indiquée - Cyclopentane (CP) - Néopentane (NP)	CP : T = [283,3 -289,5] K ; p = [0,310-1,855] MPa NP : T = [283,7 -290,8] K ; p = [1,8-6,647] MPa
Zhang *et al.* (2009)	$CO_2 + H_2$	Cyclopentane (150 % vol. dans l'eau)	T = [284– 291] K ; p = [1,6-7,4] MPa y'_{CO_2} = [0,257 ; 0,3024 ; 0,3998]
Li *et al.* (2010)	$CO_2 + N_2$	Cyclopentane (20 %, fraction massique dans l'eau)	T=281,25K ; p= [2,49 -3,95] MPa z'_{CO_2} = [0,2871-0,3874] ; y'_{CO_2} = [0,1149-0,1377]

Tableau I.9 Données d'équilbre pour les mélanges de promoteur en présence de gaz

Auteurs	Gaz	Promoteur(s)	Pression, température, compositions
Li X.S *et al.* (2011, 2012)	$CO_2 + H_2$	Cyclopentane +TBAB, TBAB, CP	Trois Systèmes CO_2+H_2+CP+TBAB, CO_2+H_2+CP, CO_2+H_2 +TBAB : T = [273,65 -277,65] K ; p = [2,5-4,5] MPa
Herslund *et al.* (2013)	CO_2	THF (4% massique) +Cyclopentane (10,27 % vol. dans l'eau	Pour CO_2+CP+THF+H_2O : T= [275,1 -286,6] K ; p=[0,29 – 0,97] MPa

I.2.2.2. Les associations de promoteurs

Pour améliorer la sélectivité de captage et diminuer la pression d'équilibre des hydrates mixtes, des associations de promoteurs peuvent être employées.

En présence d'un mélange de gaz contenant du dioxyde de carbone et de l'hydrogène à hauteur de 38,6 % mol en CO_2, Li X.S *et al.* (2011, 2012) étudièrent la formation de clathrates hydrates en présence de trois systèmes : un mélange de promoteurs CP + TBAB, le CP seul, le TBAB seul. Leur appareillage consistait en un réacteur semi-batch agité travaillant à pression constante. Une chromatographie en phase gazeuse en ligne était utilisée afin de suivre la composition de la phase gazeuse durant l'expérience. La consommation en gaz, la sélectivité de captage en CO_2 dans la phase hydrate ainsi que le temps d'induction ont été calculés. Vingt-cinq expériences furent réalisées par ces auteurs (Tableau I.9). A une pression de 4,0 MPa et une température de 274,65 K, le mélange de promoteurs s'avéra être plus performant pour augmenter la sélectivité de captage dans la phase hydrate. Le mélange de promoteurs le plus performant comportait un ratio volumique CP/H_2O à 5% et une solution en TBAB à 0,29% mol. La sélectivité de captage en CO_2 atteignit ainsi 91,3 % mol. dans la phase hydrate quand la fraction molaire en carbone dioxyde était de 13,5 % mol dans la phase gazeuse. Le temps d'induction et le nombre de moles de gaz consommées furent par ailleurs améliorés en présence du système TBAB/CP par rapport aux autres systèmes. Le Tableau I.10 regroupe les sélectivités de captage des différents systèmes testés et les concentrations en promoteurs étudiées.

Système	Fraction molaire en gaz résiduel (%)	Fraction molaire en gaz de l'hydrate dissocié (%)	Concentration(s) en promoteur(s)
H_2O+gaz+CP	22,5	84,0	CP/H_2O=5% vol.
H_2O+gaz+TBAB	18,0	93,6	TBAB à 0,29 % mol.
H_2O+gaz+CP+TBAB	13,5	91,3	CP/H_2O=5% vol., TBAB à 0,29 % mol.

Tableau I.10 Effet de synergie d'un mélange de promoteurs à 4,0 MPa et 274,65 K

En présence du promoteur CP, les auteurs mirent en évidence que l'hydrate formé était un hydrate de CP (sans gaz). Cette étude a été réalisée à basse température (T=274,6 K, *p*=4MPa) (Tableau I.9). Elle rejoint les observations de Herslund *et al.* (2013). A basse température et en présence d'un échange gaz/liquide visiblement limité dans le système, l'hydrate de CP se forme préférentiellement pour des questions d'ordre cinétique et la formation d'hydrate mixte + gaz est limitée.

Herslund *et al.* (2013) travaillèrent sur un mélange de promoteurs à base de THF et de CP à basse température et à basse pression (Tableau I.9). Ils observèrent que la pression d'équilibre était plus basse en présence d'une association de promoteurs que celle obtenue en présence d'un seul promoteur. L'association de promoteurs semblerait ainsi modifier favorablement la stabilité des hydrates à basse pression.

I.2.2.3. Etude d'un potentiel effet cinétique

Zhang et Lee (2009b) étudièrent le cyclopentane en tant que promoteur « cinétique ». Leur objectif était de former des hydrates de CO_2 à une vitesse de croissance élevée dans un réacteur non agité à faible température (T = 274 K) en utilisant le CP en tant que promoteur « cinétique ». Ils se placèrent ainsi dans des conditions de pression et de température de façon à avoir à la fois la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 mais aussi d'hydrates de CO_2. Dans cet article, on s'aperçoit que les auteurs parlent d'un potentiel « cinétique » alors qu'ils devraient plutôt discuter d'un potentiel « thermodynamique ». En effet, en appliquant un sous-refroidissement de 18 K à leur système (par rapport à la courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2), les auteurs montrèrent que la nucléation se déclenchait facilement sans agitation du système (en 0,2 h). La formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 a donc permis d'amorcer la cristallisation des hydrates de CO_2 avec une force motrice élevée : la zone métastable a été ainsi réduite par l'amorçage de la cristallisation. Cette force motrice étant directement reliée à la pression en jeu et à la forte affinité du CO_2 pour le cyclopentane, les hydrates se sont formés à « haute » vitesse (cette vitesse directement liée à la force motrice élevée). Dans cet article, les auteurs constatèrent par ailleurs que lorsque l'exothermie était élevée (à fort taux de cyclopentane ou à haute pression), les cristaux avaient tendance à se former et à croître au niveau de la paroi du réacteur (point froid). La vitesse de croissance des cristaux dépendait alors de la capacité du réacteur à évacuer l'exothermie réactionnelle.

Poursuivant leur objectif d'améliorer la cinétique de croissance des hydrates de CO_2, Zhang et Lee (2009c) étudièrent les effets de tensioactifs sur la vitesse de croissance des cristaux. Le dodécylsulfate de sodium (SDS), le bromure de cétyl triméthyl-ammonium (CTAB) et les dérivés d'alcool (LS54) ont été étudiés. Leur système d'étude resta inchangé dans le sens où le gaz étudié était le dioxyde carbone en présence d'eau et de CP et que l'appareillage restait identique. Les tensio-actifs ne modifièrent pas la vitesse du transfert massique à l'interface gaz/liquide et contrairement aux attentes, ils inhibèrent le captage du CO_2 en induisant la formation d'une couche non perméable d'hydrates mixtes à l'interface eau/CP.

I.2.2.4. Les hydrates de CP

Le Tableau I.11 regroupe l'ensemble des travaux présentés dans les paragraphes ci-dessous.

Zhang et al. (2004) étudièrent la formation des hydrates de CP. Pour effectuer leurs travaux, ils utilisèrent un calorimètre différentiel à balayage sous haute pression. Deux émulsions furent testées afin d'améliorer le transfert massique entre la molécule invitée (CP) et les molécules hôtes (eau). Une émulsion de gouttelettes de CP dans l'eau et une émulsion de gouttelettes d'eau dans du CP furent réalisées. Les auteurs estimèrent le nombre d'hydratation de l'hydrate de CP par rapport au cyclopentane à 16,8 ± 0,7. Pour rappel, le nombre d'hydratation théorique est égal à 17 si toutes les grandes cavités de la structure s_{II} sont occupées. L'enthalpie de dissociation des hydrates de CP fut par ailleurs estimée à 82,3 kJ/mol CP dans les deux types d'émulsion.

Les travaux de Taylor *et al.* (2007) se portèrent sur l'étude de la croissance d'un film d'hydrate de CP à l'interface eau/CP à l'aide de la microscopie vidéo. Les hydrates de méthane ont par ailleurs été étudiés mais ne seront pas abordés. Le système d'étude consistait en une goutte d'eau d'environ 200 μm de diamètre plongée dans du cyclopentane liquide. L'épaisseur du film et sa vitesse de propagation furent mesurées dans cette étude. L'étude avait par ailleurs pour objectif de déterminer quelle phase se diffusait au travers de la couche d'hydrate durant la cristallisation. La formation des hydrates était initiée par l'expérimentateur par contact et un film d'hydrate de CP (d'environ 12 μm) se formait immédiatement à l'interface eau/CP. Taylor *et al.* (2007) montrèrent que le cyclopentane diffusait au travers de la couche d'hydrate et que l'épaisseur finale de la couche d'hydrate variait linéairement selon le sous-refroidissement appliqué. Pour un sous-refroidissement de 9 K, l'épaisseur de la couche d'hydrate atteignit 36 μm.

Nakajima *et al.* (2008) envisagèrent d'utiliser les hydrates de CP en tant que coulis d'hydrates (en remplacement des semiclathrates de TBAB) dans les applications de stockage et de transport du froid. En effet, l'hydrate de CP se forme à 280,22K et s'avère être adéquat pour ce type d'application. Dans leur article, leur objectif était de mesurer l'enthalpie de dissociation des hydrates qui serait, selon eux, inexacte dans l'étude de Zhang *et al.* (2004). Les auteurs se basèrent sur l'étude de Taylor *et al.* (2007) pour illustrer leur propos. Taylor *et al.* (2007) montrèrent que la cristallisation d'hydrates de CP à partir d'une goutte d'eau plongée dans du CP s'effectuait par cœur rétrécissant et que l'eau se retrouvait ainsi en partie piégée au cœur de l'hydrate. Nakajima *et al.* (2008) estimèrent ainsi que l'enthalpie de dissociation calculée par Zhang *et al.* (2004) devait être imprécise en raison de la présence d'eau et de CP non consommés dans leur hydrate. Par conséquent, Nakajima *et al.* (2008) travaillèrent sur une émulsion CP/eau en présence de tensioactif(s) dans le but d'améliorer la vitesse de cristallisation, d'augmenter la conversion totale en hydrate et de supprimer l'évaporation possible en CP. La formation des hydrates de CP fut étudiée en condition stœchiométrique dans une cuve agitée à basse température (275 K). La cristallisation était amorcée par des cristaux d'hydrates de CP. Des

cristaux étaient ensuite récupérés pour mesurer la chaleur de dissociation par calorimétrie différentielle à balayage. Trois tensioactifs et des mélanges de ces tensioactifs furent ainsi testés. L'émulsion était réalisée, soit par simple agitation du mélange eau + CP + tensioactif(s), soit préparée en avance à l'aide d'un homogénéiseur-disperseur (de type ultraturax) pour atteindre une taille de gouttes de l'ordre de 0,5 μm. Selon les auteurs, la présence de tensioactif n'améliorait pas la cinétique de cristallisation mais permettait de modifier la conversion totale en hydrate. En présence d'un mélange de tensio-actifs dont la composition est donnée dans le Tableau I.11, la cristallisation s'avéra complète en 180 min. L'enthalpie de dissociation des hydrates de CP obtenus en présence du mélange de tensioactifs fut mesurée à 283,9 kJ/kg. Cette valeur est 30 % supérieure à celle de Zhang *et al.* (2004) et montre ainsi que la mesure de Zhang *et al.* (2004) a été faussée par la présence d'eau et de CP non convertis.

Brown et Ni (2010) étudièrent la formation des hydrates de CP dans une colonne à plateaux vibratoires. A l'aide d'un faisceau lumineux, la quantité d'hydrate formée au cours de la cristallisation a pu être calculée par analyse d'image en identifiant les zones d'ombre où se trouvaient les hydrates. Par cette analyse, la vitesse de cristallisation a été estimée. Trois régimes ont été étudiés. En milieu stagnant, les auteurs montrèrent qu'un film d'hydrate apparaissait à l'interface eau/CP et se propageait vers l'intérieur du volume de CP. Après formation du film, la vitesse de cristallisation diminuait rapidement en raison de l'épaisseur du film et de l'imperméabilité de la couche d'hydrate. Puis, en présence d'une oscillation faible caractérisée par un nombre de Reynolds Re=767, les auteurs observèrent qu'un film se formait de nouveau mais cette fois-ci autour des gouttelettes de CP et que la vitesse de cristallisation restait faible. Enfin, sous une agitation plus forte (Re=1278), la vitesse de cristallisation était nettement améliorée. Dans cette étude, la vitesse de cristallisation est donc dépendante de la qualité de la dispersion des gouttelettes de CP dans l'eau. Plus les gouttes sont petites et nombreuses, plus la vitesse de cristallisation augmente.

Lo *et al.* (2010) s'intéressèrent à l'impact de l'ajout du dodécylsulfate de sodium (SDS) sur la formation des hydrates de CP en présence de deux phases eau et CP distinctes. Leur protocole consistait à former de la glace à 263 K (en présence d'eau et de CP) dans une bouteille hermétiquement fermée. Cette glace était ensuite fondue à température ambiante et cela provoquait la nucléation des hydrates de CP. Puis, cette bouteille était agitée manuellement tous les jours. Les auteurs montrèrent par mesure spectroscopique Raman Exalté de Surface (SERS) que l'ajout d'une faible quantité de SDS (supérieure à 0,087 mmol) modifiait la structure de l'eau liquide autour des hydrates qui s'organisait alors en cavité ($5^{12}6^4$). Cette configuration de l'eau permettait alors de réduire le temps d'induction et d'augmenter la vitesse de cristallisation des hydrates de CP. Ce résultat diffère fortement de l'étude réalisée par Zhang *et al.* (2004) mais rappelons que les conditions d'études sont différentes entre les deux auteurs et sont ainsi peu comparables.

Corak *et al.* (2011) utilisèrent les hydrates de CP comme auxiliaire de dessalement de l'eau de mer. Leur étude porta sur la détermination de la quantité d'hydrates de CP formée en fonction du sous-refroidissement et de la quantité de CP introduite. Le système étudié consistait en une macro-émulsion de CP dans l'eau. La nucléation était initiée en ajoutant de la glace au système eau/CP. Après cristallisation, le contenu du réacteur était filtré sous vide : l'hydrate et l'eau concentrée en sels étaient alors séparés et les concentrations des deux phases après dissociation des hydrates étaient mesurées. Les auteurs montrèrent que la purification de l'eau était directement fonction du sous refroidissement et de la quantité initiale de CP. En réalité, celle-ci était fonction de la quantité d'eau piégée à l'intérieur des hydrates et donc de la conversion en hydrate de l'eau.

Trueba *et al.* (2011) mesurèrent l'influence de la pression sur la température de dissociation des hydrates de CP. La température de dissociation s'avéra être quasi indépendante de la pression en raison de la faible compressibilité des phases en présence. Par exemple, à une pression de 2,55 MPa, la température de dissociation est de 279,9 K alors qu'à la pression de 0,0198 MPa, elle est de 280,22 K (Fan *et al.*, 2001).

Enfin, les travaux de Karanjkar *et al.* (2012) portèrent sur l'étude des mécanismes de formation (nucléation et croissance) de l'hydrate de CP en présence d'une émulsion eau/ (CP + isooctane (phase continue)) et sur l'impact de l'ajout d'un tensioactif dans le système. L'émulsion était réalisée par une forte agitation et la distribution en taille des gouttes d'eau était assez dispersée (entre 100 μm et 1 μm). Une analyse par calorimétrie différentielle à balayage ainsi qu'un microscope optique ont été utilisés. Dans cette étude, la nucléation apparut de nouveau à l'interface eau/huile. Sans tensioactif, une croûte d'hydrate dense se forma. Elle était rapidement craquelée et déformée en raison des contraintes mécaniques provoquées par la croissance de l'hydrate. La cristallisation s'effectuait par cœur rétrécissant et la conversion maximale de l'eau était de 80 %. En présence de tensioactif, la morphologie de la croûte évoluait différemment : celle-ci se brisait au fur et à mesure de la cristallisation, de l'eau était libérée (mais maintenue à l'aide du tensioactif à l'interface de l'hydrate) et cela permettait de mettre en contact directement le CP et l'eau, ce qui augmentait la conversion en hydrates. Ce type de cristallisation est appelé une cristallisation par formation de comètes. Ainsi, en présence de tensioactif, la cristallisation n'a pas uniquement lieu par cœur rétrécissant et d'autres phénomènes entrent en jeu.

Karanjkar *et al.* (2012b) étudièrent la morphologie de ce cristal en présence ou non de tensioactif. Ils montrèrent qu'en présence de Span80, le cristal prenait une forme conique avec une base hexagonale alors que sans tensioactif, la morphologie était hexagonale (Figure I.17). La nature poly cristalline de l'hydrate de CP fut aussi étudiée par Sakemoto *et al.* (2010). Ces auteurs trouvèrent que la morphologie du cristal était constituée d'hexagones ou de pentagones de grandes tailles (0,3 à 1 mm) à faible sous-refroidissement (ΔT <3 K). Puis en augmentant le

sous-refroidissement, les formes devenaient plus petites, restaient polygonales mais moins régulières et tendaient vers une forme triangulaire (ΔT =5,8 K).

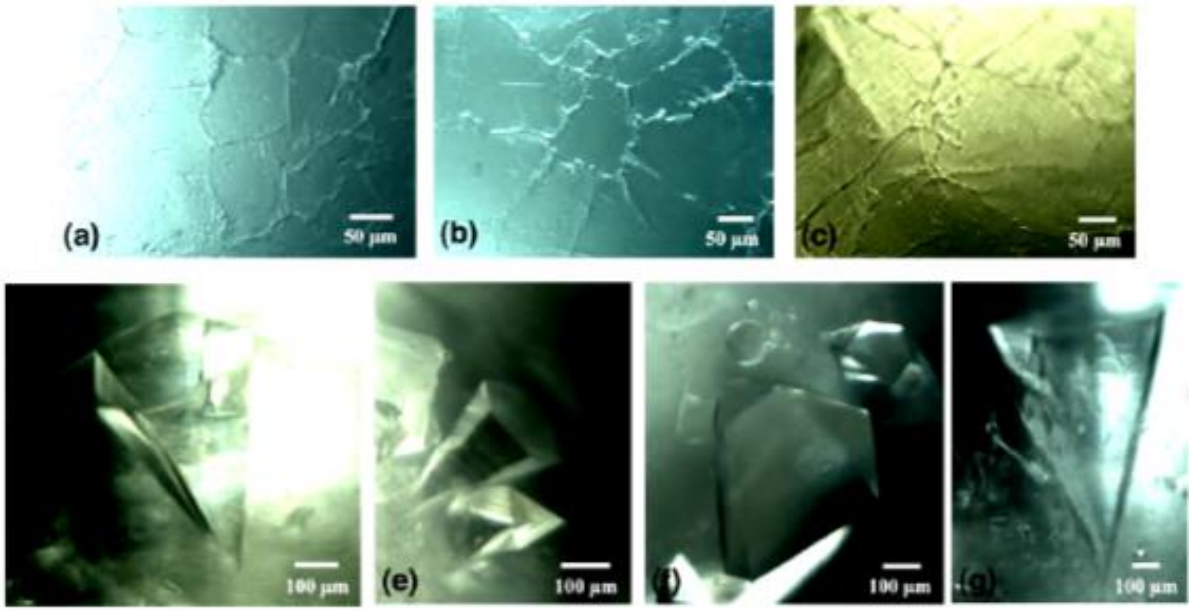


Figure I.17 Photos de l'article de Karanjkar et al. (2012b)
(a-c) : Sans tensioactif, (d-g) : Cônes creux en présence de Span80 (0,1 % v/v CP)

Tableau I.11 Données de la littérature : hydrates de CP en présence ou non de tensioactif

Auteurs	Système d'étude
Zhang et al. (2004)	Emulsion CP/eau, Rapport volumique CP/Eau : 1/10 à 1/5, tween 85 Emulsion Eau/ CP, quantité non indiquée, span 65
Taylor *et al.* (2007)	Une goutte d'eau dans du CP, méthane avec eau pure
Nakajima *et al.* (2008)	Emulsion CP/eau (1mol CP pour 17 moles H_2O) + tensioactif(s) : • 1 à 10 % de la masse d'eau • (1+2+3) : composition 79,3/19,8/0,9 % massique, 5,9 % de la masse totale • tensioactif 1 : Oxyde de polyoxyalky(6)decyl (famille des Span), tensioactifs 2 : sorbitan monooléate (famille des Tween), tensioactif 3 : sulfate de sodium alkyl (C11-C15) (famille du SDS)
Brown et Ni (2010)	Deux phases distinctes eau et CP, macro émulsion CP/eau
Lo *et al.* (2010)	Emulsion CP/eau (rapport massique CP/Eau : 1/9) + tensioactif (SDS) : concentration variée
Sakemoto *et al.* (2010)	2 phases distinctes CP/eau salée (3,5% masse de NaCl)
Corak *et al.* (2011)	Macro-émulsion de CP dans l'eau (fraction molaire totale en CP de 0,9 à 2,2 %)
Trueba *et al.* (2011)	2 phases eau /CP
Karanjkar *et al.* (2012)(a,b)	• Emulsion eau/ (CP + isooctane) tensioactif (Span 80) : • Fraction volumique totale en eau : 40% dans une phase continue constituée de 50% de CP et de 50 % d'isooctane. • Rapport volumique Span 80/ phase huile = 0,1 %

I.3. Les émulsions

I.3.1. Définition et généralités

Une émulsion est un mélange diphasique liquide-liquide. Elle est constituée d'une dispersion de gouttelettes d'un liquide A immiscible dans une phase liquide continue B. Les propriétés des émulsions (type, viscosité, granulométrie, stabilité) dépendent à la fois de sa formulation, de la température et du mode de fabrication. Il existe plusieurs types d'émulsion. L'émulsion huile (phase organique) dans l'eau est composée d'une dispersion de gouttelettes d'huile dans de l'eau. On parle d'émulsion directe. Inversement, une émulsion eau dans l'huile est constituée d'une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase continue huileuse. On parle d'émulsion inverse. On peut également trouver des émulsions multiples huile dans l'eau dans l'huile ou eau dans huile dans l'eau.

Après quelques rappels sur les procédés d'émulsification, les paragraphes suivants présentent les mécanismes intervenant au cours de la déstabilisation d'une émulsion et le rôle des émulsifiants.

I.3.2. Procédé d'émulsification

L'émulsification requiert d'augmenter de façon considérable l'aire interfaciale de la phase dispersée. Pour ce faire, un apport d'énergie doit être fourni par agitation mécanique ou bien par exemple par ultrasons (Poux et Canselier, 2004). L'énergie dissipée par le système de dispersion est répartie entre dissipation visqueuse et énergie réellement utilisée pour la fragmentation en gouttes. Cette dernière comprend l'énergie d'accroissement de l'aire interfaciale et l'énergie de déformation des gouttes. La plus grande partie de l'énergie est perdue sous forme de chaleur. Au cours de l'émulsification, les phénomènes de rupture et de coalescence se déroulent simultanément. Au bout d'un temps suffisamment long, un équilibre dynamique s'établit entre ces phénomènes (Poux et Canselier, 2004).

I.3.3. Stabilité

Une émulsion est moins stable lorsque le système a :

- une proportion élevée de phase dispersée,
- une grande différence de masses volumiques entre les phases,
- une faible viscosité de la phase continue,
- un film interfacial mécaniquement peu résistant et peu élastique,
- des interactions coulombiennes répulsives peu marquées,
- des interactions attractives de van der Waals fortes,
- une taille de gouttelettes assez élevée.

Une augmentation de la température conduit bien souvent à la rupture de l'émulsion. En effet, l'agitation thermique multiplie les collisions et donc les occasions de coalescence.

I.3.4. Mécanismes de déstabilisation

Une émulsion n'étant pas à l'équilibre thermodynamique va au bout d'un certain temps se séparer en deux phases distinctes. Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux sous-groupes (Canselier et Poux, 2004), résumés sur la Figure I.18 :

- le premier regroupe les phénomènes de migration de gouttes réversibles,
- le second concerne un changement de taille de gouttes irréversible.

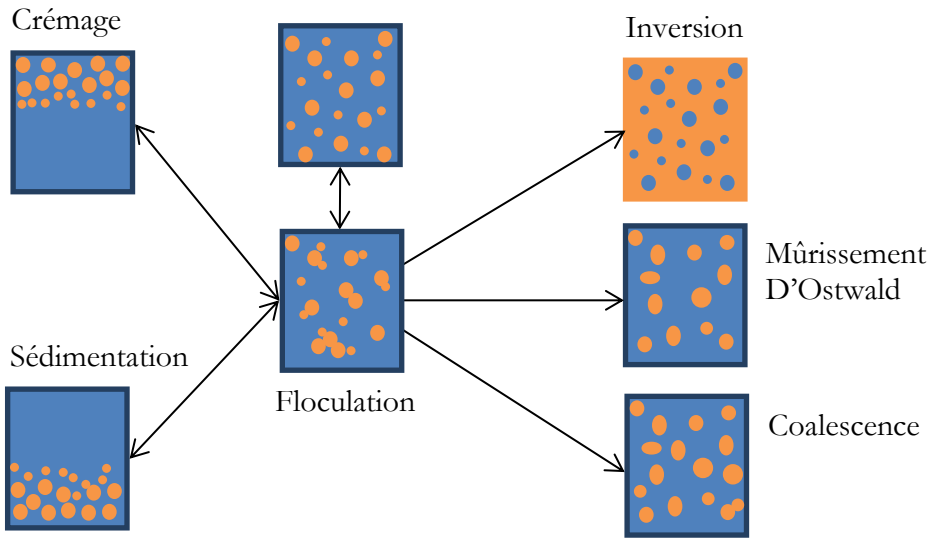


Figure I.18 Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion

La migration des gouttes peut conduire à une association de gouttelettes : il s'agit de la floculation. Celle-ci peut se poursuivre et conduire au crémage (ascension de la phase dispersée) ou à une sédimentation (chute de la phase dispersée) (Canselier et Poux, 2004). Ces deux phénomènes sont dus à la pesanteur. Cela se traduit respectivement par un éclaircissement de la partie inférieure ou de la partie supérieure de l'échantillon. La re-dispersion des gouttes se fait par agitation faible. Pour prévenir la migration des gouttes, il peut être envisagé de :

- rapprocher les masses volumiques des deux phases,
- ajouter des épaississants pour modifier la viscosité,
- jouer sur le diamètre des gouttes ; les petites gouttes migrent moins vite que les grosses.

Les phénomènes provoquant la dégradation de la qualité de la distribution de gouttes de l'émulsion sont le mûrissement d'Ostwald, la coalescence et l'inversion de l'émulsion (Canselier et Poux, 2004). Le mûrissement d'Ostwald dépend de la granulométrie des gouttes et de la surpression de Laplace. À l'issue de l'émulsification, la population de gouttelettes est hétérogène en tailles et présente le plus souvent une distribution en taille de gouttes log-normale. Chaque

taille de goutte est caractérisée par une pression de Laplace différente. Celle-ci est plus élevée pour les petites gouttes. Un flux de matière des petites vers les grosses gouttes au travers de la phase continue se crée. Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses et la granulométrie se modifie. Pour minimiser le mûrissement d'Ostwald, il faut diminuer la solubilité dans la phase continue de la phase dispersée ou l'énergie interfaciale.

La coalescence est l'inverse d'une dispersion : deux ou plusieurs gouttes vont se rapprocher et fusionner pour former une goutte plus grosse (Canselier et Poux, 2004). Les deux phases initiales sont retrouvées si la coalescence se poursuit.

I.3.5. Le rôle du tensioactif

Les émulsions, instables thermodynamiquement, possèdent une stabilité cinétique minimum obtenue par l'addition d'un ou de plusieurs agents stabilisants (tensioactifs, solides finement divisés, polymères ou macromolécules biologiques) (Larpent, 1995). Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension interfaciale eau/huile afin de permettre la stabilisation de l'émulsion.

Un tensioactif possède à la fois une partie apolaire hydrophobe et lipophile et une partie polaire hydrophile. Les deux principales propriétés des tensioactifs sont l'adsorption aux différentes interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales et la micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification (Larpent, 1995). La diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante et la concentration en tensioactif atteint la concentration micellaire critique (CMC). Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'autoassocient en solution sous forme de micelles : les chaînes hydrophobes et les têtes polaires s'organisent selon le type d'émulsion.

Depuis cinquante ans, la méthode HLB (« Hydrophilic/Lipophilic Balance »), introduite par Griffin et basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante permet d'orienter le choix du tensioactif (Larpent, 1995). Pour une émulsion inverse, des tensioactifs de faible HLB (<7) sont utilisés. Pour une émulsion directe, des tensioactifs de forte HLB ($8<HLB<18$) sont sélectionnés.

I.4. Cinétique de formation des clathrates hydrates

Dans les paragraphes suivants, les mécanismes de la cristallisation sont présentés avec les notions clefs qui y sont rattachées. Un examen des différents modèles cinétiques connus est par ailleurs réalisé dans le cas d'une eau pure et dans le cas d'un système en émulsion.

I.4.1. Notions de solubilité, saturation et sursaturation

Un soluté est l'espèce chimique minoritaire qui se trouve dissoute dans le liquide, nommé solvant. La *solubilité* d'un soluté est la quantité maximale de soluté qui est dissous dans un volume fixé de solvant à une température et une pression données. Quand ce maximum est atteint, la solution est dite « saturée » (Baillon *et al.*, 2011 ; Solimando, 2009).

Par définition, un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque l'enthalpie libre molaire G est minimale à température T et pression p données, c'est-à-dire :

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_i^m \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1.14}$$

avec V le volume molaire, S l'entropie molaire, m le nombre d'espèces solutés, n le nombre de moles du soluté i. Si on considère la transformation d'un soluté d'un état solubilisé (L) à un état solide (S), à pression et température constantes, il vient :

$$\mathrm{d}G_{T,p} = \sum_i^m \mu_i^{\mathrm{L}} \mathrm{d}n_i^{\mathrm{L}} + \sum_i^m \mu_i^{\mathrm{S}} \mathrm{d}n_i^{\mathrm{S}} \tag{1.15}$$

Les espèces se répartissent ainsi entre les deux phases et le bilan de matière est le suivant :

$$n_{\mathrm{T},i} = n_i^{\mathrm{L}} + n_i^{\mathrm{S}} = \text{constante} \Rightarrow \mathrm{d}n_i^{\mathrm{L}} = -\mathrm{d}n_i^{\mathrm{S}} \tag{1.16}$$

La condition d'équilibre suivante est alors obtenue :

$$\mathrm{d}G_{T,p} = \sum_i^m (\mu_i^{\mathrm{L}} - \mu_i^{\mathrm{S}}) \mathrm{d}n_i^{\mathrm{L}} = 0 \tag{1.17}$$

Le potentiel chimique μ_i du constituant i régit les échanges entre phases ainsi que les transformations chimiques. Hors équilibre, pour un soluté donné, si $\mu_i^{\mathrm{L}} - \mu_i^{\mathrm{S}} < 0$, le système est alors à l'état sous-saturé et le soluté est solubilisé. Le soluté préfère migrer là où son potentiel chimique est le plus bas, c'est-à-dire dans le liquide. Si $\mu_i^{\mathrm{L}} - \mu_i^{\mathrm{S}} > 0$, le système est à l'état de 'sursaturation' et cherche à revenir à la condition d'équilibre (eq.(1.17)) en cristallisant le soluté. Physiquement, le soluté cristallise car son potentiel chimique est plus bas dans le solide que dans le liquide. Le cristal s'enrichit au dépend du liquide. La différence de potentiel chimique $\Delta\mu_i$ est ainsi la force motrice de la cristallisation (Baillon *et al.*, 2011 ; Solimando, 2009). Dans ce cas,

la concentration du soluté, appelée C, est alors nécessairement supérieure à la solubilité C_{eq} aux mêmes conditions de température et de pression. La sursaturation gouverne les différents processus de nucléation et de croissance et conditionne la pureté, la morphologie et la taille des cristaux. La force motrice de cristallisation, égale à la différence de potentiels chimiques $\mu_i^{\mathrm{L}} - \mu_{eq,i}^{\mathrm{L}}$, est définie par l'expression :

$$\mu_i^{\mathrm{L}} - \mu_{eq,i}^{\mathrm{L}} = RT \ln\left(\frac{a_i^{\mathrm{L}}}{a_{eq,i}^{\mathrm{L}}}\right) = RT \ln(S) \tag{1.18}$$

où R, T, a_i^{L} et $a_{eq,i}^{\mathrm{L}}$ sont respectivement la constante des gaz parfaits, la température du système, l'activité du soluté i dans la phase liquide et dans la phase liquide à l'équilibre thermodynamique, respectivement.

Remarque : $\mu_i^{\mathrm{S}} = \mu_{eq,i}^{\mathrm{L}}$ correspond au potentiel chimique qui est atteint à l'équilibre dans chaque phase en présence.

A faible concentration de soluté, en supposant que le rapport des coefficients d'activité tend vers 1, l'état de sursaturation est exprimé de différentes manières :

- $\Delta C = C - C_{eq}$: la sursaturation absolue (utilisée fréquemment en industrie),
- $S = C/C_{eq}$: le rapport de sursaturation,
- $\sigma = (C - C_{eq})/C_{eq}$: la sursaturation relative ou degré de sursaturation.

S et σ permettent des comparaisons plus simples entre systèmes. Elles ne sont cependant pas indépendantes des expressions et des unités choisies pour C et C_{eq}.

I.4.2. La sursaturation : cas des clathrates hydrates

Une définition correcte de la sursaturation constitue la base de la modélisation des cinétiques de nucléation et de croissance. Pourtant, son expression reste peu claire dans le milieu des hydrates et de nombreuses expressions dérivées de la définition initiale de la force motrice furent utilisées (Kashchiev et Firoozabadi, 2002a).

Vysniauskas et Bishnoi (1983) définirent la force motrice de la nucléation et de la croissance de cristallisation comme étant le résultat d'un sous-refroidissement d'un milieu fondu. Le sous-refroidissement correspondait ainsi à la différence entre la température d'équilibre et la température expérimentale à l'état sursaturé :

$$\Delta T = T_{eq} - T \tag{1.19}$$

Skovborg et Rasmussen (1994) définirent la force motrice comme étant égale à la différence de potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et de l'eau dans la phase liquide :

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{\mathrm{H}} - \mu_{eq,i}^{\mathrm{L}} \tag{1.20}$$

Natarajan *et al.* (1994) exprimèrent quant à eux la force motrice en fonction de la fugacité f de la molécule hôte dans la phase gazeuse.

$$\sigma = \frac{f^{\mathrm{G}} - f_{eq}^{\mathrm{G}}}{f_{eq}^{\mathrm{G}}} \tag{1.21}$$

Christiansen et Sloan (1994) proposèrent une force motrice égale à la variation de l'enthalpie libre lors de la formation de l'hydrate, revenant ainsi à l'expression originelle :

$$\Delta G = \left(p - p_{eq}\right)\left[V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{H}} + V_{m}^{\mathrm{Lw}}\right] + RT\sum_{i}^{m} x_i \ln\left(\frac{f_{i,eq}^{\mathrm{G}}}{f_i^{\mathrm{G}}}\right) \tag{1.22}$$

où V_m^{H} et $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Lw}}$ sont les volumes molaires de la phase liquide et de la phase hydrate respectivement, $f_{i,eq}^{G}$ et f_i^{G} sont les fugacités du gaz dans la phase gaz à l'équilibre et durant la cristallisation. Les auteurs mirent par ailleurs en exergue que les forces motrices définies ci-dessus correspondaient, en réalité, à des définitions partielles de la variation d'enthalpie libre molaire du système (soit du potentiel chimique pour un corps pur).

Enfin, l'expression de Christiansen et Sloan (1994) fut corrigée par Kashchiev et Firoozabadi (2002a) pour revenir à une définition plus générale. Kashchiev et Firoozabadi (2002a) exprimèrent la formation d'un hydrate de gaz selon l'équation (1.9) :

$$m \quad + \quad \eta \mathrm{H_2O} \leftrightarrow \quad m \cdot \eta \mathrm{H_2O} \tag{1.23}$$

En termes de potentiel chimique, à l'équilibre thermodynamique, l'expression suivante a été alors déclinée :

$$\mu_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Lw}} + \eta \mu_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{Lw}} = \mu^{\mathrm{H}} \tag{1.24}$$

où $\mu_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Lw}}$, $\mu_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{Lw}}$ désignent les potentiels chimiques de la molécule gazeuse invitée *m* solubilisée et des molécules d'eau dans la phase liquide. μ^{H} représente le potentiel chimique d'une maille élémentaire d'hydrate.

En considérant que le nombre de molécules d'eau contenu dans la phase liquide était nettement supérieure au nombre de molécules de gaz, les auteurs obtinrent l'expression :

$$\Delta\mu = \mu_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ref,Lw}}(p,T) + kT\ln\left(\gamma\left(p,T,x_m\right)x_m\right) + \eta(p,T)\mu_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{Lw}} - \mu^{\mathrm{H}}(p,T) \tag{1.25}$$

Où $\mu_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ref,Lw}}(p,T)$, k, T, $\gamma\left(p,T,x_m\right)$, x_m, $\eta(p,T)$ désignent respectivement le potentiel chimique du gaz solubilisé dans la phase eau liquide à l'état de référence (non spécifié dans l'article), la constante de Boltzmann, la température, l'activité chimique du gaz solubilisé dans la phase liquide, la fraction molaire en soluté dans la phase liquide et le nombre d'hydratation réel (§I.1.6.1). Cette dernière équation est l'expression générale de la force motrice selon Kashchiev et Firoozabadi (2002a). En se plaçant en condition isotherme et en considérant que les phases liquide et hydrate sont incompressibles dans l'intervalle de pression considéré, que le nombre

d'hydratation $\eta(p)$ ne dépend pas de la pression et que le système est à l'équilibre thermodynamique, l'équation (1.25) est simplifiée selon :

$$\Delta\mu = kT\ln\left(\frac{f^{G}(p)}{f_{eq}^{G}(p_{eq})}\right)+\left(p-p_{eq}\right)\left(\eta(p_{eq})V_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{L_W}}(p_{eq})-V_{m}^{\mathrm{H}}(p)\right) \qquad (1.26)$$

On retrouve ainsi l'expression (ici corrigée, en y ajoutant le nombre d'hydratation) de Christiansen et Sloan (1994).

I.4.3. La nucléation

La nucléation se réalise selon plusieurs mécanismes que l'on peut classer en deux groupes. Le premier concerne la nucléation, dite primaire, qui a lieu spontanément. Le deuxième est la nucléation, dite secondaire, qui s'effectue grâce à la participation active de cristaux.

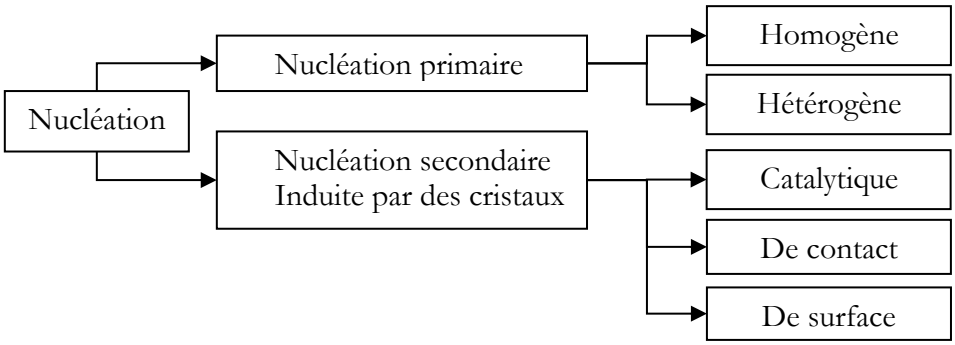


Figure I.19 Les différentes formes de la nucléation

I.4.4. La nucléation primaire

La nucléation primaire conduit à l'apparition des premiers cristaux. Lorsque la solution se trouve à l'état sursaturé en gaz, le potentiel chimique du gaz dissout dans le liquide est supérieur à celui de l'hydrate. Cette différence de potentiels chimiques favorise l'agrégation des molécules d'eau et de gaz pour former un embryon d'hydrate. Deux approches conduisant à la nucléation peuvent alors être considérées. La première considère que les molécules solvatées se condensent brutalement pour former un agrégat stable ou non selon sa taille. La seconde approche considère que la nucléation consiste en une série de condensations : le germe croît au fur et à mesure que des entités se rajoutent et reste invisible pour l'expérimentateur (Herri, 1996). Jusqu'à ce que ce germe atteigne une taille critique, l'embryon reste instable : il se forme et se dissout rapidement et a une durée de vie très courte. C'est selon cette dernière approche que Volmer et Weber (1926) posèrent les bases de leur modèle. La naissance de ces embryons implique à la fois la création d'un volume mais aussi d'une surface, ce qui met en jeu deux enthalpies libres antagonistes. Leur résultante ΔG atteint au fur et à mesure du processus un

maximum ΔG_{cr}, qui correspond à la création d'un germe de taille critique r_{cr} (Figure I.20). Si on suppose que le germe est sphérique et de rayon *r*, l'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi \frac{r^3}{v_m} kT \ln S \tag{1.27}$$

où v_m est le volume moléculaire (m^3) égal au rapport du volume molaire de la phase solide et du nombre d'Avogadro, γ est la tension superficielle ($J.m^{-2}$) existant entre le cristal et la solution, S est le rapport de sursaturation, k est la constante de Boltzmann.

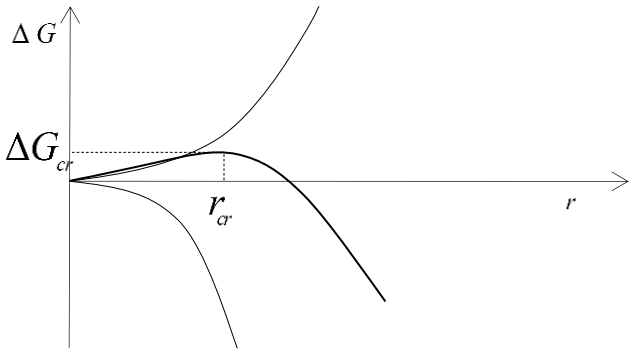


Figure I.20 Enthalpie libre de nucléation homogène en fonction du rayon du germe *r*

Au début du processus, pour $r < r_{cr}$, le terme ΔG_S, proportionnel au carré du rayon de l'embryon, domine de sorte que l'embryon se dissout. Puis, l'agrégation des embryons croissant avec l'augmentation de la sursaturation (ou de la force motrice), le terme ΔG_V, proportionnel au cube du rayon de l'embryon, contrebalance l'effet de ΔG_S jusqu'à atteindre la valeur de ΔG_{cr}. A ce stade, le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($r > r_{cr}$) ou qu'on lui retire ($r < r_{cr}$) une entité car dans les deux cas, il y a diminution de l'enthalpie libre du système. Cette enthalpie se calcule aisément puisqu'elle correspond à l'annulation de la dérivée $d\Delta G/dr = 0$. Il existe ainsi une zone métastable dans laquelle la nucléation n'est pas spontanée (Figure I.21).

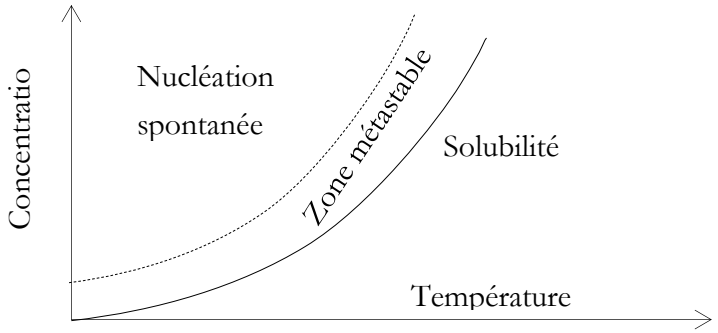


Figure I.21 Illustration de la zone métastable

La nucléation est homogène si les germes se créent librement dans la solution. Elle est hétérogène si les germes apparaissent sur la surface d'une phase solide de nature physique ou

chimique différente de celle du cristal. Dans ce dernier cas, les germes se forment sur les parois ou sur des impuretés qui se trouvent dans la solution. La présence de corps étrangers réduit la barrière énergétique (soit la valeur de ΔG_{cr}). La nucléation hétérogène a lieu alors à un degré de sursaturation plus faible que celle homogène. La zone métastable est donc plus étroite. Un exemple de mécanisme de nucléation hétérogène est présenté sur la Figure I.22.

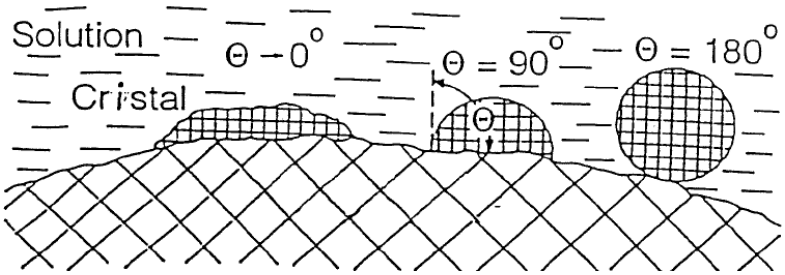


Figure I.22 Schéma du mécanisme de nucléation primaire hétérogène (Plasari, 2009)

Le facteur θ est l'angle de mouillage entre la surface étrangère et le cristal en formation. Le facteur d'activation catalytique φ, compris entre 0 et 1, corrige l'estimation de l'enthalpie libre totale (Plasari, 2009).

$$\Delta G_{\text{hété}} = \varphi \Delta G_{\text{homo}} \tag{1.28}$$

Avec dans le cas d'un cristal de forme sphérique :

$$\varphi = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \tag{1.29}$$

Etant donné qu'il est impossible d'éliminer toute trace d'impuretés, la nucléation primaire hétérogène est le processus le plus couramment observé.

En considérant que la barrière d'énergie libre pour former le germe critique est comparable à une énergie d'activation et en exprimant le flux de germination J selon une série de condensations, Kashchiev et Firoozabadi (2002b), reprenant l'approche de Volmer et Weber (1926), dérivèrent l'expression de J selon :

$$J = A^* \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)\exp\left(\frac{-4c^3\left(V_m^H\right)^2\gamma_{ef}^3}{27kT\left(\Delta\mu\right)^2}\right) \text{ en ([nb] de nucléi. m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} \tag{1.30}$$

où c désigne le facteur de forme des germes, γ_{ef} est la tension interfaciale effective entre l'hydrate et la solution. Sa valeur dans le cas d'une nucléation primaire hétérogène est fonction de l'angle de contact entre la surface et l'hydrate, et donc du facteur φ. Elle dépend du lieu de nucléation considéré. Le facteur A^* dépend quant à lui du mécanisme utilisé par l'unité de matière d'hydrate pour s'accrocher au germe et du type de nucléation (homogène ou hétérogène). En pratique, toutes ces constantes restent difficilement accessibles. Les valeurs de A^* et B eq. (1.31) sont estimées.

$$B = \frac{-4c^3 \left(V_m^H\right)^2 \gamma_{ef}^3}{27k} \tag{1.31}$$

I.4.5. Lieu de la nucléation primaire

Dans le cas d'un système comportant uniquement de l'eau et des impuretés, l'interface gaz-liquide reste le lieu le plus vraisemblable où peut avoir lieu la nucléation primaire initiale. En effet, la sursaturation est maximale ce qui favorise la formation des cristaux. De nombreux auteurs confirmèrent expérimentalement ce lieu de nucléation initial (Sloan et Koh, 2007). L'agitation disperse ensuite les premiers cristaux dans le liquide donnant l'impression d'une nucléation en son cœur. Après cette nucléation primaire, les cristaux continuent à naître aussi bien à l'interface gaz-liquide que dans le cœur du liquide par nucléation secondaire.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion inverse, le lieu de nucléation est à l'interface eau/huile, là où se trouve la sursaturation maximale : l'huile agit comme un agent de transfert de phase et augmente la sursaturation (Sloan et Koh, 2007). Pour une émulsion directe, et si l'huile participe à la formation de l'hydrate en tant que molécule invitée, la nucléation s'effectue de nouveau à l'interface huile/eau (§ I.2.2).

I.4.6. Le temps d'induction

L'intervalle de temps, séparant le moment où la solution est à l'état sursaturé de celui où les premiers germes de taille critique apparaissent, est appelé le temps d'induction ou de latence. Herri (1996) montra que le temps d'induction des hydrates de méthane diminuait à une vitesse d'agitation plus importante en réduisant la largeur de la zone métastable. Skovborg et Rasmussen (1994) confirmèrent ce résultat. Ils l'attribuèrent au fait qu'à vitesse d'agitation plus importante, la cinétique de solubilisation (et par conséquent, l'obtention de la sursaturation) était plus rapide. Plusieurs auteurs, dont Vysniauskas et Bishnoi (1983), montrèrent par ailleurs que si l'eau provenait de la dissociation des hydrates, le temps d'induction était plus court. Les molécules d'eau restent peu après la dissociation organisées sous forme de cavités. Cela réduit le temps de formation de la structure des hydrates. Ce phénomène est appelé « mémoire thermique » de l'eau. Plus l'occupation dans l'espace des molécules d'eau se rapproche de la structure moléculaire des hydrates, plus le temps d'induction est réduit.

I.4.7. La nucléation secondaire

Ils existent différents types de nucléation secondaire (Plasari, 2009).

La nucléation secondaire de surface. Des petits fragments de cristaux sont décollés de la surface du cristal parent et donnent naissance à de nouveaux germes.

La nucléation secondaire vraie ou catalytique. La présence de cristaux de soluté perturbe l'équilibre des embryons présents dans la solution et permet à des agrégats de taille inférieure au rayon critique r_{cr} d'évoluer vers un germe stable. Le mécanisme catalytique est encore mal connu.

La fragmentation ou nucléation secondaire de contact. Des fines particules sont créées par la réduction de la taille de cristaux parents suivant divers mécanismes (attrition, rupture,…).

La nucléation secondaire est un phénomène complexe et peu connu. Dans la pratique, une loi semi-empirique a été établie pour décrire la cinétique de nucléation secondaire (Baillon *et al.*, 2011) :

$$J_2 = k_2 \sigma^b M_j^p N^h \tag{1.32}$$

k_2 est la constante cinétique de nucléation secondaire dépendant de la forme du réacteur et de l'agitateur, M_j est la surface totale des cristaux parents (moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules), σ est la sursaturation relative et N est la puissance spécifique consommée par l'agitation en W.kg^{-1}. Les valeurs des exposants (Baillon *et al.*, 2011) couramment rencontrées sont :

$$0{,}5 < b < 2{,}5 \; ; \; 2 < j < 4 \; ; \; 1 < p < 2 \; ; \; 0 < h < 8$$

I.4.8. La croissance cristalline

Après leur apparition, les cristaux d'hydrates continuent à croître par incorporation de matière à leur surface et cela tant que la sursaturation reste suffisante. La croissance cristalline est alors commandée par la combinaison de deux processus de transfert caractérisés par une cinétique propre (Baillon *et al.*, 2011 ; Hamed, 2006 ; Pic, 2000):

- le transfert de matière de la solution à la surface du cristal,
- l'intégration de l'unité de matière à la surface du cristal.

En cristallisation, on considère généralement que le transfert thermique est très rapide. La cristallisation des hydrates est exothermique et cette chaleur doit ainsi être dissipée loin de la surface réactionnelle, faute de quoi la température augmente jusqu'à atteindre une valeur telle que le solide en formation n'est plus stable. Si le transfert thermique n'est pas assez rapide, il peut alors limiter la vitesse de croissance globale.

La vitesse de diffusion du soluté du bulk à l'interface du film stagnant liquide est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{dn_j}{dt} = k_d S \left(C_j - C_j^i \right) \tag{1.33}$$

Où n_j est le nombre de moles de *j*, S est la surface du cristal, k_d est la constante de transfert ($k_d = D_j / \delta$) où D_j est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide et δ est l'épaisseur du film stagnant. C_j^i est la concentration du soluté *j* à l'interface cristal-solution et C_j est la concentration du soluté dans le bulk.

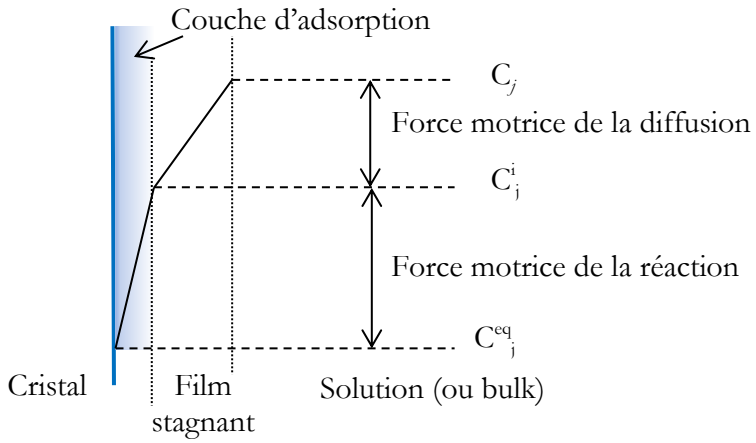


Figure I.23 : Profil de concentration du soluté au voisinage du cristal en croissance (Hamed, 2006)

La réaction d'incorporation du soluté à la surface du cristal est donnée par l'équation :

$$\frac{dn_j}{dt} = k_r S\left(C_j^i - C_j^{eq}\right) \tag{1.34}$$

où k_r est la constante de transfert réactionnelle. C_j^i est la concentration du soluté *j* à l'interface cristal-solution et C_j^{eq} est la concentration du soluté *j* à l'équilibre thermodynamique des phases en présence. En pratique, la concentration C_j^i n'est pas mesurable. Ces équations sont alors combinées pour donner une expression générale de la vitesse globale de croissance selon :

$$\frac{dn_j}{dt} = K^* S\left(C_j - C_j^{eq}\right)^m \tag{1.35}$$

Où *m* est un « pseudo ordre » réactionnel qui dépend du mécanisme limitant la croissance de l'hydrate. La constante de transfert globale K^* est donnée, lorsque m=1, par la relation :

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \tag{1.36}$$

La vitesse globale de croissance cristalline est limitée par la plus faible vitesse des processus. Quand le transfert de matière (par diffusion, convection) est le processus limitant, on dit que la croissance cristalline se déroule en régime « diffusionnel ». On a alors $K^* = k_d$. Par contre, si le processus d'intégration du soluté dans le réseau cristallin est le processus limitant, alors la croissance cristalline se déroule en régime d'intégration ou en régime « chimique ». On a alors $K^* = k_r$. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter les ouvrages de référence de Mersmann, (2001) ou bien de Söhnel et Garside (1992).

I.4.9. Les modèles cinétiques de croissance des hydrates

L'étude des modèles cinétiques de la cristallisation des hydrates a pour but de mieux comprendre la cinétique de cristallisation des hydrates dans une émulsion de type huile dans eau. Dans la littérature, de nombreux modèles cinétiques de cristallisation des hydrates furent développés mais concernent principalement des systèmes constitués d'eau pure et de gaz. Un état de l'art de la cinétique de cristallisation des hydrates de gaz est présenté dans les travaux de Ribeiro et Lage (2008) qui présentent de façon détaillée ces modèles. Dans ce qui suit, seulement les modèles les plus importants, reposant sur des bases théoriques, sont présentées. Un modèle présentant la cristallisation de gouttes d'eau en émulsion est par ailleurs présenté. Aucun modèle innovant n'a été répertorié en ce qui concerne la cristallisation de gouttes d'huile dans l'eau.

I.4.9.1. Le modèle d'Englezos *et al.* (1987)

Englezos *et al.* (1987) développèrent un modèle basé sur les travaux expérimentaux de Vysniauskas et Bishnoi (1983) où la cristallisation des hydrates de méthane et d'éthane a été réalisée dans de l'eau pure. Le modèle fut fondé sur la théorie de la cristallisation et sur le modèle du double film pour le transfert de matière aux interfaces. Il ne tient pas compte de l'agglomération. Englezos *et al.* (1987) décomposèrent la croissance des hydrates en trois étapes distinctes :

(i) Le gaz diffuse depuis le ciel gazeux jusqu'au cœur du liquide,
(ii) le gaz solubilisé dans le bulk diffuse au travers de la couche limite entourant les particules,
(iii) à l'interface du cristal, un processus d'adsorption permet d'incorporer les molécules invitées dans les cavités de l'hydrate.

Dans ce modèle, la force motrice du transfert est égale à la différence de fugacité entre la fugacité du gaz dissous f_b et la fugacité f^{eq} du gaz à l'équilibre H-L_W-V à la même température expérimentale (conditions p_{eq}, T_{ext}). La vitesse de croissance globale d'une particule de surface A_p est exprimée selon la relation :

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_p = K^* A_p \left(f_{j,b} - f_j^{eq}\right) \tag{1.37}$$

La constante globale de croissance K^* comprend les résistances aux transferts de matière des processus (ii) et (iii). Les auteurs considérèrent ainsi qu'il n'y avait pas d'accumulation dans la couche limite de diffusion côté liquide autour du cristal. Ils supposèrent par ailleurs que les particules étaient parfaitement sphériques. La vitesse globale de croissance est ainsi obtenue en intégrant la relation précédente sur l'ensemble de la population de particules obéissant à une fonction de distribution de particules $\varphi(r,t)$ selon :

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right) = 4\pi K^* \left(f_{j,b} - f_j^{eq}\right) M_2(t) \tag{1.38}$$

où $M_2(t) = \int_0^\infty r^2 \varphi(r,t) dr$ est le moment d'ordre 2 représentant la surface totale des particules. Dans cette relation, la fugacité $f_{j,b}$ du gaz dissous dans le bulk devient alors une des variables dont l'expression reste inconnue. Pour l'établir, Englezos *et al.* (1987) utilisèrent la théorie du double film qui permet de caractériser le transfert de matière existant à l'interface gaz-liquide. Ils supposèrent que le système (le film séparant le gaz et le liquide) était à l'état quasi-stationnaire donc qu'il n'y avait pas d'accumulation de gaz dans la couche limite gaz/liquide. De plus, les auteurs considérèrent que la résistance au transfert de matière côté gaz était négligeable. Enfin, ils utilisèrent la loi de Henry pour relier la fugacité à la concentration du gaz et considérèrent que la concentration molaire totale de l'eau restait constante malgré la solubilisation du gaz et la formation de cristaux (C_{w0}). Le profil de la fugacité du gaz dissous dans l'interface gaz-liquide d'épaisseur δ a alors été dérivé et suit l'équation suivante :

$$f(y) = f^{eq} + \left(\frac{1}{\sinh H_a}\right)\left[\left(f^G - f^{eq}\right)\sinh\left(H_a\left(1-\frac{y}{\delta}\right)\right) + \left(f_b - f^{eq}\right)\sinh\left(H_a\frac{y}{\delta}\right)\right] \tag{1.39}$$

où $y = [0\,;\delta]$ est la distance dans le film d'épaisseur δ, f_j^G et $f_{j,b}$ sont les fugacités du gaz dans le ciel gazeux et dans le bulk respectivement. H_a est le nombre de Hatta qui compare les vitesses de diffusion du gaz au travers du film gaz-liquide (solubilisation) et la vitesse de croissance des cristaux (eq (1.40)) :

$$H_a = \delta\sqrt{\frac{4\pi K^* M_2 k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}}{D_j C_{\mathrm{w0}}}} \tag{1.40}$$

où $k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}$ et D_j sont la constante de Henry du gaz dans l'eau et le coefficient de diffusion du gaz dans l'eau. La relation suivante établit l'expression de la vitesse de consommation du gaz à l'interface gaz-liquide (y=0) selon :

$$r = -\frac{D_j C_{w0}}{k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}} a\left(\frac{df_j}{dy}\right)_{y=0} \tag{1.41}$$

où a est la surface de l'interface gaz-liquide du réacteur par unité de volume de liquide. En dérivant l'équation (1.39) en y=0, l'expression suivante a été déduite :

$$r = \frac{D_j C_{w0}}{k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}}\frac{aH_a}{\delta}\left(\frac{\left(f_j^G - f_j^{eq}\right)\cosh\left(H_a\right) - \left(f_{j,b} - f_j^{eq}\right)}{\sinh\left(H_a\right)}\right) \tag{1.42}$$

Pour calculer la fugacité du gaz dans le bulk $f_{j,b}$, les auteurs effectuèrent un bilan de matière dans le bulk et se placèrent à l'état quasi-stationnaire.

$$\frac{df_{j,b}}{dt} = \frac{D_j a H_a}{\delta \sinh(H_a)}\left[\left(f_j^G - f_j^{eq}\right) - \left(f_{j,b} - f_j^{eq}\right)\cosh(H_a)\right] - \frac{4\pi K^* M_2 k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}\left(f_{j,b} - f_j^{eq}\right)}{C_{w0}} \quad (1.43)$$

L'hypothèse suivante fut ensuite établie : la nucléation des germes est instantanée, homogène et est suffisamment rapide pour éliminer la sursaturation en gaz existant dans le liquide. Au début de la croissance, les auteurs établirent que : $f_{j,b} = f_j^{eq}$. Cette égalité constitue alors la condition initiale de l'équation (1.43).

A ce niveau, Englezos *et al.* (1987) ajoutèrent deux nouvelles hypothèses à leur modèle. Ils supposèrent que la vitesse de croissance des cristaux (*G*) était constante et indépendante de la taille des cristaux et l'exprimèrent comme la moyenne des vitesses prises dans les différentes tranches de volume du réacteur (dans le film d'epaisseur δ et dans la hauteur de liquide H) :

$$G = \frac{1}{H}\left[\int_0^{\delta}\left(\frac{dr}{dt}\right)_y dy + (H-\delta)\left(\frac{dr}{dt}\right)_b\right] \quad (1.44)$$

où *H* est la hauteur totale de liquide dans le réacteur. Puis, la vitesse linéaire de croissance des cristaux fut définie selon :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{M^{\mathrm{H}} K^*\left(f_{b,j} - f_j^{eq}\right)}{\rho^{\mathrm{H}}} \quad (1.45)$$

où M^{H} et ρ^{H} sont la masse molaire et la masse volumique de l'hydrate, respectivement. L'expression de la vitesse linéaire de croissance des cristaux devient alors :

$$G = \frac{K^* M^{\mathrm{H}}}{\rho^{\mathrm{H}} H}\left[\frac{\delta\left(f_j^G + f_{j,b} - 2f_j^{eq}\right)\left(\cosh H_a - 1\right)}{H_a \sinh H_a} + (H-\delta)\left(f_{j,b} - f_j^{eq}\right)\right] \quad (1.46)$$

Pour estimer les moments, les auteurs rajoutèrent un bilan de population au modèle. Ainsi, une autre hypothèse fut ajoutée et reposa sur l'idée que l'apparition de nouvelles particules dans le système, après la nucléation initiale, ne pouvait venir que de la nucléation secondaire (Θ). Cette nucléation secondaire était par ailleurs prise comme proportionnelle au moment d'ordre 2 de la distribution de particules.

$$\Theta = \alpha_2 M_2 \quad (1.47)$$

Le bilan de population repose ainsi sur trois équations différentielles :

$$\frac{dM_0}{dt} = \alpha_2 M_2 \ avec\ M_0(0) = M_0^0 \quad (1.48)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = G M_0 \ avec\ M_1(0) = r_{cr} M_0^0 \quad (1.49)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = 2G M_1 \ avec\ M_2(0) = M_2^0 \quad (1.50)$$

avec M_0, le moment d'ordre 0 (nombre total de particules par unité de volume), α_2, la constante de nucléation secondaire et M_1, le moment d'ordre 1 (rayon total des particules).

Ils restaient ensuite aux auteurs à estimer les paramètres M_0^0, r_{cr}, M_2^0, δ, D et H pour compléter leur modèle. Sachant que la nucléation était supposée primaire homogène, instantanée et qu'elle consommait tout le gaz dissous pour former les nucléis, il venait :

$$r_{cr} = 2\gamma_{i,w}\left(\frac{RT}{V_m^{\mathrm{H}}}\right)^{-1}\left[\ln\left(\frac{f_b}{f_{eq}}\right)+\frac{n_w V_m^{\mathrm{Lw}}\left(p-p_{eq}\right)}{RT}\right]^{-1} \text{ et } M_0^0 = \frac{3M^{\mathrm{H}}\left(n_{\mathrm{gaz,ntb}}^{\mathrm{Lw}} - n_{\mathrm{eq}}^{\mathrm{Lw}}\right)}{4\pi V^{\mathrm{Lw}}\rho^{\mathrm{H}} r_C^3} \quad (1.51)\text{-}(1.52)$$

Dans l'équation (1.51), r_{cr} est le rayon des nucléus, $\gamma_{i,w}$ est la tension superficielle à l'interface eau-hydrate (prise égale à celle de l'interface glace/eau), V_m^{H} et V_m^{Lw} sont les volumes molaires de l'hydrate et de l'eau respectivement et $f_{j,b}$ est la fugacité du gaz dissous juste avant la nucléation. Dans l'équation (1.52), $n_{\mathrm{gaz,ntb}}^{\mathrm{Lw}}$ est le nombre de moles de gaz dissous et présent dans le bulk juste avant la nucléation (déterminée expérimentalement). A partir d'expériences de solubilité, les auteurs estimèrent la constante de Henry H du gaz dans l'eau. L'épaisseur du film interfacial gaz-liquide δ a été calculée à partir de l'équation :

$$\delta = \frac{D}{k_{L_w} a} \quad (1.53)$$

L'aire interfaciale par unité de volume a et la constante de transfert $k_{L_w} a$ ont été déterminées expérimentalement. Le coefficient de diffusion du gaz dans l'eau D a été calculé à l'aide de la corrélation de Wilke et Chang (1955). Les seules inconnues du modèle devinrent K^* et α_2. Les auteurs n'arrivèrent pas à calculer simultanément leurs valeurs par la méthode des moindres carrés. Ils posèrent alors $\alpha_2 = 10^{-3}$ ce qui revenait à supposer que la nucléation secondaire était très faible.

Le modèle d' Englezos *et al.* (1987) fut pendant plus de 10 ans le modèle le plus complet de la croissance des hydrates de gaz. Il donne une représentation correcte de la cinétique de croissance des hydrates purs pour des sursaturations faibles et sur un temps de cristallisation court. En supposant dans leur modèle que les processus (ii) et (iii) étaient les étapes limitantes de la cristallisation, les auteurs purent calculer la constante K^*. A forte vitesse d'agitation (N > 400 rpm), la valeur de K^* reste pratiquement constante : l'étape d'intégration limite ainsi la croissance des cristaux. A faible vitesse d'agitation (<400 rpm), K^* décroit brutalement : selon les auteurs, la diffusion du gaz jusqu'à la couche d'hydrate devient ici l'étape limitante car celle-ci est fonction de l'hydrodynamique du système.

- *Critiques et conclusions*

Skovborg et Rasmussen (1994) mirent en évidence plusieurs faiblesses de ce modèle. Le modèle prédit une augmentation de la vitesse de croissance des cristaux au cours du temps alors qu'expérimentalement, le contraire est unanimement observé. Le modèle est très sensible à la

valeur de $n_{\text{gaz,ntb}}^{\text{L}_\text{w}}$. Dès lors que le temps de cristallisation dépasse l'intervalle de temps pour régresser K^* (200 min), le modèle dévie systématiquement. Puisque toutes les particules ont la même taille initiale r_0, évoluent à la même vitesse G et que la nucléation secondaire est faible, un bilan de population est alors inutile. Le moment d'ordre 2 devient alors une variable d'entrée.

I.4.9.2. Le modèle de Skovborg et Rasmussen (1994)

Reprenant les travaux d'Englezos *et al.* (1987), Skovborg et Rasmussen (1994) proposèrent un modèle simplifié en excluant le bilan de population. Ce modèle repose sur le principe que seule la résistance au transfert due à la diffusion du gaz dans le bulk à l'interface gaz-liquide est responsable de la limitation de la vitesse de croissance des hydrates. En effet, les auteurs constatèrent que dans la modélisation d'Englezos *et al.* (1987), la vitesse de croissance des cristaux était constante et croissante avec le temps. Or, expérimentalement, celle-ci est tout d'abord constante puis décroissante. Selon Skovborg et Rasmussen (1994), la vitesse expérimentale diminue du fait de l'accumulation des hydrates à l'interface gaz-liquide (et donc de la diminution du transfert gaz-liquide). La vitesse de consommation du gaz selon leur modélisation est ainsi donnée selon l'équation (1.54) :

$$r = \frac{dn}{dt} = k_{\text{L}_\text{w}} a C_{w0} \left(x_{\text{int}} - x_{b,eq} \right) \tag{1.54}$$

où x_{int} et $x_{b,eq}$ sont respectivement la fraction molaire du gaz à l'interface gaz-liquide et la fraction molaire du gaz dans le bulk en équilibre avec la phase hydrate. Ce modèle suppose ainsi, qu'au moment de la nucléation, la sursaturation en gaz dissous est immédiatement consommée par la phase hydrate et que la fraction molaire en gaz dissous dans le bulk chute à la valeur à l'équilibre. Le modèle est facilement extensible au mélange de gaz en supposant que le transport d'un gaz est indépendant de la présence des autres gaz.

$$r = \sum_j^{N_C} \left(\frac{dn_j}{dt} \right) = C_{w0} \sum_j^{N_C} k_{j,\text{L}_\text{w}} a \left(x_{\text{int},i} - x_{i,b,eq} \right) \tag{1.55}$$

Conclusions et critiques :

A partir de leur modèle, Skovborg et Rasmussen (1994) ont été capable de modéliser les conditions expérimentales exploitées par Englezos *et al.* (1987) dans les premiers temps de la cristallisation. Leur modélisation ne permet pas par contre de réprésenter la diminution de la vitesse de consommation du gaz. Pour les données expérimentales de Vysniauskas et Bishnoi (1983), la déviation moyenne du modèle est de 22 % pour le méthane et de 14 % pour l'éthane. Par contre, un problème d'incohérence existe dans ce modèle. En effet, la valeur de l'aire d'échange interfaciale ne dépend que des conditions hydrodynamiques du système et doit rester constante lorsque le gaz est changé. Les auteurs trouvèrent deux valeurs différentes pour le méthane et l'éthane. Le modèle est par ailleurs très sensible à la détermination de la force motrice $x_{\text{int}} - x_{b,eq}$: une erreur de 5 % dans le calcul de x_{int} ou de $x_{b,eq}$ peut conduire à une

déviation de l'ordre de 14 % ou de 20 % de la force motrice. Plus la force motrice est faible, plus la déviation devient importante.

I.4.9.3. Le modèle de Herri - Pic - Gruy - Cournil (1999)

Au contraire de Skovborg et Rasmussen (1994), Herri *et al.* (1999), bien qu'ils reconnaissent que l'interface gaz liquide joue un rôle prépondérant dans le processus de croissance, pensèrent qu'il était fondamental que le modèle soit fondé sur la théorie de la cristallisation et comprenne alors nécessairement un bilan de population. En effet, de nouveaux moyens techniques, permettant de mesurer la distribution en taille des particules *in situ*, virent le jour depuis la modélisation de Englezos *et al.* (1987). Ils étudièrent ainsi la cinétique de formation de cristaux d'hydrates de méthane à pression constante dans un réacteur agité et en effectuant des mesures *in situ* de la distribution en taille des cristaux par turbidimétrie. Leurs mesures expérimentales montrèrent que le diamètre moyen et la concentration totale des particules dans le réacteur dépendaient fortement de la vitesse d'agitation adoptée.

Les auteurs considérèrent l'existence de deux régions distinctes dans leur réacteur :

- une région interfaciale, d'épaisseur δ très faible, où seule la nucléation primaire a lieu en raison de la sursaturation élevée,
- le bulk, où la croissance des cristaux a lieu, mais où la nucléation primaire est également possible selon la valeur de la sursaturation.

Le modèle de Herri *et al.* (1999) tient compte de l'absorption du gaz, des nucléations primaire et secondaire, de la croissance et de l'agglomération des cristaux. Il utilise par ailleurs la théorie du double film.

Le bilan de matière du gaz dans le bulk permet d'exprimer par une équation différentielle l'évolution de la concentration en gaz dissous dans le bulk $C_{j,b}$.

$$\frac{dC_{j,b}}{dt} = k_{L_w} a\left(C_{j,\text{int}} - C_{j,b}\right) - \frac{4\pi G M_2}{V_m^H\left(1-\alpha^{\text{H}}\right)} \tag{1.56}$$

Le premier terme de l'équation à droite représente la vitesse d'absorption du gaz à l'interface gaz-liquide : la résistance au transfert côté gaz est négligée. Le second terme de l'équation à droite est la vitesse de consommation du gaz par la formation d'hydrates. Les définitions des symboles restent identiques à celles d'Englezos *et al.* (1987). α^{H} est la fraction volumique d'hydrate se trouvant dans la région interfaciale : ce terme a été rajouté par Ribeiro et Lage, (2008) mais a été négligé dans le modèle original de Herri *et al.* (1999). En pratique, $\alpha^{\text{H}} << 1$.

A l'instar de Skovborg et Rasmussen (1994), les auteurs supposèrent que l'étape limitante du processus était la diffusion du gaz solubilisé depuis le bulk jusqu'à la surface du cristal. La vitesse de croissance obéit alors à l'équation :

$$G = k_b \left(C_{j,b} - C_{j,eq} \right) V_m^H \tag{1.57}$$

où k_b (en $cm^4.mol.s^{-1}$) a été calculée à l'aide de la corrélation d'Armenante et Kirwan (1989) et a été rendue indépendante de la configuration géométrique du réacteur selon l'expression :

$$k_b = 1,2 + 0,06 N^{0,52} \tag{1.58}$$

où N est la vitesse d'agitation (s^{-1}).

En ajoutant un bilan de population, défini selon l'équation (1.59), les auteurs supposèrent d'une part que la vitesse de croissance de cristaux (G) était constante et indépendante de la taille des cristaux, et d'autre part, que la nucléation secondaire était inhérente au processus de cristallisation.

$$\frac{d\varphi(r,t)}{dt} + G \frac{d\varphi(r,t)}{dr} = E(r) - Q(r) \tag{1.59}$$

où $E(r)$ et $Q(r)$ sont les contributions respectives aux naissances et aux décès des cristaux dans l'intervalle de taille considéré. Le terme $E(r)$ contient les contributions des nucléations primaire B_I et secondaire B_{II} et de l'agglomération A. Le terme $Q(r)$ est essentiellement dû à l'agglomération. Le bilan de population a été résolu selon la méthode des moments.

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I + B_{II} + A_0 \tag{1.60}$$

$$\frac{dM_k}{dt} = jGM_{k-1} + A_k \; ; 0 < k < 6 \tag{1.61}$$

$$\frac{dM_k}{dt} = r^i \, M_5 ; k > 5 \quad (i = k - 5) \tag{1.62}$$

La vitesse de nucléation comprend les vitesses de nucléation dans le bulk $B_{I,b}$ et à l'interface gaz-liquide $B_{I,f}$ soit :

$$B_I = B_{I,b} + B_{I,f} = k_1 \exp\left(\frac{-B}{\left(\ln \beta_b \right)^2} \right) + k_1 a \int_0^{\delta} \exp\left(\frac{-B}{\left(\ln \beta_h \right)^2} \right) dz \tag{1.63}$$

Dans l'interface gaz-liquide, il existe un gradient de sursaturation β_h contrairement au bulk. k_1 et B sont des constantes de nucléation.

La vitesse de nucléation secondaire comprend les nucléations catalytique et de contact.

$$B_{II} = B_{II,cat} + B_{II,cont} = k_2 M_2 \left(C - C_{eq} \right)^m + k_3 M_2 \tag{1.64}$$

où k_2 et k_3 sont des constantes de nucléation.

Enfin, les expressions des vitesses d'agglomération sont :

$$A_0 = -\frac{K}{2} M_0^2 \tag{1.65}$$

$$\text{où : } A_g = \frac{1}{2}\int_0^v K(v-v',v')\, f'(v-v')\, f'(v')dv' - f(v) \qquad (1.66)$$

Ces dernières expressions (de (1.63) à (1.66)) sont explicitées de façon détaillée dans la thèse de Pic (2000).

- *Conclusions et critiques :*

Le modèle de Herri *et al.* (1999), constitua une réelle avancée dans l'étude de la cristallisation des hydrates. D'après Ribeiro et Lage (2008), il s'avère être le plus complet parmi tous les modèles de la littérature : toutes les étapes de la cristallisation y sont considérées (la nucléation et la croissance). Le bilan de population est par ailleurs plus réaliste car il s'appuie sur des données expérimentales dont la taille et le nombre de particules. Les auteurs n'ont pas par contre donné une représentation quantitative directe en comparant les données expérimentales à celles modélisées. Par contre, ils se sont attachés à montrer, au travers de leur modèle, l'effet de la vitesse d'agitation sur la taille et le nombre de cristaux. L'augmentation du diamètre initial du cristal et la réduction du nombre de particules avec la vitesse d'agitation ont été de plus directement corrélées.

I.4.9.4. Le modèle de Dalmazonne *et al.* (2009)

De nombreux modèles de cristallisation où la formation des hydrates de gaz est réalisée dans une émulsion eau dans huile reposent sur l'existence d'une cristallisation par cœur rétrécissant. Chaque goutte d'eau est considérée comme un réacteur indépendant. L'hydrate croît radialement à l'intérieur des gouttes d'eau de manière à former une croûte autour de la goutte.

Dalmazzone *et al.* (2009) étudièrent la cinétique de cristallisation des hydrates de méthane en émulsion eau dans l'huile. A l'aide de la théorie de la cristallisation, ils exprimèrent la vitesse de formation des hydrates dans chaque goutte d'eau et l'étendirent à l'émulsion globale. Ils supposèrent les points suivants :

- la concentration du méthane dans la phase huile est constante,
- la concentration du méthane dans les gouttelettes d'eau est supérieure à la concentration d'équilibre,
- la vitesse de croissance linéaire est constante dans le temps,
- la formation d'hydrates dans la goutte d'eau suit une mono-nucléation : un seul germe se forme par goutte puis celle-ci se retrouve très rapidement couverte de cristaux.

Deux cas furent étudiés :

- <u>la réaction est limitante</u> ; le transfert du gaz vers la goutte d'eau est suffisamment rapide pour compenser la consommation du gaz par la formation de l'hydrate ; cela implique que les sursaturations du gaz dans l'huile et dans l'eau restent constantes,

- le transfert est limitant ; le méthane n'est pas suffisamment rapidement remplacé dans la goutte d'eau pour que la concentration du méthane dans l'eau reste constante.

Dans le cas d'une réaction limitante, Dalmazzone *et al.* (2009) exprimèrent la vitesse molaire de consommation de l'eau selon la relation suivante :

$$\frac{dn_{\mathrm{w}}}{dt} = -\eta \frac{dn_{\mathrm{H}}}{dt} = -\eta r_{\mathrm{H}} \tag{1.67}$$

où η est le nombre d'hydratation de l'hydrate de méthane. La vitesse de cristallisation de l'hydrate fut exprimée selon la relation :

$$r_{\mathrm{H}} = \frac{1}{V_m^{\mathrm{H}}} \frac{dV_c}{dt} = \frac{1}{V_m^{\mathrm{H}}} G A_{\mathrm{c}} \tag{1.68}$$

où G est la vitesse linéaire de croissance du cristal selon l'expression de Pic (2000) et A_{c} est la surface du cristal.

$$G = k_g \left(\frac{C}{C_{eq}} - 1 \right)^p \; avec \; p = 1 \tag{1.69}$$

k_g est la constante de transfert et est ajustable par le modèle et les résultats expérimentaux. En considérant que la gouttelette d'eau est sphérique et en assumant que le volume de l'hydrate V^{H} reste une sphère, l'expression suivante a été obtenue :

$$A^{\mathrm{H}} = 4\pi \left[\frac{3}{4\pi} V^{\mathrm{H}} \right]^{\frac{2}{3}} \tag{1.70}$$

En effectuant le bilan de matière dans l'eau entre l'instant 0 où la nucléation apparaît et l'instant *t*, les auteurs déduisirent la relation :

$$V^{\mathrm{H}} = \frac{n_{\mathrm{w},0} - n_{\mathrm{w}}(t)}{\eta} V_m^{\mathrm{H}} \tag{1.71}$$

Enfin, en combinant les équations (1.67) à (1.71), l'expression suivante a été déterminée :

$$\frac{dn_{\mathrm{w}}}{dt} = -\eta \frac{1}{V_m^{\mathrm{H}}} 4\pi k_g \left(\frac{C}{C_{eq}} - 1 \right) \left[\frac{3}{4\pi} \frac{n_{\mathrm{w},0} - n_{\mathrm{w}}(t)}{\eta} V_m^{\mathrm{H}} \right]^{\frac{2}{3}} \tag{1.72}$$

Dans le cas d'un transfert limitant, Dalmazzone *et al.* (2009) exprimèrent le bilan de matière du méthane selon la relation :

$$\left(\frac{4}{3}\pi R^3 - V^{\mathrm{H}} \right) \frac{dC}{dt} = k_{o-w} 4\pi R^2 \left(C_i - C \right) - r_{\mathrm{H}} \tag{1.73}$$

Où k_{o-w}, R, C_i et C sont respectivement la constante de transfert du gaz à l'interface huile-eau, le rayon de la goutte, la concentration du gaz à l'interface huile/eau (constante) et la

concentration du gaz dans la goutte. La méthode Runge Kutta a été utilisée pour résoudre ces équations. Dalmazzone *et al.* (2009) étendirent ce modèle à une émulsion globale. Ils considérèrent que chaque goutte est un réacteur indépendant où s'effectue la cristallisation et où la nucléation s'opére à différents temps dans chaque micro réacteur. Une distribution normale de la taille des gouttelettes a été choisie. Une distribution des temps d'induction a été par ailleurs adoptée. Le modèle représente bien les données expérimentales.

Chapitre
II. Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les composés chimiques, les appareillages et les méthodes expérimentales sur lesquels le travail expérimental s'est appuyé. Il est divisé en quatre parties.

Dans la première partie, une présentation des composés physico-chimiques est réalisée : leur pureté, leur emploi et quelques propriétés physiques y sont détaillées.

La seconde partie se porte sur la description du dispositif expérimental principal où les essais expérimentaux ont été réalisés. C'est sur ce dispositif qu'ont été effectuées les mesures thermodynamiques et cinétiques.

Dans la troisième partie, les appareillages complémentaires sont présentés : les méthodes d'analyses et de caractérisation des différentes phases présentes dans le système d'étude sont introduites.

Enfin, dans la dernière partie, les protocoles expérimentaux sont exposés de façon détaillée.

II.1. Présentation des composés chimiques

Les expériences ont été réalisées en présence d'eau distillée. L'eau purifiée est obtenu à partir d'un système de purification « MilliROs3 » de la gamme Millipore® de la société Merck AG. Ce système est équipé d'une cartouche "Milli-Q®-AdvantageA10" qui permet d'abaisser la conductivité de l'eau à $\sigma = 0{,}055$ µS cm^{-1} et le taux de carbone organique total à moins de 5 ppb.

Le cyclopentane est fourni par Sigma Aldrich (Tableau II.2). Des données sur le cyclopentane sont présentées dans le tableau suivant (Sigma Aldrich, 2013).

Tableau II.1 Données sur le cyclopentane

ρ / g.dm^{-3}	M/ g.mol^{-1}	$T_{éb}$ à Patm /K	p° /hPa	Solubilité dans l'eau
751 (à 298,15 K)	70,13	323,15	366,6 (à 293,15 K)	quasi nulle

ρ : Masse volumique, M : masse molaire, $T_{éb}$: Température d'ébullition, p° : pression de saturation

Les gaz (CO_2, N_2, He) sont fournis sous forme de bouteilles B50 de 20 m^3, de 9,4 m^3 et de 9 m^3, respectivement. Les pressions initiales des bouteilles sont respectivement à 288,15 K de 4,95 MPa pour le dioxyde de carbone et de 20 MPa pour l'azote et l'hélium. L'hélium est utilisé en tant que gaz vecteur pour la chromatographie en phase gazeuse tandis que le dioxyde de carbone et l'azote sont utilisés pour former les clathrates hydrates (Tableau II.2).

L'IPE 202 fait l'objet d'un brevet IFPEN et est fourni par l'IFPEN (Tableau II.2). Il s'agit d'un tensioactif qui possède une fonction antiagglomérante et limite l'agglomération des particules d'hydrates dans un milieu émulsionné. Il est plus adapté pour réaliser des émulsions inverses, de type eau dans l'huile, bien que son HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance, voir § I.3.5) soit inconnu (Fidel-Dufour, 2004 ; Le Ba, 2009). Sa composition est également inconnue.

Le Tween80® est un tensioactif non ionique qui réalise des émulsions directes (de type huile dans eau). Il est miscible à l'eau à hauteur de 0,1 mL/mL d'eau à 20 °C et sa CMC (Concentration Micellaire Critique) dans l'eau se situe entre 13 et 15 mg.L à 20 °C (donnée Sigma Aldrich, 2012). Son HLB est défini à 15 (Sigma Aldrich, 2012). Pour rappel, pour réaliser une émulsion directe, la valeur de l'HLB doit se situer entre 8 et 18 (§I.3.5).

Le nitrate de lithium est utilisé comme traceur chimique. Il provient d'une solution standard de nitrate de lithium dont les caractéristiques sont données dans le Tableau II.2 suivant.

Les fournisseurs et les puretés des différents composés chimiques sont présentés dans le Tableau II.2. Les puretés des gaz et du cyclopentane sont exprimées en fraction molaire.

Tableau II.2 Puretés et fournisseurs des composés chimiques

	Composé	Pureté ou composition	Fournisseur
Gaz étudiés	Dioxyde de carbone (CO_2)	$C_nH_n(n>2) < 5.10^{-6}$ $O_2 < 10.10^{-6}$ $CO < 2.10^{-6}$ $H_2 < 1.10^{-6}$ $H_2O < 7.10^{-6}$ $N_2 < 25.10^{-6}$	Air Liquide
	Azote (N_2)	$C_nH_n < 0{,}5.10^{-6}$ $O_2 < 2.10^{-6}$ H_2O (mesuré à 5 bar) $< 3.10^{-6}$	Air Liquide
Gaz vecteur	Hélium (He)	$C_nH_n < 0{,}5.10^{-6}$ $O_2 < 2.10^{-6}$ H_2O (10 bar) $< 3.10^{-6}$	Air Liquide
Liquide	Cyclopentane (C_5H_{10})	>0,95	Sigma Aldrich
Tensioactif	IPE 202	Inconnue	IFPEN
	Tween80®	Inconnue	Sigma Aldrich
Traceur	Nitrate de lithium	(1001 ± 5) mg/l (Li^+), $LiNO_3$ dans 0,5 mol/l de solution aqueuse de HNO_3	Merck

D'après les données du Tableau II.1, le cyclopentane est un liquide très volatil, plus léger que l'eau et insoluble dans l'eau. Pour maximiser l'aire d'échange interfaciale entre l'eau et le CP, il est nécessaire de disperser l'eau ou le CP sous forme de gouttelettes dans une phase continue (de CP ou d'eau). La différence entre les masses volumiques de l'eau (999,72, à 4°C et à pression atmosphérique (Perry and Green, 2007)) et du CP est très importante : cela indique que la stabilité de l'émulsion sera difficile à obtenir. Deux types d'émulsion peuvent être réalisés : une émulsion inverse (eau dans du CP) et une émulsion directe (CP dans l'eau). Les travaux expérimentaux se sont portés sur l'étude d'une émulsion directe pour de nombreuses raisons. Le système {CP + eau} est envisagé pour effectuer le captage du CO_2 par formation d'hydrates mixtes de CP + Gaz. Ce procédé de séparation ne peut être envisagé en utilisant massivement un solvant très volatil car un procédé serait nécessaire pour récupérer le CP dans les fumées. Par ailleurs, économiquement, l'eau coûte bien moins chère et peut donc être utilisée en grande quantité. Enfin, quelques raisons pratiques ont aussi poussés vers l'utilisation d'une émulsion directe. La première raison concernait l'étude thermodynamique présentée dans le chapitre III. Cette étude nécessitait, pour calculer la quantité d'eau consommée lors de la cristallisation, d'utiliser un traceur chimique, soluble uniquement dans l'eau. Or, en présence d'une émulsion inverse, l'échantillonnage de gouttelettes d'eau aurait été en pratique difficile et aurait réclamé un volume important d'échantillon. Le second motif se rapportait à la quantité de CP impliquée dans chaque expérience : celle-ci est beaucoup moins importante en émulsion directe. Enfin, en dernier point, en présence d'une émulsion directe, la volatilité du CP est de moindre importance et sa manipulation expérimentale devient alors plus aisée (Nakajima *et al.*, 2008).

Pour estimer quelle fraction massique en CP doit être utilisée pour effectuer les essais expérimentaux, la Figure II.1 a été dessinée. Ce diagramme représente l'évolution de la fraction massique d'hydrates de CP en fonction de la fraction massique en CP, pour différents taux de conversion. Pour tracer ce diagramme, seul le CP a été considéré en tant que molécule invitée dans l'hydrate. Le CP est piégé uniquement dans les larges cavités de la structure sII et un taux d'occupation total de ces cavités a été fixé (§ I.2.2.1).

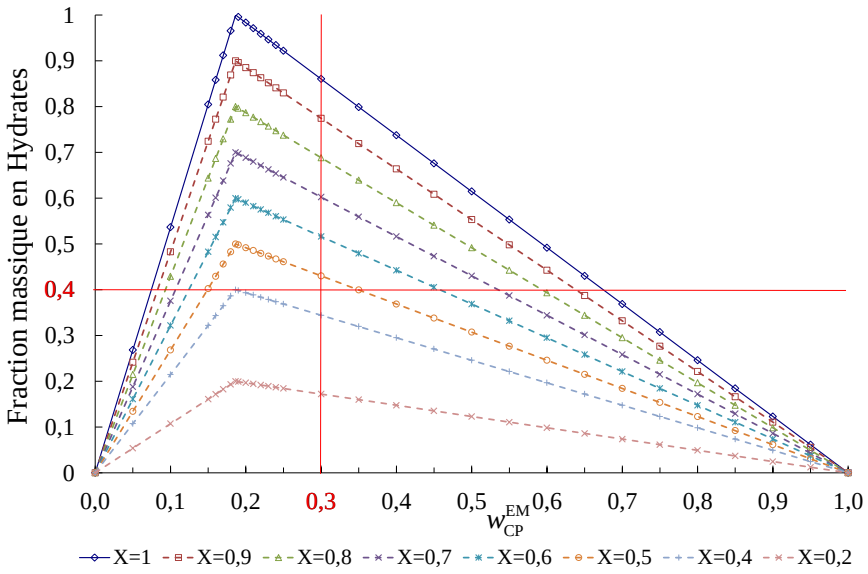


Figure II.1 Evolution de la fraction massique en hydrates en fonction de la fraction massique en CP w_{CP}^{EM} de l'émulsion à différents taux de conversion X du CP

Le taux de conversion X est le nombre de moles de CP consommé pour former des hydrates sur le nombre de moles de CP initial. Dans la Figure II.1, l'émulsion est directe (gouttes de CP dans l'eau) lorsque la fraction massique en CP est inférieure à 30 %. L'émulsion est inverse (gouttes d'eau dans le CP) lorsque la fraction massique en CP dépasse 30 %. Cette valeur est vérifiée expérimentalement. En présence d'hydrates, pour que la suspension reste homogène au sein du réacteur, la quantité d'hydrates formée ne doit pas être trop importante ; autrement, des blocs d'hydrates se forment par agglomération et par conséquent, les transferts massiques et thermiques sont réduits. Au-delà d'une fraction massique en hydrates de 40 % (Douzet, 2011), des blocs se forment. Dans cette étude, la conversion en CP n'est jamais totale et avoisine les 90 %. La fraction massique en hydrates maximale dans le réacteur (fixée à 40 %) est donc très rapidement atteinte (Figure II.1). Un taux en CP entre 5 et 13 % massique a donc été testé.

II.2. Description de l'installation

La Figure II.2 est une représentation schématique du dispositif expérimental principal. L'installation est adaptée à l'étude des conditions d'équilibres thermodynamiques des hydrates et à l'étude de leur cinétique de formation. Les paragraphes suivants exposent en détail les éléments du montage expérimental qui sont numérotés de 1 à 14.

1 Réacteur
2 Hublot
3 Sonde FBRM®
4 Bain thermostaté
5 Sonde *T* PT100
6 Sonde *p*
7 Affichage *p*, *T*
8 Agitation
9 Pompe liquide
10 Échantillonnage
11 Gaz
12 Vanne Rolsi
13 Gaz vecteur
14 Chromatographie Phase gazeuse

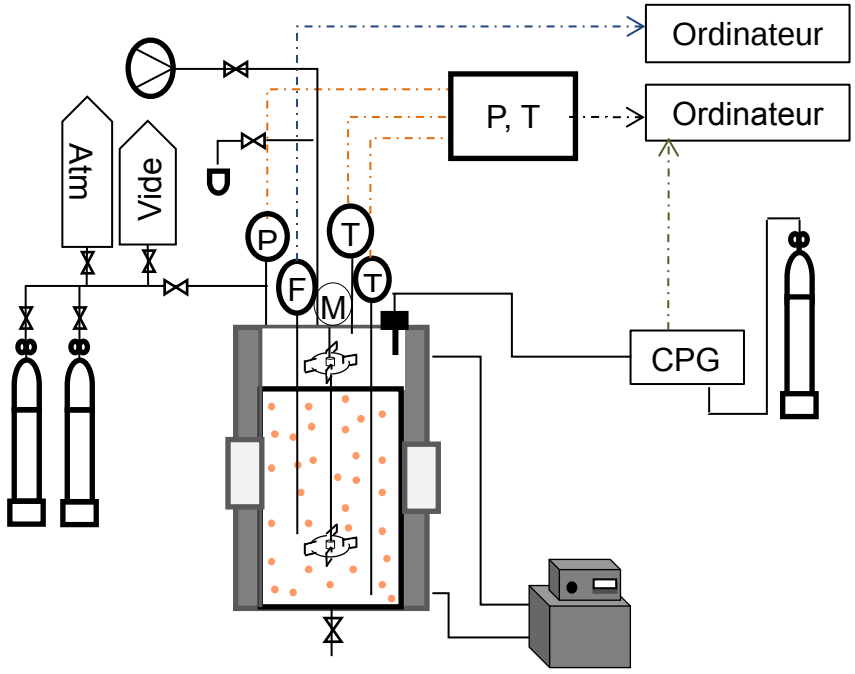


Figure II.2 Schéma simplifié du dispositif expérimental principal

Le dispositif expérimental principal comprend un réacteur Autoclave (1) en acier 316 L équipé de deux hublots (2) en polycarbonate (12 x 2 cm) qui permettent de visualiser l'apparition des cristaux, leur formation, leur dissociation ou bien leur flottaison. Selon les données du constructeur, la pression d'épreuve hydraulique du réacteur est de 26,8 MPa à 293,15 K. Mais en présence d'hublots, la pression maximale d'utilisation est de 13 MPa à 373,15 K. Un disque de rupture permet de protéger l'installation et se rompt à 13,4 MPa et 293,15 K. L'étanchéité est assurée par un joint torique Viton® qui se déforme sous l'action de deux contraintes : le serrage initial et la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Pour les besoins de notre étude, une cuve cylindrique en Pyrex est insérée dans l'autoclave mais son utilisation n'est pas systématique. Le volume total de la cuve est de 1,6 dm^3. Le volume total disponible dans le réacteur varie selon la configuration expérimentale adoptée (en présence ou non de la cuve, ou de la sonde FBRM) (Figure II.11) et sera discuté dans le paragraphe II.4.

Le réacteur est équipé d'une double enveloppe alimentée par un bain thermostaté externe (4) fourni par LAUDA de type Ecoline® pourvu d'un régulateur RE 307 possédant une précision de

0,1 K. Le liquide caloporteur est un mélange d'eau et d'éthanol avec un ratio volumique éthanol/eau de 50 % environ. En pratique, il existe un écart de 1 à 2 K entre la température de consigne du bain thermostaté et celle du réacteur en raison du calorifugeage extérieur du réacteur peu efficace.

Deux sondes de température Pt100 (5) (Prosensor instrument, avec une précision de 0,1 K) et une sonde de pression (6) mesurent les températures de la phase liquide et de la phase gazeuse ainsi que la pression au sein du réacteur. Deux sondes de pression ont été utilisées dans le cadre de cette thèse en fonction de la précision de mesure désirée. La première sonde (Keller instrument, type PA/33X, précision de 0,01 MPa) couvre l'intervalle de pression entre 0 et 10 MPa. La seconde sonde (Keller instrument, type PA/21S, précision de 0,001 MPa) est utilisée à basse pression dans l'intervalle de pression entre 0 et 2 MPa. Le capteur est changé selon l'étude expérimentale et ce changement sera notifié dans la présentation des résultats (chapitres III, IV, V). Les trois capteurs (pression et température) sont reliés à des boitiers d'affichage (7) (WEST 8010+) où les températures sont affichées en degré Celsius et la pression en bar relatif. L'acquisition de ces grandeurs au cours du temps est effectuée par un programme sous Labview® installé sur un ordinateur dédié au dispositif expérimental.

Le mélange est assuré par un agitateur à entraînement magnétique fourni par l'entreprise Autoclave et dont l'étanchéité est assurée par un joint torique en téflon. Le moteur électrique à courant alternatif possède un couple dynamique allant de 0,9 à 1,8 N.m et permet de monter à une vitesse maximale de 3000 $tr.min^{-1}$. L'arbre d'agitation de type Dispersimax® est équipé de deux turbines Rushton à 4 pales amovibles (8). La première turbine assure le mélange de la phase gazeuse et est située à 2 cm du couvercle du réacteur. La seconde turbine agite la partie liquide et est immergé à une distance de 1/3 du fond liquide. Les phases gaz et liquide sont ainsi mixées individuellement et considérées comme des régions homogènes au regard de toutes les variables d'état intensives.

L'émulsion est chargée dans le réacteur et est échantillonnée durant l'expérience par l'intermédiaire d'une vanne trois voies qui permet d'orienter le flux de liquide. Si la vanne est tournée sur la position « Remplissage liquide », l'émulsion est injectée dans le réacteur à l'aide de la pompe haute pression PU-1587 (9) de la société JASCO avec un débit maximal de 50 $cm^3.min^{-1}$. Si la vanne est orientée sur la position « échantillon », un échantillon de liquide (10) est prélevé lorsque le réacteur est sous pression. Pour cela, un plongeant (capillaire de diamètre 1/16") est prévu à cet effet et permet de prélever uniquement la phase liquide. L'échantillon est ensuite centrifugé pour séparer les phases aqueuse et organique. Le principe de la centrifugation est expliqué dans le paragraphe II.3.3. Le traitement de l'échantillon est expliqué dans le paragraphe II.6.5. La phase aqueuse est par la suite analysée par chromatographie à échange d'ions. Le principe de l'analyse et la description de l'appareil sont présentés dans le paragraphe II.3.2.

Chaque gaz (11) est alimenté dans le réacteur par l'intermédiaire du tableau de gaz (Figure II.3). Une ligne d'alimentation est dédiée à l'azote tandis que le dioxyde de carbone et le méthane partagent la même ligne. Sur la Figure II.3, le circuit emprunté par le gaz lors de son chargement est indiqué par les flèches bleues tandis que le circuit utilisé par le gaz lors de la vidange du réacteur est montré par les flèches rouges. Le débit est contrôlé manuellement par la vanne pointeau V7.

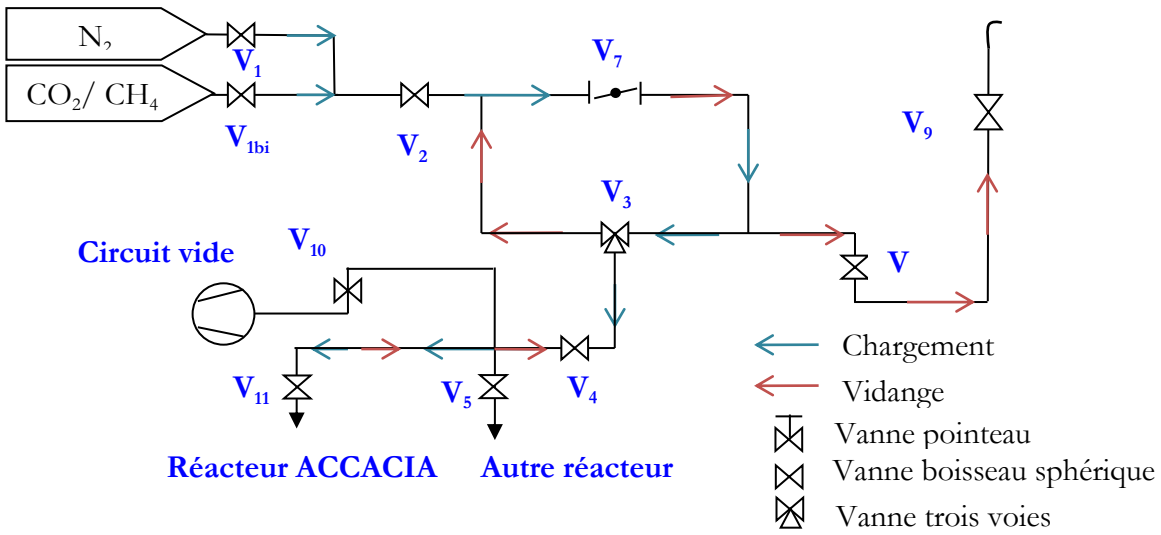


Figure II.3 Tableau de gaz

Une pompe à vide de marque Alcatel de type Elnor permet de réaliser une purge du réacteur, du tableau de gaz et des lignes d'alimentation de façon simultanée ou séparée. Durant une grande partie de la thèse, la purge a été assurée par l'intermédiaire d'un venturi : celui-ci a été par la suite remplacé par une pompe à vide pour les besoins d'un autre système expérimental (réacteur nommé SECHOYA) qui partage le même réseau de gaz. Au final, la qualité du vide n'a pas été modifiée puisque, quel que soit le système de purge, un gaz pur a été obtenu au sein du réacteur (Figure.II.4). L'utilisation de la pompe à vide ou du venturi est précisée dans les protocoles expérimentaux.

Un échantillon de la phase gazeuse peut être directement prélevé *in situ* et lorsque le réacteur est sous pression. Le ROLSI® (Rapid On-line Sampler-Injector) (12) est une vanne conçue pour l'échantillonnage ou l'injection d'un échantillon de gaz en faible quantité ajustable à l'aide d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur. Le système est en position normalement fermée et son ouverture est actionnée par un électroaimant commandé par un boitier (Figure II.5). Le prélèvement du ROLSI est envoyé dans une chambre balayée par le gaz vecteur (13) du chromatographe (14). Le volume de gaz prélevé est de l'ordre de 1 à 5 μdm^3 : il est considéré comme négligeable comparé au volume libre de gaz présent au sein de la phase gazeuse. La composition de l'échantillon est analysée par chromatographie en phase gazeuse : le descriptif de l'appareil est réalisé dans le paragraphe II.3.1.

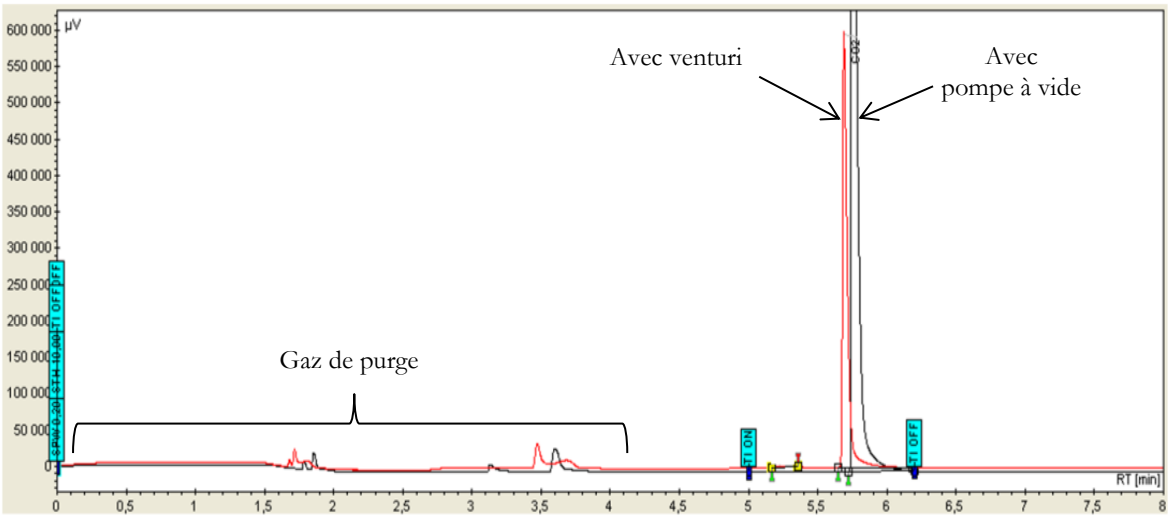


Figure.II.4 Chromatogramme d'un gaz pur

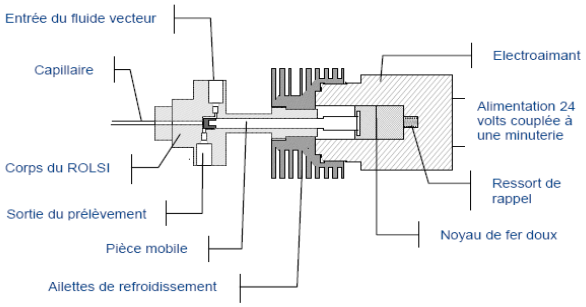


Figure II.5 Schéma du Rolsi

II.3. Les appareillages annexes

II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation fondée sur la migration différentielle des solutés du mélange gazeux au travers d'un substrat (phase stationnaire) (Tranchant, 1996). Les solutés sont obligés de parcourir la colonne contenant la phase stationnaire par la poussée d'un gaz inerte (gaz vecteur). Ils sont plus ou moins retenus par le substrat contenu dans la colonne en fonction de l'affinité des solutés avec la phase stationnaire. Les différents solutés du mélange gazeux sont séparés et sortent de la colonne les uns après les autres après un temps de rétention caractéristique du soluté. Pour les repérer, un détecteur, installé en sortie de colonne, transforme la détection du passage des molécules en un signal électrique proportionnel à la quantité du soluté qui le traverse. Le chromatographe utilisé est de type Varian 450 GC et est équipé de deux colonnes capillaires montées en parallèle et d'un détecteur TCD (détecteur à conductivité thermique ou catharomètre). Le gaz vecteur est

l'hélium et sa composition est présentée dans le Tableau II.2. Les deux colonnes permettent la séparation d'un large éventail de gaz. Elles appartiennent à la gamme Agilent PLOT®. La première colonne est de type PoraBOND Q avec un diamètre interne de 0,53 mm et une longueur de 50 m. Elle est adaptée pour éluer des composés tels que des alcools, des glycols, des hydrocarbures (C1-C9), des hydrocarbures oxygénés, des composés soufrés, des acides gras et d'autres solvants (Agilent, 2013). La seconde colonne est, quant à elle, une colonne CP-Molsieve 5A avec un diamètre interne de 0,32 mm et une longueur de 10 m. Elle est capable de retenir les gaz permanents tels que H_2, N_2, CH_4, CO... (Agilent, 2013). Le détecteur à conductivité thermique détecte le passage des molécules de solutés en comparant la mesure de la conductivité thermique du flux gazeux à un instant *t* à celle du gaz vecteur pur. Un système d'acquisition et de traitement des données (logiciel Galaxy®) permet de réaliser l'acquisition des données dans le temps et de déduire la composition du mélange étudié à partir d'un étalonnage effectué au préalable (annexe VI).

II.3.2. Chromatographie d'échange d'ions (CPI)

La concentration en lithium dans la phase aqueuse est analysée par chromatographie d'échange d'ions. Le principe de la séparation des espèces ioniques par migration différentielle au travers d'un substrat reste analogue à la chromatographie en phase gazeuse. Par contre, un échange d'ions entre la phase stationnaire et la phase mobile devient le moteur de la séparation (Caude et Jardy, 1994). Le mécanisme de la séparation des ions repose sur l'existence d'interactions électrostatiques entre espèces chargées présentes simultanément dans chacune des deux phases (stationnaire et mobile). La phase stationnaire est un échangeur d'ions, c'est-à-dire un solide comportant des groupements fonctionnels ioniques fixes et des ions mobiles de signe contraire assurant l'électroneutralité. Le chromatographe utilisé est un modèle DX-500 de la société DIONEX équipé d'un détecteur conductimétrique ionique CD-20. L'éluant est de l'acide de méthane sulfonique (HMSA) utilisé à une concentration de 20 $mmol.dm^{-3}$. La colonne capillaire (de type CS12A) à échange de cations comporte une phase stationnaire formée de groupements d'alkyl sulfonates qui sont greffés sur un polymère (du styrène divinyl benzène). Elle est recommandée pour la séparation des alcalins et des alcalino-terreux de faible masse molaire (Dionex, 2013). Un suppresseur, de type CSRS-4mm, permet d'augmenter la sensibilité de l'appareil lorsque la concentration ionique est faible en diminuant la conductivité ionique de l'éluant. Le volume de l'échantillon à injecter est de 25 mm^3. A chaque nouvelle série de mesures, un étalonnage est effectué au préalable à partir de solutions étalons et permet de calibrer la mesure en lithium. Le protocole d'étalonnage est présenté en annexe VI.2.

II.3.3. Centrifugeuse

Un mélange de phases liquides peut être séparé par centrifugation en soumettant le mélange à une force centrifuge et en mettant à profit la différence de densité des liquides. La centrifugation est ici utilisée afin d'effectuer la séparation d'échantillons d'émulsion (se reporter aux paragraphes II.6.3, II.6.4 et II.6.5). La centrifugeuse est de type Heraeus Multifuge 3SR+ fournie par la société Thermo Scientific. Elle possède un rotor Bioshield pour un volume d'échantillon allant jusqu'à 4*250 ml. En pratique, ce volume n'est pas utilisé et des adaptations de support, pouvant accueillir des tubes à essai de 5 cm^3, sont ajoutées aux godets de 250 cm^3. La vitesse de rotation peut aller de 300 $tr.min^{-1}$ à 5850 $tr.min^{-1}$. Des profils d'accélération et de freinage adaptent la durée d'accélération et de décélération selon l'échantillon à séparer.

II.3.4. Sonde FBRM® Lasentec

La sonde FBRM® D600 de type L fournie par LASENTEC permet de suivre *in situ* et en continu l'évolution de la distribution en longueurs de cordes de gouttelettes et/ou de particules (Le Ba, 2009 ; Mettler Toledo, 2013) (Figure II.6). La sonde granulométrique a été utilisée dans cette étude (chapitre V) pour mettre en évidence l'apparition de la nucléation, observer la croissance des hydrates de CP + gaz (se reporter au §II.6.5) et identifier l'apparition de l'agglomération. Elle a permis par ailleurs d'observer la coalescence de l'émulsion lorsque l'agitation était importante dans le réacteur (sans formation d'hydrates).

La sonde FBRM® émet un faisceau lumineux par l'intermédiaire d'une diode laser à une longueur d'onde de 785 nm au travers d'une lentille tournant à une vitesse de 4500 $tr.min^{-1}$ (Figure II.7). Cette rotation a pour effet de déplacer le point focal selon un motif circulaire dont l'amplitude et l'éloignement dépendent des réglages de l'appareil. Dans notre configuration, le laser décrit un cercle de 2 cm de diamètre à une vitesse linéaire v de 2 $m.s^{-1}$ et le point focal est situé à 2 mm (Mettler Toledo, 2013) (Figure II.7). La vitesse des particules (ou des gouttes) est considérée comme inférieure à la vitesse linéaire du faisceau.

La mesure repose sur le principe que lorsque le laser intercepte une particule, le rayon laser est réfléchi vers le détecteur de la sonde. Cela suppose que le rayon laser est réfléchi selon la même direction que le rayon incident dès qu'il intercepte le plan d'une particule. L'intervalle de temps (Δt) (Figure II.6) où le rayon laser est réfléchi sur le détecteur, est mesuré et est multiplié par la vitesse linéaire (v) (Figure II.6) du faisceau pour obtenir la valeur de la longueur de corde s. Ainsi, la mesure ne donne pas directement une taille caractéristique de particule (diamètre, arête…) mais la mesure d'une corde géométrique (Figure II.6). Plusieurs milliers de cordes sont mesurées par seconde et ensuite regroupées en classes de longueurs de cordes, ce qui permet d'obtenir une distribution en longueurs de cordes (CLD). Un exemple de signal est donné sur la Figure II.8.



Figure II.6 Exemples de mesures de cordes de particules sphérique et quelconques

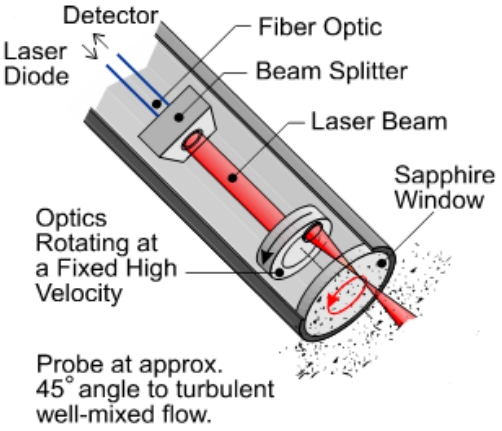


Figure II.7 Réprésentation schématique de la sonde FBRM® (Mettler Toledo, 2013)

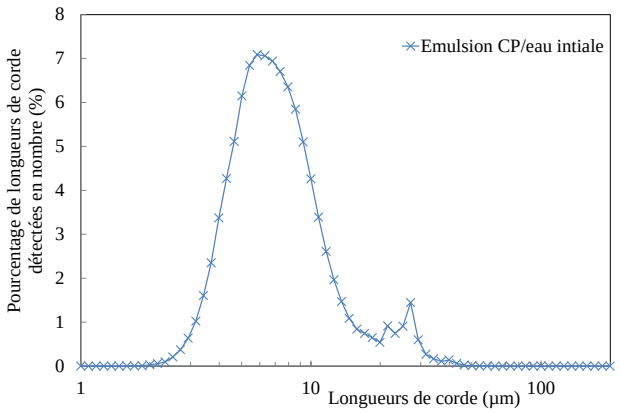


Figure II.8 Distribution en longueurs de cordes des gouttelettes de CP $w_{CP,0}^{EM} = 6,98\%$ et 0,40 g Tween80®/kg d'eau

En réalité, la longueur de corde mesurée est inférieure à la longueur de corde réelle (ou géométrique) de la particule. Cette différence peut être attribuée aux effets suivants (Le Ba, 2009) :

- transparence de la particule,
- présence d'un faible contraste optique entre la solution et les particules,
- géométrie irrégulière de la particule,
- état de surface non régulier.

Par ailleurs, et de façon plus marquée en suspension concentrée, des effets de masque et d'ombre interviennent (Le Ba, 2009). L'effet de masque correspond à une superposition de particules : une particule A peut se situer partiellement devant une autre particule B (Figure II.9, N°1). La longueur de corde mesurée considère alors l'existence d'une seule particule et est représentée par une flèche sur la Figure II.9, N°1. L'effet d'ombre s'opère lorsque qu'une grosse particule B occulte la présence d'une petite particule A : le faisceau laser ne détecte pas l'existence de la petite particule A (Figure II.9, N°2).

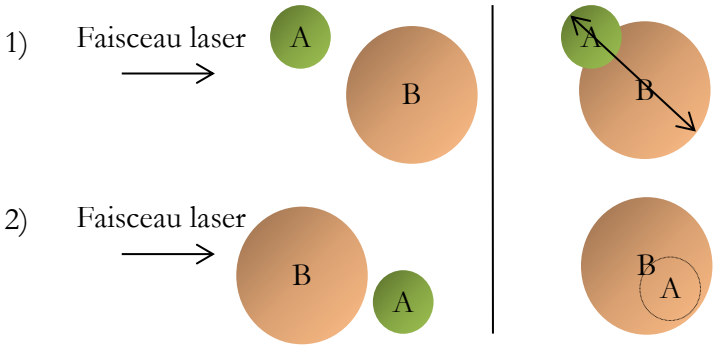


Figure II.9 Effets de masque et d'ombre

La sonde est installée dans le réacteur autoclave décrit dans le paragraphe II.2 avec une inclinaison de 50° (valeur optimale selon constructeur pour une cuve agitée = 45°, Mettler Toledo (2013)). La sonde est placée de manière à se trouver dans un milieu parfaitement agité, sur un axe proche du mobile d'agitation liquide, ce qui permet de s'assurer que la suspension mesurée (ou l'émulsion) reste représentative de l'état du milieu. Après ajout du liquide, la sonde se trouve baignée dans le liquide à une hauteur de 3 cm de l'interface gaz/liquide (Figure II.10).

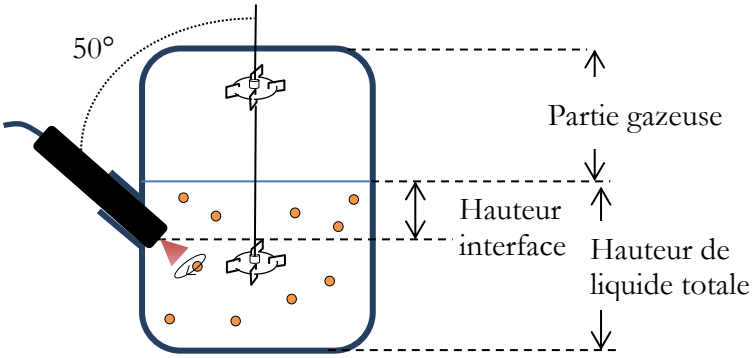


Figure II.10 Position de la sonde FBRM®

Les avantages de ce type de sonde sont multiples. En effet, elle peut être utilisée dans un milieu à haute pression, concentré en cristaux et permet d'accéder à une mesure directe de la population de gouttelettes ou de cristaux sans échantillonnage. Par contre, le signal nécessite d'être transformé mathématiquement en distribution de tailles de particule. Ce calcul n'est pas trivial et requiert de supposer la forme acquise par les particules. La transformation mathématique d'une distribution en longueurs de corde (CLD) à une distribution en tailles de particule (PSD) est abordée dans le chapitre V de ce manuscrit.

Le signal brut fourni par la sonde est une distribution en nombre de longueurs de cordes à un temps donné. Le domaine de mesure, le nombre d'intervalles et la répartition du domaine de tailles (linéaire ou logarithmique) sont des paramètres choisis par l'utilisateur. Le Tableau II.3 présente les données qui résultent des répartitions linéaire et logarithmique (Le Ba, 2009). Dans cette étude, l'acquisition des données a été réalisée à l'aide d'un compteur qui couvrait le

domaine de longueurs de corde situé entre 0,5 µm et 1024 µm. Il est divisé en 90 intervalles répartis de façon logarithmique. Dans le Tableau II.3, les symboles M et S représentent respectivement le nombre d'intervalles de regroupement et le pas de discrétisation.

Tableau II.3 Répartition des longueurs de corde

Répartition	Linéaire	logarithmique
Pas de discrétisation	$\Delta S = \frac{S_{max} - S_{min}}{M}$	$r = \left(\frac{S_{max}}{S_{min}}\right)^{1/M}$
Bornes de l'intervalle [S_{min} ; S_{max}] {i=1 : M+1}	$S(i) = S_{min} + (i-1)\Delta S$ $S(i+1) = S_{min} + i\Delta S$	$S(i) = S_{min} r^{i-1}$ $S(i+1) = S_{min} r^{i}$
Centre de l'intervalle i	$\overline{S(i)} = \frac{S(i) + S(i+1)}{2}$	$\overline{S(i)} = \sqrt{S(i) + S(i+1)}$

Le programme permet en outre de calculer les valeurs des fonctions de distribution pondérées dont les acquisitions sont réalisées au cours de l'expérience. Les fonctions de distribution pondérées sont également les moments d'ordre M_i de la distribution en longueurs de corde. La fonction de distribution pondérée en nombre accorde plus d'importance aux variations des petites particules : elle est donc adaptée pour observer l'apparition de la nucléation. Plus l'ordre i des moments est élevé, plus le signal est sensible aux variations des particules de grandes dimensions.

II.4. Volume du réacteur

En présence de la cuve cylindrique en Pyrex (Figure II.11, a), le volume total du réacteur (§II.2) est de 2,46 dm^3. Lorsque la sonde FBRM® (Figure II.11, b) est installée dans le réacteur, la cuve cylindrique en Pyrex ne peut plus être utilisée et le volume total du réacteur est de 2,57 dm^3. La Figure II.11 illustre les différentes configurations du réacteur. La configuration adoptée est précisée dans chaque protocole. L'incertitude relative commise sur le volume du réacteur est de 1,1 %. Le protocole pour mesurer le volume du réacteur est détaillé dans l'annexe VI.3.

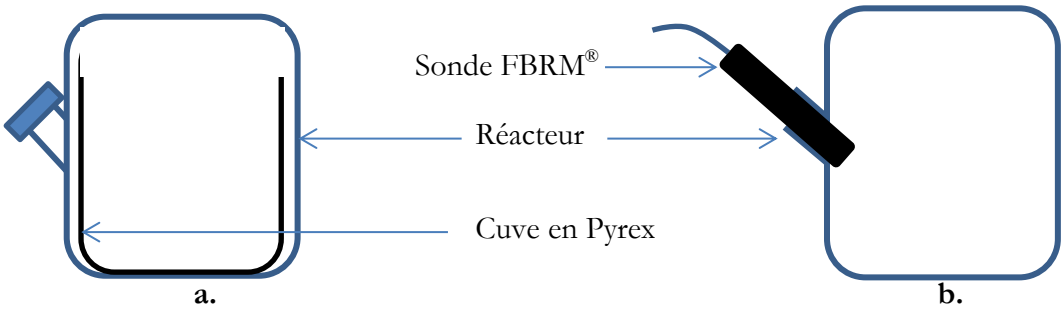


Figure II.11 Schéma simplifié des configurations du réacteur

II.5. Emulsion directe CP + eau

II.5.1. Présentation des essais

Le cyclopentane, dispersé sous formes de gouttelettes dans l'eau, a été étudié :

- en tant que promoteur thermodynamique. La formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 et d'hydrates mixtes de CO_2 + CP a été réalisée à basse pression en présence d'une micro émulsion de CP et d'eau. Des données d'équilibre ont été mesurées (chapitre III).
- dans une étude cinétique. Le but de ces travaux expérimentaux était de compléter l'étude thermodynamique en étudiant les transferts massiques durant la cristallisation (chapitre IV, § IV.2) et d'identifier les différents mécanismes de la cristallisation par l'intermédiaire d'une sonde FBRM® (chapitre V).
- en tant que promoteur « cinétique ». Le but de ces essais était de vérifier si la présence de CP augmentait la cinétique de cristallisation des hydrates de CO_2 (chapitre IV, §IV.3). L'objectif était ainsi de reproduire partiellement les travaux de Zhang et Lee (2009b). Deux mélanges ont été étudiés : un macro mélange composé de deux phases distinctes d'eau et de CP sans ajout de tensioactif, une micro émulsion de CP et d'eau comportant un tensioactif. Les conditions de pression et de température ont permis d'obtenir à la fois la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 mais aussi d'hydrates de CO_2.

Pour réaliser les expériences, une micro émulsion de fines gouttelettes de CP et d'une phase aqueuse continue a été réalisée en présence d'un tensioactif. En premier lieu, l'IPE a été utilisé comme tensioactif puis a été par la suite changé pour du Tween80® pour deux raisons :

- le Tween80® convenait mieux pour la formation d'une émulsion directe,
- la présence de nitrate de lithium (traceur chimique) dans l'émulsion nécessitait l'utilisation d'un tensioactif non ionique. En effet, en présence d'un traceur ionique et d'IPE 202, la formation de « grumeaux » a été observée : il y avait ainsi une interaction entre l'IPE (de formulation inconnue) et le traceur (du nitrate de lithium).

II.5.2. Protocole d'émulsification

Pour réaliser la micro émulsion, le protocole suivant a été mis en place.

En premier lieu, le tensioactif est ajouté dans un bécher taré (de 0,4 g à 2 g). Si le nitrate de lithium est utilisé dans le cadre de l'expérience, ce dernier est ajouté dans le bécher à la masse voulue. L'eau distillée est par la suite additionnée et pesée. Les composants sont ensuite mélangés :

- à l'aide d'un homogénéiseur – disperseur de type Ultra-turax à une vitesse de 1200 tr.min^{-1} durant 2 min,
- ou à l'aide d'un barreau aimanté à une faible vitesse d'agitation durant 25 min environ lorsque la quantité de tensioactif est importante (pour le Tween80®, >1 g de Tween80®/kg d'eau) pour diminuer la formation de mousse.

Après avoir obtenu un mélange homogène de tensioactif, de nitrate de lithium (si nécessaire) et d'eau, le cyclopentane est rajouté dans le bécher et l'émulsion est réalisée à une vitesse de 6400 tr.min^{-1} (position 4) durant 5 min à l'Ultra-turax. La vitesse d'agitation a été choisie à une cette valeur moyenne pour plusieurs raisons :

- à haute vitesse d'agitation (8800 tr.min^{-1} (position 5) ≤ N ≤ 10000 tr.min^{-1}), une perte importante d'émulsion (entre 10 et 12 g sur 1000 g) était observée et était certainement due à l'évaporation du CP provoquée par un échauffement.
- une vitesse d'agitation forte ne modifiait pas la taille des gouttes formées (confirmée par la sonde FBRM®).
- à plus basse vitesse d'agitation (position 3 à 5400 tr.min^{-1}), l'émulsification n'était pas suffisante.

II.5.3. Etude de la stabilité de l'émulsion

La stabilité de l'émulsion CP/eau+IPE n'a pas été étudiée en présence de la sonde FBRM®. En effet, la sonde FBRM® était mobilisée par d'autres expériences sur cette période de l'année. L'émulsion a été laissée au repos durant 24 heures et un crémage a été observé sans séparation distincte des deux phases. Sans test supplémentaire, l'émulsion a été considérée « stable » au regard de l'expérience réalisée. La granulométrie de l'émulsion n'a pas pu être mesurée par diffraction laser à l'aide d'un Malvern Mastersizer hydro 2000G : en effet, l'IPE graissait la cellule d'observation et empêchait de faire une mesure correcte de la granulométrie des gouttes. Une photographie de l'émulsion CP + eau en présence d'IPE a été prise à l'aide du microscope optique Olympus IX81 (Figure II.12) : la taille des gouttes de CP varie entre 2 et 10 µm environ.

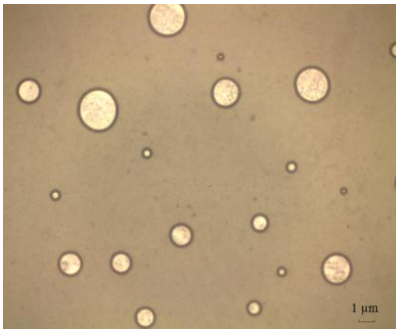


Figure II.12 Gouttelettes de CP dispersées dans l'eau : cas de l'emulsion en présence d'IPE
Composition : $w_{CP,0}^{EM}$ =1,84 % et 4,5 g d'IPE par kg d'eau

En présence du second tensioactif, l'émulsion CP + eau/tween 80 a été réalisée en prsence d'un rapport massique variant entre 0,40 g et 2 g de Tween80®.kg d'eau^{-1}. La CMC du Tween80® dans l'eau se situe entre 13 et 15 mg.dm^{-3} (Sigma Aldrich, 2012) . A faible taux en Tween80® (0,4 g de Tween80®.kg d'eau^{-1}), la quantité de tensioactif dans l'eau est alors 27 fois supérieure à la CMC. Le tensioactif est donc en théorie en assez grande quantité pour saturer les interfaces des gouttes de CP et stabiliser l'émulsion. La stabilité d'une micro émulsion de CP dans l'eau contenant une fraction massique en CP à 6,98 % massique et un taux en Tween80® de 0,4 g. kg d'eau^{-1} a été étudiée en présence de la sonde FBRM®. Pour ce faire, l'émulsion a été ajoutée dans le réacteur (configuration b, Figure II.11) et agitée à une vitesse de 400 tr.min^{-1}. Une mesure de la distribution en longueurs de cordes (CLD) a été effectuée à l'aide de la sonde FBRM® (Figure II.13 en rouge). Puis, l'émulsion a été laissée une nuit au repos sans agitation et le lendemain, la distribution en longueurs de cordes a été de nouveau déterminée à une vitesse d'agitation de 400 tr.min^{-1} (Figure II.13, en bleu).

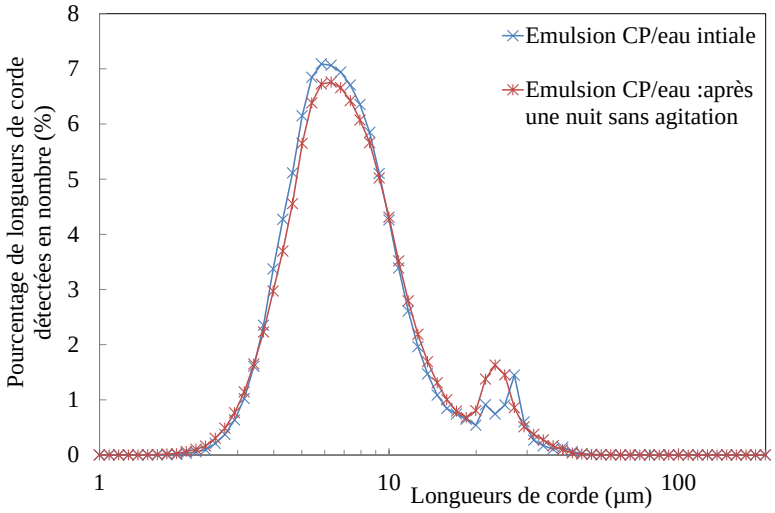


Figure II.13 Etude de la stabilité d'une émulsion CP/eau
Composition : $w_{CP,0}^{EM} = m_{CP}^{EM} / \left(m_{CP}^{EM} + m_{H_2O}^{EM} \right) = 6,98\%$, 0,40 g de Tween80®/kg d'eau

Les distributions en longueurs de cordes de la Figure II.13 sont comparables. Au repos, l'émulsion est considérée stable (coalescence minime des gouttes visible sur la figure). Les mesures de chaque distribution en longueurs de cordes (CLD) (Figure II.13) ont été réalisées sur de nombreuses heures. Les CLD n'ont pas évoluées dans le temps : les phénomènes de séparation n'ont pas été observés à la vitesse de 400 tr.min^{-1}. L'émulsion a donc été considérée stable à 400 tr.min^{-1} au regard de l'expérience réalisée.

Remarque : Des émulsions CP + eau réalisées avec différentes fractions massiques en CP et des rapports en Tween80®.kg d'eau^{-1} supérieurs ont été étudiées à différentes vitesses d'agitation et sont présentées dans le paragraphe V.3.

La granulométrie de l'émulsion directe initiale CP + eau a été mesurée par diffraction laser à partir d'un Malvern Mastersizer hydro 2000G. Celle-ci est représentée sur la Figure II.14. Sur cette figure, la taille des gouttes varie entre 2 et quelques dizaines de µm. Les gouttes entre 20 et 50 µm sont invisibles sur cette figure bien qu'avec la sonde FBRM®, celles-ci soient clairement visibles sur la Figure II.13.

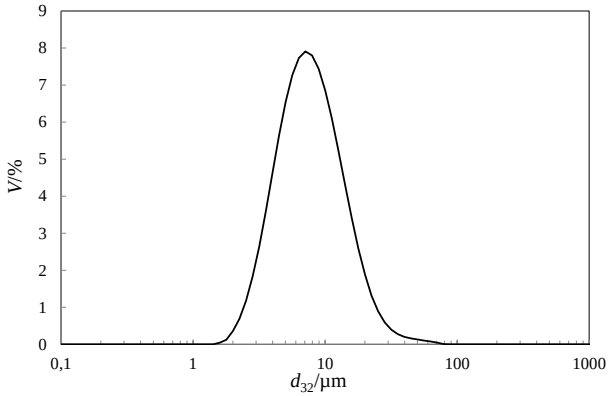


Figure II.14 Distribution en tailles des gouttes de l'émulsion CP + eau initiale
$w_{CP,0}^{EM}$ =6,98 %, 0,40 g Tween80®/kg d'eau

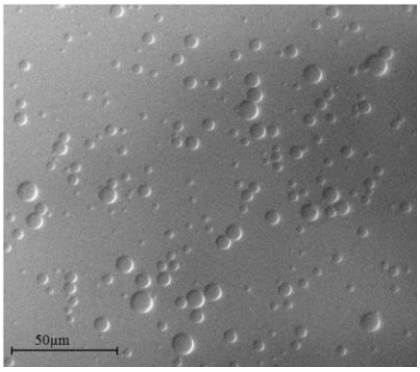


Figure II.15 Photographie de l'émulsion CP + eau intiale
$w_{CP,0}^{EM}$ =6,98 %, 0,40 g Tween80®/kg eau

Une photographie de l'émulsion a été prise à l'aide du microscope optique Olympus IX81. La Figure II.15 confirme l'existence d'une population de gouttelettes dont le diamètre se situe entre 2 et quelques dizaines de µm. La majorité des gouttelettes possède un diamètre de gouttes inférieur à 20 µm.

Enfin, un dernier mélange CP + eau consistant en deux phases distinctes d'eau et de CP a été réalisé et effectué sans tensioactif : il est nommé par la suite « macro émulsion » dans le manuscrit. Le CP et l'eau ont été directement rajoutés dans la cellule en Pyrex à la quantité désirée puis agités à une vitesse de 400 tr.min^{-1}. La granulométrie de ce mélange n'a pas été mesurée car sans agitation et tensioactif, les deux phases se séparent.

II.6. Protocoles opératoires

II.6.1. Etude de la dissolution d'un gaz pur

L'objectif des essais était de déterminer la quantité de gaz solubilisée dans chaque phase liquide (voir Tableau II.4) sans observer la formation d'hydrates. Les constantes de Henry de chaque gaz dans chaque phase liquide (CP et eau) et les constantes de transfert gaz/liquide dans l'eau et dans le CP à différentes vitesses d'agitation ont été mesurées.

Tableau II.4 Mélanges étudiés

Phase(s) liquide(s)	Gaz pur	Configuration du réacteur
Micro émulsion CP/eau en présence de différentes fractions massiques de CP + 0,4 g Tween80®/kg d'eau	CO_2	avec sonde FBRM® ou avec cellule en Pyrex
Eau pure	CO_2 ou N_2	avec sonde FBRM® ou avec cellule en Pyrex
Cyclopentane pur	CO_2 ou N_2	avec sonde FBRM® ou avec cellule en Pyrex

Le protocole expérimental de ces essais est le suivant.

Dans un premier temps, le bain thermostaté est démarré et le fluide caloporteur est mis en circulation dans la double enveloppe du réacteur à la température de consigne.

Le réacteur, au préalable fermé, et les canalisations de gaz sont ensuite purgées afin d'éliminer la présence du gaz. Pour ce faire, le venturi est enclenché après avoir isolé le dispositif expérimental de l'atmosphère. Le réacteur est ensuite chargé à faible pression (0,3 MPa) avec le gaz étudié puis vidangé en conservant une très basse pression (0,01 MPa). L'étape purge-chargement-vidange est réalisée de trois à quatre fois pour s'assurer de la pureté du ciel gazeux. Un gaz (CO_2 ou N_2) est par la suite introduit dans le réacteur par l'intermédiaire du jeu de vannes (Figure II.3) à la pression désirée (Figure II.16). L'agitation est alors démarrée (N = 200 à 600 tr.min^{-1}). Après stabilisation de la température (proche de 285,15 K) et de la pression (réalisée rapidement par agitation du mélange), la composition du gaz est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse en ligne afin de s'assurer de sa pureté. Si la pureté du gaz s'avére mauvaise (par exemple, un second pic de gaz est détecté sur le chromatogramme), le réacteur est vidangé de nouveau et l'étape précédente est de nouveau réalisée (purge-chargement-vidange).

L'agitation est ensuite stoppée. Le liquide (émulsion ou phase liquide pure) est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire de la pompe haute pression ce qui se traduit par une augmentation nette de la température et de la pression au sein du réacteur (Figure II.16). La température dans le réacteur s'élève pour deux raisons. Tout d'abord, la solution liquide étant réalisée à température ambiante, elle posséde une température supérieure à la température du réacteur. De plus, la compression du gaz par diminution du volume gazeux disponible dans le réacteur entraîne une élévation de la température dans le réacteur.

A la fin de l'ajout de l'émulsion dans le réacteur, l'agitation est de nouveau démarrée à la vitesse désirée. Une forte diminution de la pression (Figure II.16) est alors observée ce qui correspond à la dissolution du gaz dans le liquide jusqu'à sa saturation : le système est alors considéré à l'équilibre lorsque la pression et la température restent stables sur de nombreuses

heures (>4 h). La température de consigne est ensuite diminuée par palier de 1 K (Figure II.16). A chaque palier de température, un nouvel équilibre (p, T) s'établit au sein du réacteur (Figure II.16). Cette dernière opération est réitérée jusqu'à atteindre une température de 278,15 K.

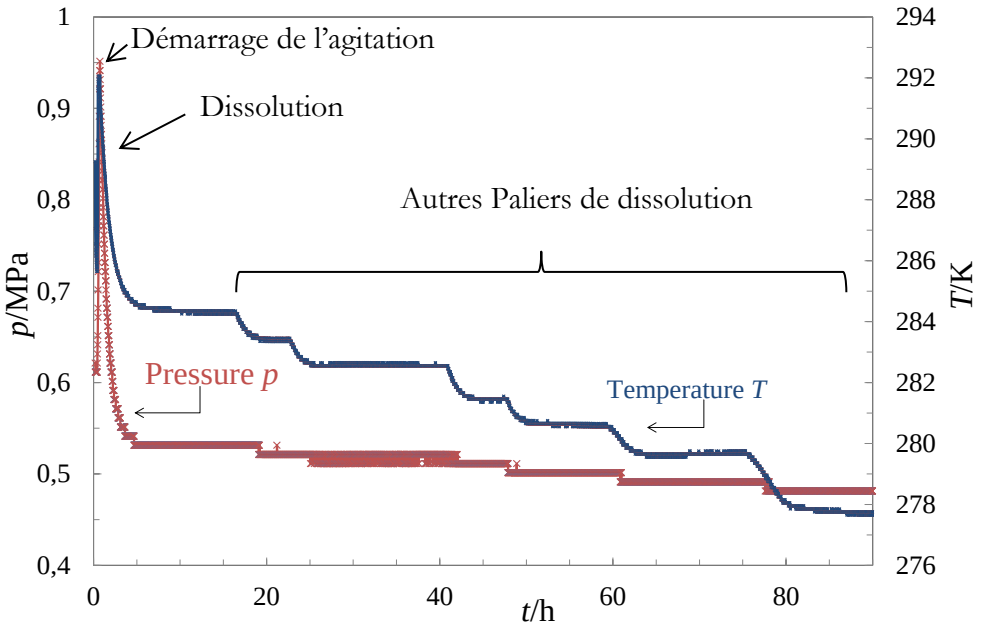


Figure II.16 Evolution de la pression et de la température de la phase liquide au cours de la dissolution du CO_2 dans une émulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =27,80%

II.6.2. Cristallisation simultanée des hydrates mixtes de CP + CO_2 et des hydrates de CO_2

Le Tableau II.5 présente le système étudié. Le protocole expérimental est décrit ci-dessous.

Tableau II.5 Système : cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 et des hydrates de CO_2

Gaz	Fraction massique en CP	Type d'émulsion	Tensioactif IPE 202	Configuration
CO_2	1,84 à 10,12 %	Micro émulsion CP/eau ou macro mélange (§II.5)	4,5 g/kg d'eau	Avec cellule en Pyrex

Dans un premier temps, le bain thermostaté est démarré et le fluide caloporteur est mis en circulation dans la double enveloppe du réacteur à la température de consigne. La cellule en Pyrex, contenant les phases liquides sous la forme d'une micro émulsion (CP/eau + IPE) ou de deux phases séparées d'eau et de CP (se reporter au paragraphe II.5), est placée dans l'espace prévu à cet effet dans le réacteur (selon le schéma de la Figure II.11, a). Le réacteur est ensuite fermé et l'agitation est démarrée à 400 tr.min^{-1} (vitesse avant formation du vortex). Le mélange liquide (émulsion directe CP/eau ou mélange CP/eau) est alors refroidi à la température de la cristallisation (275 K) et est maintenu à cette température durant toute la cristallisation.

Lorsque la température atteint la valeur désirée, l'agitation est alors stoppée. Le ciel gazeux du réacteur et les canalisations sont très rapidement trois fois chargés, vidangés et purgés (par l'intermédiaire du venturi) avec le gaz étudié. Lors de cette phase de purification du ciel gazeux par chargement/vidange/purge, la dissolution du gaz dans le liquide est considérée comme nulle compte tenu de la rapidité des étapes chargement/vidange/purge. La phase gazeuse est alors prélevée et est analysée par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

L'agitation est ensuite redémarrée (à 400 tr.min^{-1}). La première diminution de pression (Figure II.17) est représentative de la dissolution du gaz dans les phases liquides. Après un temps variable (allant de quelques minutes à de nombreuses heures), la nucléation des hydrates est observée (Figure II.17) : une augmentation nette de la température (exothermie réactionnelle) et une rupture de pente de la pression sont alors constatées. La cristallisation est poursuivie jusqu'à ce que la pression et la température du réacteur se stabilisent (Figure II.17), ce qui indique la fin de la cristallisation et l'atteinte d'un pseudo équilibre (plusieurs heures, voire plusieurs jours sont alors nécessaires pour atteindre cet état).

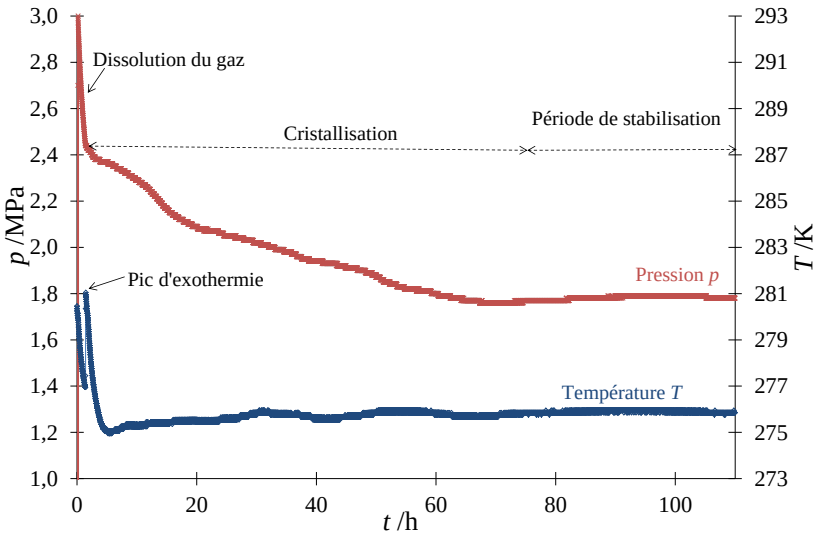


Figure II.17 Cristallisation des hydrates : évolutions de la pression et de la température en fonction du temps (CO_2 pur, emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =1,84%)

Lorsque la pression et la température sont stables, la dissociation des hydrates est effectuée à volume constant à l'aide d'une rampe de température de 1 K/h (Figure II.18). La rampe de température est considérée comme suffisamment lente pour supposer que le système est à l'équilibre à tout instant et obtenir des points d'équilibre avec une bonne précision (Zhang et Lee, 2009a).

Sur la Figure II.18, deux dissociations d'hydrates sont clairement visibles. En effet, lors de la cristallisation, la formation simultanée d'hydrates de CO_2 et d'hydrates mixtes de CP + CO_2 s'est réalisée. Le système en fin de cristallisation comporte ainsi les phases suivantes : phase

aqueuse (L_w) - phase organique de CP (L_{hc}) – phase hydrate mixte de CP + CO_2 (H_{CP}) – phase hydrate de gaz (H_{CO2}) - phase gazeuse (G). Au début de la rampe de température, la pression du réacteur augmente (Figure II.18) suite à la libération du gaz piégée dans les hydrates de CO_2 qui se dissocient en raison de l'élévation de la température dans le réacteur. A la fin de la dissociation des hydrates de CO_2, le système comporte alors les phases suivantes : (L_w) - (L_{hc}) - (H_{CP}) - (G). La rupture de pente de la pression sur la Figure II.18 caractérise ainsi un équilibre en (p ,T) : une élévation de la température provoque une légère augmentation de la pression due à la dilatation thermique du gaz et au rééquilibrage de la solubilité du gaz dissous dans les phases liquides. Une nouvelle rupture de pente de la pression (Figure II.18) indique par la suite la dissociation des hydrates mixtes de CP + CO_2 jusqu'à la disparition totale des hydrates mixtes de CP + CO_2. Enfin, la dernière rupture de pente en p indique le retour à un équilibre en (p ,T).

Remarque : Contrairement aux protocoles II.6.3 et II.6.4, l'émulsion ne contient pas ici de nitrate de lithium : aucun prélèvement liquide n'est effectué durant l'expérience.

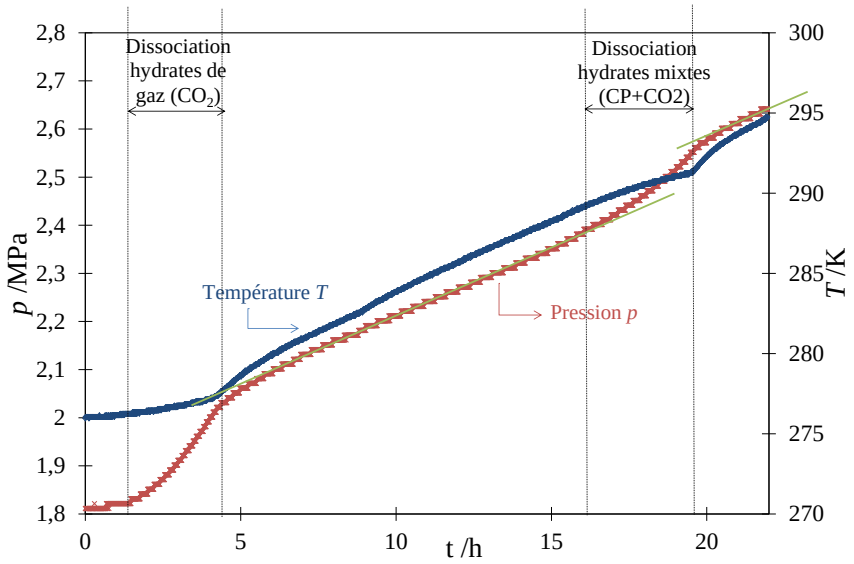


Figure II.18 Dissociation des hydrates : évolutions de la pression et de la température en fonction du temps (CO_2 pur, emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =1,84 %)

II.6.3. Cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 +N_2

La cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 a été réalisée à basse pression en présence d'une micro émulsion de CP et d'eau. Le Tableau II.6 présente le système étudié.

Tableau II.6 Système d'étude : cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2

Gaz	Fraction massique en CP	Rapport en Tween80®	Nitrate de lithium	Configuration du réacteur
CO_2 + N_2	6,67 %	0,4 g/kg d'eau	10 mg/kg d'eau	Cellule en Pyrex

Le bain thermostaté est démarré et le fluide caloporteur est mis en circulation dans la double enveloppe à la température de consigne. Le réacteur contenant la cellule en Pyrex (mais sans émulsion) et les canalisations de gaz sont purgées par l'intermédiaire du venturi afin d'éliminer la présence de gaz impurs par cycle de purge/chargement/vidange (§II.6.1). Le premier gaz (CO_2 ou N_2) est introduit dans le réacteur à la pression désirée (Figure II.19) par l'intermédiaire du tableau de gaz (Figure II.3). Après stabilisation de la température et de la pression, réalisée rapidement par agitation du mélange gazeux, la pureté du gaz est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (§II.3.1). Les canalisations de gaz sont alors purgées de nouveau pour éliminer la présence du premier gaz et le second gaz est ajouté dans le réacteur (Figure II.19). Le mélange est de nouveau stabilisé en température et en pression et analysé par CPG. La composition du mélange de gaz initial est alors connue : celle-ci est comparée à la valeur estimée.

L'agitation est ensuite stoppée. La micro émulsion est introduite dans le réacteur par l'intermédiaire de la pompe haute pression : une augmentation de la température et de la pression au sein du réacteur sont alors constatées (Figure II.19). L'agitation est par la suite remise en route (N = 400 tr.min^{-1}). Une diminution rapide de la pression due à la solubilisation des gaz est alors visualisée. Après un certain temps, un changement de pente de la pression et une forte exothermie réactionnelle traduisent l'apparition de la nucléation des hydrates mixtes de $CO_2 + N_2 + CP$ (Figure II.19). La pression diminue par la suite du fait de la croissance des hydrates mixtes au sein du réacteur. La température revient doucement à une température proche de la température de consigne en raison de la circulation dans la double enveloppe du fluide caloporteur froid et de la diminution de la cristallisation (Figure II.19). En fin de cristallisation, les deux variables (pression, température) atteignent alors un palier correspondant à un pseudo-équilibre. Un échantillon d'émulsion est alors prélevé, la phase gazeuse est analysée par CPG deux fois, la pression et la température sont notées.

Remarque : durant toute l'expérience, la phase gazeuse est analysée régulièrement par CPG afin de suivre l'évolution de sa composition dans le temps (Figure II.20).

L'étape de dissociation est ensuite mise en œuvre. La température est augmentée par palier de 1 K et la stabilisation de la pression et de la température s'effectue ensuite sur de nombreuses heures, voire jours. Lors de l'élévation de la température, une faible augmentation de la pression correspond au rééquilibrage du système en pression à la nouvelle température imposée (dilatation thermique du gaz et équilibre en solubilité du gaz dissous dans les phases liquides § II.6.2). Par contre, une augmentation importante de la pression caractérise la dissociation des hydrates mixtes de $CP + CO_2 + N_2$. A chaque palier de température et de pression, la phase gazeuse est analysée deux fois par CPG et un échantillon d'émulsion de 2 à 3 cm^3 est prélevé. L'augmentation de la température par palier de 1 K est renouvelée jusqu'à la dissociation complète des hydrates mixtes (ce qui correspond à une faible augmentation de la pression).

Les Figure II.19 et Figure II.21 montrent les évolutions de la pression *p* et de la température liquide *T* en fonction du temps *t* durant la cristallisation et la dissociation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2. Pour augmenter la lisibilité de la Figure II.19, les données entre 70 h et 130 h ne sont pas tracées : il s'agit d'un palier de température et de pression. Après 340 h d'expérience, il n'y a plus d'hydrate dans le système. L'augmentation de la température à 50 h correspond à une variation de la température ambiante du laboratoire.

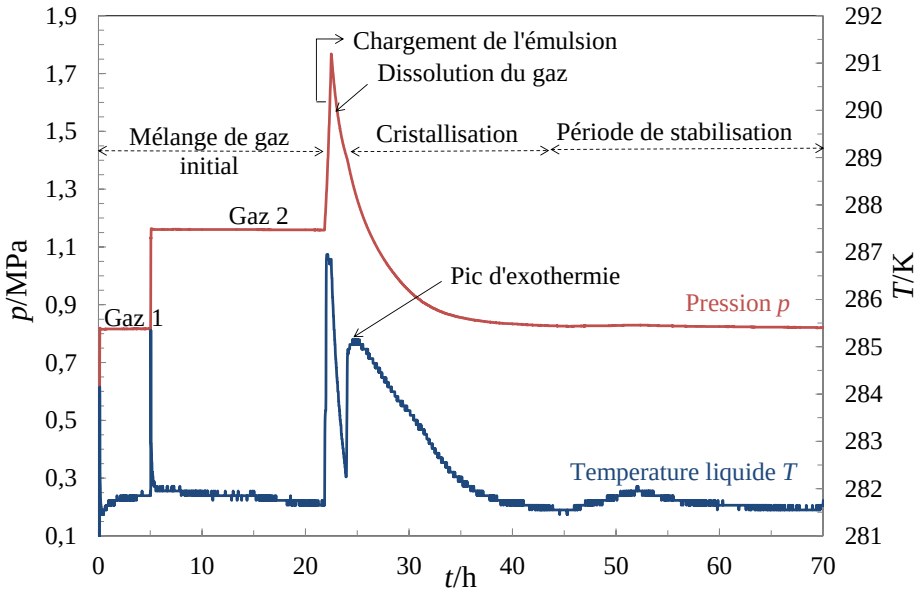


Figure II.19 Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP : évolutions de la pression et de la température dans le temps. Micro emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =6,61% et une composition initiale du gaz $y'_{CO_2,0}/y'_{N_2,0}$ =71,8%/28,2%

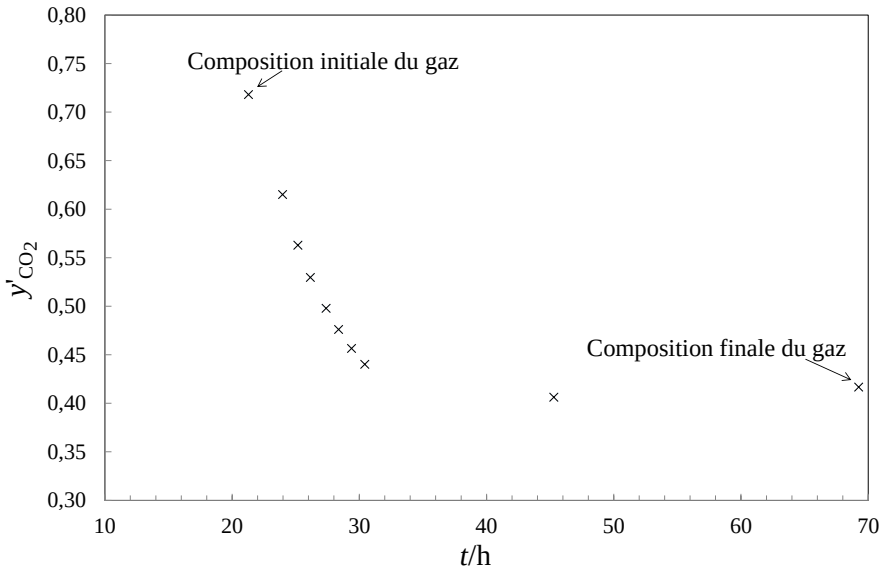


Figure II.20 Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP : évolution de la composition du gaz dans le temps pour une micro emulsion CP/eau $w_{CP,0}^{EM}$ =6,61%

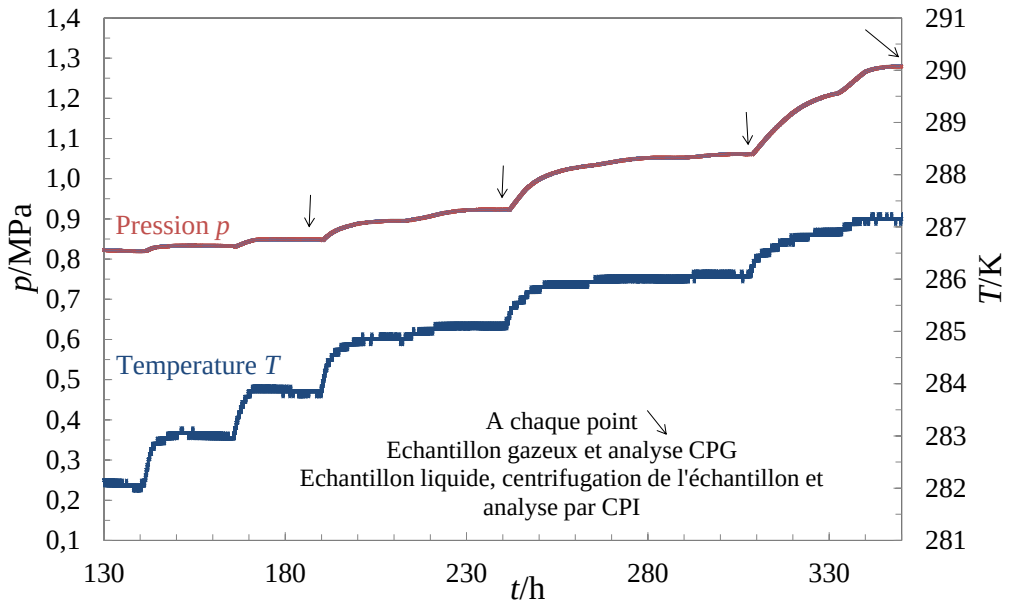


Figure II.21 Dissociation des hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP : évolutions de la pression et de la température dans le temps, micro emulsion CP/eau avec $w_{CP,0}^{EM}$ =6,61 % et une composition initiale du gaz $y'_{CO_2,0}/y'_{N_2,0}$ =71,8%/28,2%

II.6.4. Etude de la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 en présence de la sonde FBRM®

La cristallisation des hydrates mixtes de CP +CO_2 a été étudiée à basse pression en présence de la sonde FBRM®. Le Tableau II.7 décrit le système étudié.

Tableau II.7 Système : cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2

Gaz	Fraction massique en CP	Rapport en Tween80®	Nitrate de lithium	Configuration du réacteur
CO_2	1,5 à 8 %	0,4 g/kg d'eau à 10 g/kg d'eau	10 mg/ kg d'eau	Présence de la sonde FBRM®

Le protocole expérimental (uniquement l'étape de cristallisation) décrit dans le paragraphe II.6.3 est repris quasiment à l'identique. Les principales différences concernent les points suivants :

- la cellule en Pyrex n'est pas utilisée ; la sonde FBRM® est installée dans le réacteur,
- les cycles purge/chargement/vidange sont évités en utilisant une pompe à vide ; le réacteur et les canalisations de gaz sont donc mis sous vide durant une demi-heure,
- un seul gaz est injecté dans le réacteur (au lieu de deux gaz),
- avant d'injecter l'émulsion dans le réacteur, l'aquisition des CLD de l'émulsion (puis des particules d'hydrates) est lancée et celle-ci est réalisée durant l'expérience,

- durant la cristallisation (et non seulement en fin de cristallisation), des échantillons d'émulsion sont prélevées (lorsque cela est possible) pour calculer la quantité d'eau consommée au cours de la cristallisation.

II.6.5. Préparation d'un échantillon

Lorsqu'un échantillon d'émulsion est prélevé (se reporter aux §II.6.3 et II.6.4), celui-ci contient du lithium, de l'eau, du tensioactif et du cyclopentane (en très faible quantité). Afin de mesurer la quantité de lithium présente au sein de la phase liquide aqueuse, une centrifugation de l'échantillon est effectuée. L'échantillon (entre 2 et 3 cm^3) est ainsi centrifugé (§II.3.3) durant 20 min à une vitesse de 5000 $tr.min^{-1}$ avec une vitesse de montée de 8 (sur 10) et une vitesse de descente de 2 (sur 10). Une séparation distincte des deux phases est obtenue. Puis, à l'aide d'une pipette électronique, la phase aqueuse est récupérée (entre 1 et 2 ml) et est transférée dans un tube en verre bouché (Figure II.22). Enfin, l'échantillon est stocké dans un réfrigérateur ou directement au laboratoire (en hiver) en attente d'analyse par CPI ((§II.3.2)) pour mesurer la concentration de lithium dans la phase aqueuse.

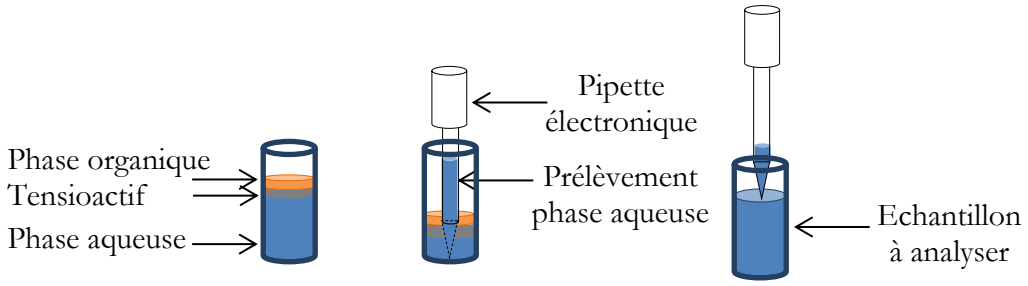


Figure II.22 Echantillonnage après centrifugation de l'échantillon

Chapitre

III. Etude thermodynamique

Les données d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 sont présentés dans ce chapitre.

Dans la première partie de ce chapitre, quelques notions thermodynamiques sont définies afin de caractériser les équilibres entre phases.

Puis, dans une seconde partie, les expériences de solubilité effectuées en présence d'une phase gazeuse (CO_2 ou N_2) et d'une ou de plusieurs phases liquides (eau, CP, émulsion CP/eau..) sont présentées. Ces essais ont permis d'estimer les constantes de Henry de chaque gaz j (CO_2 ou N_2) dans l'eau $k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$ *et dans le cyclopentane* $k_{\mathrm{H},j,CP}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})$.

Enfin, des essais expérimentaux ont été réalisées afin de caractériser les conditions d'équilibres des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 à basse pression en présence d'une micro émulsion directe de CP + eau et d'un mélange de gaz CO_2 + N_2. Les conditions d'équilibres en pression, température et composition des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 déterminées sur l'ensemble de la composition gazeuse sont présentées.

Ces points d'équilibres ont été mesurés en présence d'un système quaternaire « phases gazeuse - liquide aqueux - liquide organique CP- hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 ». Le bilan de matière permettant d'estimer la composition en molécules invitées de l'hydrate mixte est par ailleurs détaillé dans cette partie. La sélectivité de captage en CO_2 dans l'hydrate, la diminution de pression associée à l'utilisation du promoteur thermodynamique et le volume de gaz stocké dans la phase hydrate, nommé GSC, sont ensuite exposés.

III.1. Définition de la phase gazeuse

L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (eq. (3.1)) a été adoptée dans cette étude (Soave, 1972) pour définir la phase gazeuse G. Il s'agit d'une forme modifiée de l'équation de van der Walls où la pression est définie comme la somme d'un terme de répulsion (premier élément à droite de l'éq. (3.1)) et d'un terme d'attraction (2nd élément à droite de l'éq. (3.1)) (Vidal, 2003).

$$p = \frac{RT}{\overline{V^G} - b_j} - \frac{a_j(T)}{\overline{V^G}\left(\overline{V^G} + b_j\right)} \tag{3.1}$$

où $\overline{V^G}$ et R sont le volume molaire du gaz et la constante universelle des gaz parfaits R = 8.314 J K^{-1} mol^{-1} (Mohr *et al.*, 2012), respectivement. b_j est le covolume du gaz *j* et a_j est un paramètre fonction de la température du milieu. En présence d'un gaz pur, les coefficients $a_j(T)$ et b_j s'expriment selon les équations (3.2) et (3.3).

$$a_j(T) = \frac{1}{9(2^{1/3}-1)} \frac{R^2 T_{C,j}^2}{p_{C,j}} \left[1 + \left(0,48 + 1,574\omega_j - 0,176\omega_j^2\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{C,j}}}\right)\right]^2 \tag{3.2}$$

$$b_j = \frac{1}{3}(2^{1/3}-1)\frac{RT_{C,j}}{p_{C,j}} \tag{3.3}$$

où ω_j, $p_{C,j}$ et $T_{C,j}$ sont respectivement le facteur acentrique, la pression et la température critiques du gaz *j*. Le Tableau III.1 rassemble les valeurs de ces paramètres pour le CO_2 et l'N_2.

Tableau III.1 Paramètres de la phase gazeuse du CO_2 et de l'N_2

Gaz *j*	p_C (MPa)	T_C (K)	ω_j (-)
CO_2	7,28	304,2	0,225
N_2	3,35	126,2	0,040

Dans le domaine de pression étudié, l'équation d'état SRK est adaptée à notre système pour définir la phase gazeuse (Bouchemoua, 2012 ; Freire Brântuas, 2013 ; Thiam, 2008). L'équation d'état de Peng Robinson (Vidal, 2003) est une autre alternative et donne des résultats similaires.

En présence d'un mélange de gaz, les règles de mélange s'appliquent en accord avec les définitions de Soave (1972). L'équation (3.1) s'applique mais le coefficient $a_j(T)$ devient à présent dépendant de la température et de la composition du gaz ($a\left(T, \vec{y}\right)$) selon :

$$a\left(T, \vec{y}\right) = \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_k y_j \, a_{kj}(T) \tag{3.4}$$

où $\vec{y} = (y_1, \ldots, y_{r-1}, y_{r+1}, \ldots, y_N)$ est le vecteur de fractions molaires indépendantes de la phase gazeuse. La fraction molaire y_j du gaz *j* dans *N* composants est calculée selon :

$$y_j = n_j \Big/ \sum_{l=1}^{N} n_l \quad (k = 1, \ldots, N) \tag{3.5}$$

où n_j est le nombre de moles du gaz *j* présent dans la phase gazeuse. Les valeurs de $a_{kj}(T)$ sont calculées par la règle de mélange suivante :

$$a_{kj}(T) = (a_k(T)\, a_j(T))^{1/2} (1 - k_{kj}) \quad (k = 1, \ldots, N\,;\; j = 1, \ldots, N) \tag{3.6}$$

où k_{kj} est le coefficient d'interaction binaire. Dans l'équation (3.6), si $k = j$ alors $k_{kj} = 0$. De plus, dans le cas du mélange CO_2-N_2, si $k \neq j$ alors $k_{kj} = 0$. Enfin, dans l'équation (3.6), la valeur de $a_j(T)$ (ou $a_k(T)$) est estimée à partir de l'équation (3.2) pour chaque soluté *j* (ou *k*).

En présence d'un mélange de gaz, le paramètre b_j devient fonction de la composition de la phase gazeuse, soit $b\left(\vec{y}\right)$, et est calculé selon la règle de mélange suivante :

$$b(\vec{y}) = \sum_{j=1}^{N} y_j b_j \tag{3.7}$$

L'équation SRK étant explicite en pression, un réarrangement doit être effectué pour obtenir l'expression du facteur de compressibilité Z. Le facteur de compressibilité Z représente l'écart à l'idéalité de la phase gazeuse et est donné par l'équation (3.8) :

$$Z = \frac{pV^{\mathrm{G}}}{nRT} = \frac{\overline{V^{\mathrm{G}}}}{\overline{V}^{G}_{\,gaz\ parfait}} \tag{3.8}$$

Le facteur de compressibilité Z est la solution de l'équation cubique (3.9) dérivée de l'équation (3.1). Le développement de cette équation est présenté dans la thèse de Bouchemoua (2012).

$$Z^3 - Z^2 + \left(A - B^2 - B\right)Z - AB = 0 \tag{3.9}$$

Les expressions des paramètres A et B sont présentées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 Paramètres de l'équation cubique explicite en *Z*

Paramètre	Expression pour un gaz pur	Expression pour un mélange de gaz
A	$\frac{a_j(T)\,p}{R^2T^2}$ eq. (3.10)	$\frac{a\left(T,\vec{y}\right)p}{R^2T^2}$ eq. (3.11)
B	$\frac{b_j\,p}{RT}$ eq. (3.12)	$\frac{b\left(\vec{y}\right)p}{RT}$ eq.(3.13)

L'équation (3.9) est résolue algébriquement en posant l'équation (3.14).

$$Z^3 + uZ^2 + qZ + r = 0 \tag{3.14}$$

où u=-1, $q = A - B^2 - B$ et $r = -AB$. En définissant les paramètres m et s d'après les équations (3.15) et (3.16), le discriminant de l'équation (3.14) est calculé à partir de l'équation (3.17).

$$m = q - \frac{u^3}{3} \tag{3.15}$$

$$s = r + \frac{2u^3 - 9uq}{27} \tag{3.16}$$

$$\Delta = \frac{s^2}{4} + \frac{m^3}{27} \tag{3.17}$$

La solution de l'équation (3.14) est fonction du signe du discriminant Δ.

Pour Δ<0, la solution est : $$Z = \frac{-u}{3} + 2\sqrt{\frac{-m}{3}}\cos\left(\frac{\Phi}{3}\right) \tag{3.18}$$

où $$\cos(\Phi) = -\frac{s}{|s|}\cdot\sqrt{\frac{-27s^2}{4m^3}} \tag{3.19}$$

Pour Δ >0, la solution est : $$Z = \frac{-u}{3} + \left(\sqrt{\Delta} - \frac{s}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\sqrt{\Delta} - \frac{s}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3.20}$$

La définition du coefficient de fugacité ϕ_j^G est à présent introduite. Ce dernier caractérise l'écart aux lois des gaz parfaits et l'écart aux lois des mélanges idéaux d'un fluide (Vidal, 2003). La relation suivante relie le coefficient de fugacité ϕ_j^G et la fugacité d'un gaz j $f_j^G(T,p)$ pour un gaz pur ($y_j = 1$):

$$\phi_j^G = \frac{f_j^G(T,p)}{p} \tag{3.21}$$

Dans un mélange de gaz, le coefficient de fugacité partiel ϕ_j^G d'un gaz j dans N composants est défini selon la relation (3.22) (Vidal, 2003) :

$$\phi_j^G = \frac{f_j^G(T,p,\vec{y})}{y_j p} \tag{3.22}$$

A partir de la définition de la fugacité (reliée à l'enthalpie libre du système), le coefficient de fugacité ϕ_j^G peut-être définie autrement :

$$RT\ln(\phi_j^G) = \int_0^p \left(\overline{V_j^G} - \frac{RT}{p}\right)dp \tag{3.23}$$

où $\overline{V_j^G}$ est, dans le cas d'un gaz pur, le volume molaire du gaz j et dans le cas d'un mélange de gaz à N composants, le volume molaire partiel $\overline{V_j^G} = \left(dV^G / dN_j\right)_{T,p,N_{i\neq j}}$ du gaz j. La relation

(3.23) est ensuite exprimée à partir de l'équation (3.8) et de l'équation d'état de SRK (3.1), ce qui permet de relier le coefficient de fugacité ϕ_j^G au coefficient de compressibilité Z par la relation suivante (Soave, 1972). Pour un gaz pur :

$$\ln \phi_j^G = Z - 1 - \ln\left(Z - \frac{b_j p}{RT}\right) - \frac{a_j}{b_j RT} \ln\left(1 + \frac{b_j p}{RTZ}\right) \tag{3.24}$$

Dans le cas d'un mélange binaire de gaz nommés *i* et *j,* l'expression du coefficient de fugacité partiel devient pour chaque composant *i* et *j* (Soave, 1972) :

$$\ln \phi_i^G = \frac{b_i}{b(\vec{y})}(Z-1) - \ln\left(Z - \frac{b(\vec{y})p}{RT}\right) - \frac{a(T,\vec{y})}{b(\vec{y})RT}\left(\frac{2}{a(T,\vec{y})}\left(y_i a_i + (1-y_i)a_{ij}\right) - \frac{b_i}{b(\vec{y})}\right)\ln\left(1 + \frac{b(\vec{y})p}{RTZ}\right) \tag{3.25}$$

$$\ln \phi_j^G = \frac{b_j}{b(\vec{y})}(Z-1) - \ln\left(Z - \frac{b(\vec{y})p}{RT}\right) - \frac{a(T,\vec{y})}{b(\vec{y})RT}\left(\frac{2}{a(T,\vec{y})}\left(y_j a_{ij} + (1-y_j)a_j\right) - \frac{b_j}{b(\vec{y})}\right)\ln\left(1 + \frac{b(\vec{y})p}{RTZ}\right) \tag{3.26}$$

où les valeurs de a_i, a_j, a_{ij} et $a(T,\vec{y})$ sont calculées à partir des équations (3.2), (3.4) et (3.6). Les valeurs de b_i, b_j et $b(\vec{y})$ sont estimées à partir des équations (3.3) et (3.7).

III.2. Solubilité des gaz dans les liquides

Compte tenu du domaine de pression et de température en jeu, la solubilité de chaque gaz dans chaque liquide est jugée suffisamment faible pour considérer qu'un système (phase gazeuse + une ou deux phases liquides) se trouve à l'état infiniment dilué. Par ailleurs, en présence d'un mélange de solutés gazeux, les interactions entre les composés gazeux sont négligées.

En présence d'une émulsion, chaque soluté gazeux se solubilise dans chacune des phases liquides jusqu'à atteindre sa solubilité. Chaque sous-système (une phase liquide + un gaz *j*) est traité de manière indépendante. Quatre sous-systèmes existent : soluté CO_2 - phase organique CP, soluté CO_2 - phase aqueuse, soluté N_2 - phase aqueuse, soluté N_2 - phase organique CP. La phase organique (CP) étant insoluble dans l'eau, sa solubilité dans la phase aqueuse est négligée. De la même façon, la solubilité de l'eau dans la phase organique est négligée. Ainsi, les interactions entre les différents composants liquides et gazeux sont omises.

Dans ce qui suit, la phase aqueuse est notée L_w tandis que la phase organique est nommée L_{hc}. La fugacité d'un soluté gazeux *j* (CO_2 ou N_2) dans une phase liquide (L_w ou L_{hc}) est exprimée en considérant chaque sous-système (une phase liquide + un soluté *j*) comme une solution idéale indépendante. La convention asymétrique pour définir l'état de référence en phase liquide est par ailleurs usée : la notion de constante de Henry est donc introduite. Que ce soit pour le dioxyde de carbone ou bien pour l'azote, cette convention asymétrique est utilisée, bien qu'en toute rigueur, celle-ci convienne mieux à des « gaz permanents » de type azote ou méthane dont la température critique est inférieure au domaine de température étudié (Vidal,

2003). Mais compte tenu du domaine de pression et de température considéré, cette convention peut être aussi utilisée dans le cas du dioxyde de carbone.

La constante de Henry $k^{\pi}_{\mathrm{H},j}(T,p)$ permet de définir la fugacité de référence de la phase liquide à l'état infiniment dilué selon l'expression (Vidal, 2003) :

$$k^{\pi}_{\mathrm{H},j}(T,p) = \lim_{x^{\pi}_j \to 0}\left(\frac{f^{\pi}_j(T,p,\overrightarrow{x^{\pi}})}{x^{\pi}_j}\right) \tag{3.27}$$

où x^{π}_j est la fraction molaire du soluté gazeux *j* dans la phase liquide π. La fugacité d'un gaz *j* dans une phase liquide π ($\pi = \mathrm{L_w}$ ou $\mathrm{L_{hc}}$) est calculée à partir de l'équation :

$$f^{\pi}_j(T,p,\overrightarrow{x^{\pi}}) = x^{\pi}_j \gamma^{*,\pi}_j k^{\pi}_{\mathrm{H},j}(T,p) \tag{3.28}$$

où $\gamma^{*,\pi}_j$ est le coefficient d'activité du composant gazeux *j* dans la phase liquide et est pris égal à l'unité. $k^{\pi}_{\mathrm{H},j}(T,p)$ (unité Pa) est la constante de Henry du composant gazeux *j* solubilisé dans la phase liquide π. En considérant que la phase liquide est incompressible, ce qui implique que le volume molaire partiel du gaz *j* dans la phase liquide ne dépend pas de la pression, l'expression suivante est dérivée :

$$k^{\pi}_{\mathrm{H},j}(T,p) = k^{\pi}_{\mathrm{H},j}(T,p^{\mathrm{o},\sigma}_j)\exp\left(\frac{V^{\infty}_{\mathrm{m},j}\left(p - p^{\mathrm{o},\sigma}\right)}{RT}\right) \tag{3.29}$$

Dans la relation (3.29), l'influence de la pression sur le calcul de la fugacité est prise en compte par l'intermédiaire de l'introduction du facteur de Poynting $\mathrm{Poynting} = \exp(V^{\infty}_{\mathrm{m},j}\ p - p^{\mathrm{o},\sigma}\ /RT)$. Le volume molaire partiel du gaz *j* dans la phase liquide se confond par ailleurs avec le volume molaire partiel du gaz *j* à dilution infinie $V^{\infty}_{\mathrm{m},j}$ pour le cas d'un gaz faiblement soluble. La pression de vapeur saturante du liquide $p^{\mathrm{o},\sigma}$ est très inférieure à la pression de formation des clathrates hydrates, elle est négligée ($p^{\mathrm{o},\sigma} = 0$). Cela entraine que l'eau ou le CP ne sont pas considérés dans la phase gazeuse. Le volume molaire partiel du gaz *j* dans la phase liquide à dilution infinie $V^{\infty}_{\mathrm{m},j}$ est calculé à partir de l'expression proposée par Vidal (2003) :

$$\frac{V^{\infty}_{\mathrm{m},j}\,p_{\mathrm{C},j}}{RT_{\mathrm{C},j}} = \sum_{k=0}^{2}\eta_k\left(\frac{T_{\mathrm{r},j}\,p_{\mathrm{C},j}}{CED_s}\right)^k \tag{3.30}$$

où η_0, η_1 et η_2 sont des paramètres empiriques dont les valeurs numériques sont respectivement 9,526, 2,976 et 0,086. CED_s est la densité d'énergie cohésive du solvant π en MPa. Les travaux de Koenhen et Smolders (1975) regroupe de nombreuses valeurs de CED_s pour de nombreux liquides. Pour l'eau et le cyclopentane, les valeurs suivantes sont utilisées $CED_{\mathrm{w}} = 2304\ \mathrm{MPa}$ et $CED_{\mathrm{CP}} = 274,2\ \mathrm{MPa}$.

III.3. Détermination des constantes de Henry

Une campagne d'essais a été réalisée afin de déterminer les constantes de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau $k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$ et dans le cyclopentane $k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})$. Pour cela, les expériences ont été réalisées en présence de trois systèmes : le cyclopentane pur, l'eau pure et des émulsions de CP dans de l'eau à différentes fractions massiques $w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ de CP. Cette procédure permet d'estimer l'influence réciproque du CP et de l'eau sur la solubilité du CO_2 en émulsion. Une relation générale, obtenue à partir du bilan de matière, permet de déterminer la solubilité du CO_2 dans les deux phases liquides (CP et eau) simultanément (équation (3.40)). Cette relation est ensuite utilisée dans le paragraphe III.4.4 où les conditions d'équilibre des hydrates mixtes de $CO_2 + N_2 + CP$ sont étudiées. Elle permet d'estimer le nombre de moles de CO_2 solubilisé dans les phases liquides restantes ($L_w + L_{hc}$) à l'équilibre thermodynamique dans le système quaternaire « hydrates mixtes de $CO_2 + N_2 + CP$, L_w, L_{hc}, G ». Cette relation est de plus utilisée pour l'étude cinétique de la dissolution d'un gaz pur présentée dans le chapitre IV.

III.3.1. L'équilibre de solubilité

Le système comporte une ou deux phases liquides et une phase gazeuse pure de dioxyde de carbone ou d'azote. Le système est à l'équilibre thermodynamique pour chaque palier de pression et de température (p, T) étudié. En effet, chaque palier (p, T) est maintenu de nombreuses heures de manière à obtenir l'équilibre de solubilité. La procédure expérimentale est présentée dans le paragraphe II.6.1.

En présence d'une phase aqueuse et dans le cas particulier d'une phase gazeuse comportant du CO_2, selon les conditions de température et de pression en jeu, le CO_2 peut se dissocier et participer à des réactions acido-basiques pour former les espèces ioniques HCO_3^-, CO_3^{2-} et neutre H_2CO_3. Cependant, dans le domaine de pression et de température étudié, l'influence des produits de l'hydrolyse du CO_2 sur sa solubilité peut être négligée et seule l'espèce moléculaire $CO_{2(aq)}$ est conservée (Diamond et Akinfiev, 2003; Scharlin, 1996). L'équilibre thermodynamique entre les phases liquides L_w, L_{hc} et gazeuse G se traduit par l'obtention de l'égalité des fugacités f du gaz *j* dans chaque phase fluide, donnée par l'équation (3.31) :

$$f_j^{\mathrm{L_w}}(T, p, \vec{x}^{\mathrm{L_w}}) = f_j^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p, \vec{x}^{\mathrm{L_{hc}}}) = f_j^{\mathrm{G}}(T, p, \vec{y}) \;;\; j = \mathrm{CO_2 \text{ ou } N_2} \qquad (3.31)$$

où $f_j^{\mathrm{L_w}}(T, p, \vec{x}^{\mathrm{L_w}})$, $f_j^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p, \vec{x}^{\mathrm{L_{hc}}})$ et $f_j^{\mathrm{G}}(T, p, \vec{y})$ représentent les fugacités du gaz *j* dans la phase aqueuse, la phase organique et la phase gazeuse, respectivement. $\vec{x}^{\mathrm{L_w}}$, $\vec{x}^{\mathrm{L_{hc}}}$ et $\vec{y}$ sont les vecteurs des fractions molaires des gaz dans les phases indiquées ci-dessus, respectivement. Des modèles appropriés sont nécessaires pour calculer les fugacités du soluté *j* dans chaque phase en présence. Dans cette étude, l'approche gamma-phi ($\gamma - \varphi$) est préférée (O'Connell et Haile, 2005). Celle-ci a été par ailleurs adoptée dans les modèles de solubilité de Holder *et al.* (1988) et de Sloan et Koh (2007) qui seront présentés dans le paragraphe suivant.

La fugacité du gaz *j* dans la phase gazeuse $f_j^{\mathrm{G}}(T, p, \vec{y})$ est calculée à partir des équations (3.8), (3.21) et (3.24) du paragraphe III.1. La fugacité du gaz *j* solubilisé dans une phase liquide π, $f_j^{\pi}(T, p, \vec{x}^{\pi})$, avec $\pi = L_{\mathrm{w}}$ ou L_{hc}, est quant à elle exprimée à partir de l'équation (3.28) du paragraphe III.2. En introduisant les équations (3.21) et (3.28) dans l'équation (3.31), l'équilibre thermodynamique entre les trois phases en présence est défini selon l'égalité (3.32) :

$$\phi_j^{\mathrm{G}}\, p = x_j^{\mathrm{L_w}} \gamma_j^{*,\mathrm{L_w}} k_{\mathrm{H},\,j,\,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p) = x_j^{\mathrm{L_{hc}}} \gamma_j^{*,\mathrm{L_{hc}}} k_{\mathrm{H},\,j,\,\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p) \tag{3.32}$$

Dans l'équation (3.32), il est important de souligner que la présence de molécules d'eau et de CP dans la phase gazeuse est négligée (les pressions de vapeur saturante de chaque phase liquide sont négligées). En effet, à la température étudiée (<287,15 K), les pressions de vapeur saturante des liquides sont très inférieures à la pression opératoire et cette approximation est donc parfaitement acceptable tant que la pression reste modérée. Par conséquent, les relations pour calculer la fugacité d'un gaz pur sont appliquées (voir III.1). D'après les hypothèses énoncées dans le paragraphe III.2, $\gamma_j^{*,\mathrm{L_w}} = \gamma_j^{*,\mathrm{L_{hc}}} = 1$, l'équation (3.32) se simplifie selon :

$$\phi_j^{\mathrm{G}}\, p = x_j^{\mathrm{L_w}} k_{\mathrm{H},\,j,\,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p) = x_j^{\mathrm{L_{hc}}} k_{\mathrm{H},\,j,\,\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p) \tag{3.33}$$

Dans le domaine de pression étudié, la constante de Henry varie très peu avec la pression (p<2MPa). En effet, le facteur de Poynting $\exp(V_{\mathrm{m},\,j}^{\infty}\, p / RT)$ (cf. III.2), en présence de cyclopentane pur, oscille entre 1,01 et 1,02. En présence d'eau pure, sa valeur reste très proche de 1,01. Par conséquent, l'équation (3.29) est simplifiée selon :

$$k_{\mathrm{H},\,j,\,s}^{\pi}(T, p) \simeq k_{\mathrm{H},\,j,\,s}^{\pi}(T, p_s^{\mathrm{o},\sigma})\ ;\ j = \mathrm{CO_2}\ ;\ \pi = \mathrm{L_w\ or\ L_{hc}} \tag{3.34}$$

Le nombre de moles de gaz $n_j^{\mathrm{L_w}}$ solubilisé dans la phase aqueuse est aisément déduit à partir de la première identité à gauche de l'équation (3.33). L'équation (3.35) est un développement de cette identité.

$$n_j^{\mathrm{L_w}} = n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}} \frac{\phi_j^{\mathrm{G}}\, p}{k_{\mathrm{H},\,j,\,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} = (1 - w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}})\, m_0^{\mathrm{EM}} \frac{\phi_j^{\mathrm{G}}\, p}{M_{\mathrm{w}} k_{\mathrm{H},\,j,\,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \tag{3.35}$$

où $n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}}$ et M_{w} sont le nombre de moles d'eau liquide présent dans la phase aqueuse et la masse molaire de l'eau, respectivement. $w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ et m_0^{EM} sont la fraction massique en CP dans l'émulsion CP/eau et la masse d'émulsion introduite dans le réacteur, respectivement. Dans l'équation (3.35), l'approximation suivante est considérée ($n_j^{\mathrm{L_w}} \ll n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}}$), soit $x_j^{\mathrm{L_w}} \simeq n_j^{\mathrm{L_w}} / n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}}$, ce qui revient à confondre fraction et rapport molaire. Le nombre de moles d'eau présent dans l'émulsion $n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}}$ est relié à la fraction massique en CP $w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ dans l'émulsion et à la masse d'émulsion totale m_0^{EM} selon :

$$n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}} = \frac{(1 - w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}})\, m_0^{\mathrm{EM}}}{M_{\mathrm{w}}} \tag{3.36}$$

Le nombre de moles de gaz $n_j^{\mathrm{L_{hc}}}$ solubilisé dans la phase organique est calculé à partir de la seconde identité à droite de l'équation (3.33) :

$$n_j^{\mathrm{L_{hc}}} = \frac{w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}} M_{\mathrm{w}} k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})}{(1-w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}) M_{\mathrm{CP}} k_{\mathrm{H},j,\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})} n_j^{\mathrm{L_w}} \tag{3.37}$$

où M_{CP} est la masse molaire du cyclopentane. Dans l'équation (3.37), l'approximation suivante est considérée ($n_j^{\mathrm{L_{hc}}} \ll n_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{L_{hc}}}$), soit $x_j^{\mathrm{L_{hc}}} \simeq n_j^{\mathrm{L_{hc}}} / n_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{L_{hc}}}$. Le nombre de moles de CP présent dans l'émulsion $n_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{L_{hc}}}$ est relié au nombre de moles d'eau présent dans l'émulsion $n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}}$ selon la relation :

$$\frac{n_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{L_{hc}}}}{n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{L_w}}} = \frac{w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}} M_{\mathrm{w}}}{\left(1-w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}\right) M_{\mathrm{CP}}} \tag{3.38}$$

Le bilan de matière total du gaz *j* est :

$$n_j^{\mathrm{EM}} = n_j^{\mathrm{L_w}} + n_j^{\mathrm{L_{hc}}} \tag{3.39}$$

En introduisant les équations (3.35) et (3.37) dans l'équation (3.39), la relation (3.40) est obtenue :

$$\frac{n_j^{\mathrm{EM}} M_{\mathrm{w}}}{\phi_j^{\mathrm{G}} p m_0^{\mathrm{EM}}} = w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}} \left(\frac{M_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{CP}} k_{\mathrm{H},j,\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})} - \frac{1}{k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \right) + \frac{1}{k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \tag{3.40}$$

Le bilan de matière du gaz *j* dans la phase gazeuse permet d'estimer le nombre de moles de gaz *j* solubilisé dans les phases liquides selon :

$$n_j^{\mathrm{EM}} = \frac{1}{R} \left(\frac{p_0 V_{\mathrm{R}}}{Z_0 T_0} - \frac{p V^{\mathrm{G}}}{Z T} \right) \tag{3.41}$$

L'indice 0 correspond à l'instant $t = 0$ où seule la phase gazeuse est chargée dans le réacteur (Figure II.16). L'indice 0 représente aussi l'état de l'émulsion initiale (qui n'est pas consommée durant l'expérience). Les quantités sans indice représentent l'équilibre thermodynamique (p, T) réalisé après chaque palier de pression et de température (Figure II.16). Les coefficients de compressibilité Z_0 et Z sont estimés à partir de l'équation (3.18) ou (3.20) du paragraphe III.1. Le volume de la phase gazeuse V^{G} est calculé à partir de la relation (3.42) où le volume total du réacteur, noté V_{R}, et le volume total de l'émulsion V_0^{EM} sont connus. On remarquera ici que la variation du volume liquide dû à la solubilisation des gaz est négligée.

$$V^{\mathrm{G}} = V_{\mathrm{R}} - V_0^{\mathrm{EM}} \tag{3.42}$$

Le volume total de l'émulsion V_0^{EM} est mesuré avant son introduction dans le réacteur. Enfin, en présence d'une phase aqueuse pure ($w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}} = 0$), l'équation (3.40) reste valable et relie directement la constante de Henry du gaz *j* dans le solvant $\mathrm{L_w}$ au nombre de moles de gaz

solubilisé (n_j^{EM} devient $n_j^{L_w}$ et m_0^{EM} devient $m_0^{L_w}$). De la même manière, en présence d'une phase organique pure ($w_{CP,0}^{EM} = 1$), l'équation (3.40) s'applique.

III.3.2. Solubilité du CO_2 dans une émulsion CP + eau

Les systèmes testés sont récapitulées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 Données sur les essais : fraction massique en CP $w_{CP,0}^{EM}$, masse et volume d'émulsion m_0^{EM}, V_0^{EM}, pression initiale (sans liquide) p_0 et pression $p_{0,apajoutliq}$ juste après l'ajout de liquide(s)

Essai	p_0 / MPa	$p_{0,apajoutliq}$ / MPa	$w_{CP,0}^{EM}$ / %	m_0^{EM} / g	V_0^{EM} / dm^3
1	0,91	1,26	0,00	800,00	0,800
2	0,91	1,26	0,00	801,00	0,801
3	0,84	1,20	1,76	818,01	0,820
4	0,84	1,19	1,83	800,04	0,805
5	0,94	1,10	3,60	800,06	0,810
6	0,91	1,29	7,67	800,52	0,820
7	0,62	0,98	17,23	918,76	1,000
8	0,62	0,95	27,80	837,17	0,941
9	0,64	0,81	63,54	587,62	0,709
10	0,90	0,73	100,00	373,85	0,500
Incertitudes de mesure relatives : $u_r(m_0^{EM}) = 0,3\%$, $u_r(V_0^{EM}) = 0,25\%$, $u_{c,r}(w_{CP,0}^{EM}) = 0,5\%$, $u_r(p) = 0,5\%$. La sonde de pression utilisée possède une précision absolue de 0,1 bar (se reporter à l'annexe VI.4).					

En présence d'une fraction massique en CP inférieure ou égale à 17,23 %, une émulsion directe consistant en de fines gouttelettes de CP dans une phase continue d'eau est formée. Lorsque la fraction massique en CP dépasse la valeur de 17,23 %, l'émulsion se modifie et devient moins stable. A la valeur de 27,80 %, l'émulsion inverse est obtenue. Cette inversion d'émulsion est confirmée par le changement de la valeur de la constante de transfert gaz/liquide $k_l a$ qui augmente brusquement dès lors que la phase continue devient le CP. Cette étude est présentée dans le chapitre IV.

Dans chaque expérience, le premier palier de température est à 284 K environ et la température est ensuite diminuée par palier de 1 K jusqu'à atteindre la température de 278 K environ (se reporter au paragraphe II.6.1).

Compte tenu de la température et de la pression en jeu (<1 MPa), le domaine de formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 ne peut pas être évité (Figure III.1). Par ailleurs, les hydrates de CP se forment à une température inférieure à 280,22 K (Fan *et al.*, 2001).

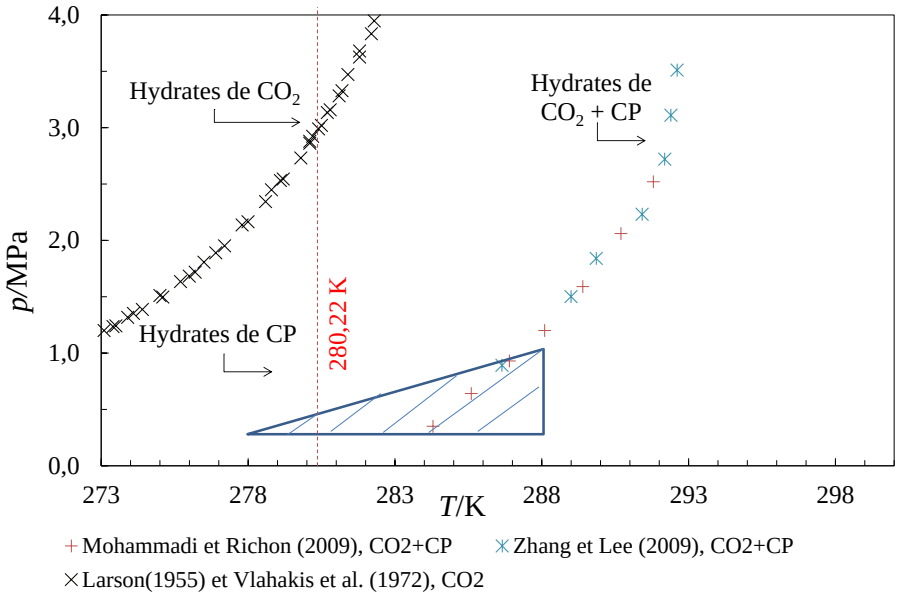


Figure III.1 Courbes d'équilibre des hydrates de CO_2 pur et des hydrates mixtes de CP + CO_2 : domaine d'étude des expériences de solubilité

Pour éviter la nucléation des hydrates de CP + CO_2 et des hydrates de CP, les expériences ont été réalisées à basse pression de manière à avoir une faible force motrice (Figure III.1, triangle bleu). En effet, le temps d'induction est lié à la sursaturation, donc à la pression, et s'allonge lorsque celle-ci est faible (Kashchiev et Firoozabadi (2003), Englezos *et al.*, 1987; Linga *et al.*, 2007; Sloan et Koh, 2007). Par ailleurs, selon Zhang et Lee (2009a), le temps d'induction en présence de CP est d'autant plus court que la quantité de CP dans le système est importante : à haute teneur en CP ($w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ >17,23 %), la pression opératoire initiale du système a donc été abaissée à 0,62 MPa pour n'étudier que la solubilisation du gaz en émulsion. Enfin, en dessous de 278,15 K, la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 a été quelquefois observée (bien que non systématique) pour $w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ >17,23 % : les paliers concernés n'ont pas été conservés.

A chaque température, le terme $n_j^{\mathrm{EM}} M_{\mathrm{w}} / \phi_j^{\mathrm{G}} p\, m_0^{\mathrm{EM}}$ est tracé en fonction de la fraction massique en CP $w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ présente dans l'émulsion. Les constantes de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau $k_{\mathrm{H},\mathrm{CO_2},\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$ et dans le CP $k_{\mathrm{H},j,\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})$ sont aisément déduites en traçant la courbe de tendance reliant ces points (eq. (3.40)). Sur la Figure III.2 sont tracés les points obtenus à la température de 278,3 K. Ces points sont reliés par une courbe de tendance.

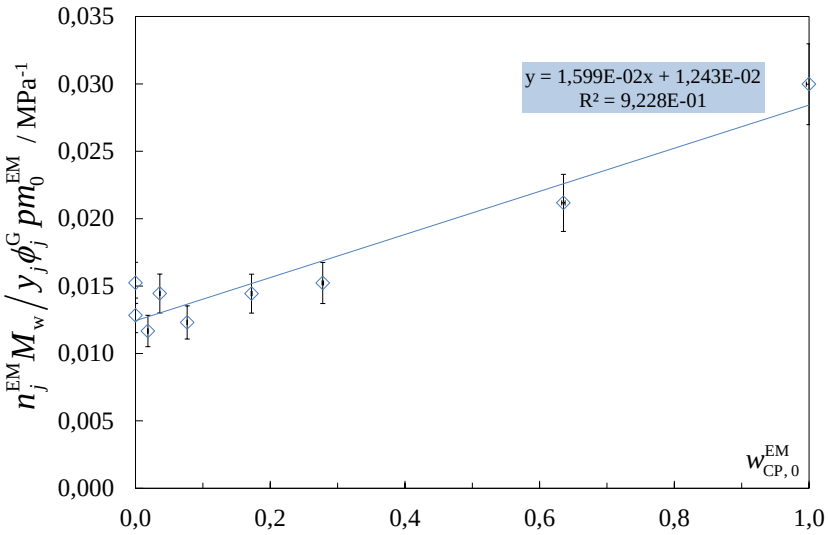


Figure III.2 Détermination des constantes de Henry du CO_2 dans le CP et dans l'eau en émulsion CP/eau à 278,3 K

La constante de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau $k^{L_w}_{H,CO_2,w}(T, p_w^{o,\sigma})$ est égale à l'inverse de l'ordonnée à l'origine de la courbe de tendance. La constante de Henry du dioxyde de carbone dans le CP $k^{L_{hc}}_{H,CO_2,CP}(T, p_{CP}^{o,\sigma})$ est calculée à partir de la pente de la courbe de tendance (voir eq.(3.40)). Pour chaque température, l'allure de la courbe de tendance (Figure III.2) est identique. Les courbes de tendance sont présentées en annexe VI.5. Les constantes de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau et dans le CP à chaque température sont dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 Constantes de Henry du CO_2 dans l'eau $k^{L_w}_{H,CO_2,w}(T, p_w^{o,\sigma})$ et dans le CP $k^{L_{hc}}_{H,CO_2,CP}(T, p_{CP}^{o,\sigma})$ en fonction de la température T

	Mesures en emulsion CP/eau, en MPa		Mesures en phase liquide pure, en MPa	
T/K	$k^{L_w}_{H,CO_2,w}(T, p_w^{o,\sigma})$	$k^{L_{hc}}_{H,CO_2,CP}(T, p_{CP}^{o,\sigma})$	$k^{L_w}_{H,CO_2,w}(T, p_w^{o,\sigma})$	$k^{L_{hc}}_{H,CO_2,CP}(T, p_{CP}^{o,\sigma})$
278,3	80,5	9,0	77,9	8,6
279,2	83,8	9,2	80,3	8,8
280,2	87,9	9,4	83,4	8,9
281,2	91,3	9,6	87,8	9,0
282,2	94,5	9,8	90,7	9,2
283,2	100,4	9,9	[-]	9,4
284,2	105,1	10,0	98,4	9,5
Incertitudes relatives : température $u_r(T) = 0,04$ %, constantes de Henry du CO_2 dans les deux solvants : $u_{c,r}(k^{L_w}_{H,CO_2,w}(T, p_w^{o,\sigma})) = 11,0$ % , $u_{c,r}(k^{L_{hc}}_{H,CO_2,CP}(T, p_{CP}^{o,\sigma})) = 11,6$ %				

Les données expérimentales du Tableau III.4 sont corrélées à partir de l'expression proposée par Krichevsky-Kasarnovsky (Holder *et al.*, 1988). Cette corrélation permet de définir l'évolution de la constante de Henry $k^{\pi}_{\mathrm{H},j,s}(T,p_s^{\mathrm{o},\sigma})$ d'un gaz *j* dans un solvant en fonction de la température.

$$k^{\pi}_{\mathrm{H},j,s}(T,p_s^{\mathrm{o},\sigma}) = \exp\left(\lambda_{-1,j,s}\frac{1}{T}+\lambda_{0,j,s}\right) \quad \text{pour } \pi = \mathrm{L_w}, \mathrm{L_{hc}} \tag{3.43}$$

Le modèle de Holder *et al.* (1988) estime la solubilité d'un gaz *j* dans l'eau $x_j^{\mathrm{L_w}}$:

$$x_j^{\mathrm{L_w}} = \frac{f_G}{k^{\mathrm{L_w}}_{\mathrm{H},j,s}(T,p_j^{\mathrm{o},\sigma})\exp\left(\frac{V^{\infty}_{\mathrm{m},j}\,p}{RT}\right)} \tag{3.44}$$

où f_G est la fugacité du gaz *j* calculée à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson (Vidal, 2003). Dans ce modèle, l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température est donnée par l'équation (3.43). Les paramètres et les unités utilisées dans le modèle de Holder *et al.* (1988) sont rassemblés dans le Tableau III.5. A partir de l'équation (3.43) et des paramètres du Tableau III.5., la constante de Henry d'un gaz *j* dans l'eau est calculée en Atm.

Tableau III.5 Constantes pour calculer la constante de Henry (Holder *et al.* (1988)) du CO_2 et de l'N_2 dans l'eau

Gaz *j*	$\lambda_{0,j,s}$	$\lambda_{-1,j,s}$/K	$V^{\infty}_{\mathrm{m},j}$ /cm^3.mol^{-1}
N_2	17,93	-1933,38	32
CO_2	14,28	-2050,33	32

Le modèle de Sloan et Koh (2007) utilise quant à lui la corrélation suivante pour relier l'évolution de la constante de Henry du gaz *j* dans l'eau avec la température :

$$-\ln\left(k^{\mathrm{L_w}}_{\mathrm{H},j,s}(T,p_j^{\mathrm{o},\sigma})/Atm\right) = H_0 + \frac{H_1}{T} + H_2\ln(T) + H_3T \tag{3.45}$$

où la constante de Henry est en Atm et la température en Kelvin. Les paramètres relatifs à cette équation sont dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 Paramètres pour calculer la constante de Henry : modèle de Sloan et Koh (2007)

Gaz *j*	$k^{\mathrm{L_w}}_{\mathrm{H},j,s}(T,p_j^{\mathrm{o},\sigma})$	H_0	H_1/K	H_2	H_3/K
N_2	[Atm]	-164,98	8432,81	21,56	0,0084
CO_2	[Atm]	-159,85	8741,59	21,67	-0,0011

Pour ces deux modèles, la phase liquide est considérée idéale et la convention asymétrique est appliquée. La pression de saturation est imposée à zéro pour estimer le coefficient de Poynting.

Les logarithmes népériens des données du Tableau III.4 $\ln(k^{\pi}_{\mathrm{H,CO_2},s}(T, p_s^{o,\sigma}))$ sont tracés sur la Figure III.3 en fonction de l'inverse de la température. Les valeurs des constantes de Henry du CO_2 dans l'eau, estimées en appliquant la corrélation du modèle de Hodler et la corrélation du modèle de Sloan, sont aussi rajoutées sur cette figure. Enfin, les logarithmes des constantes de Henry du CO_2 mesurées dans une phase liquide pure (eau (essais 1, 2) ou CP (essai 10), données du Tableau III.4), sont tracés sur la Figure III.3.

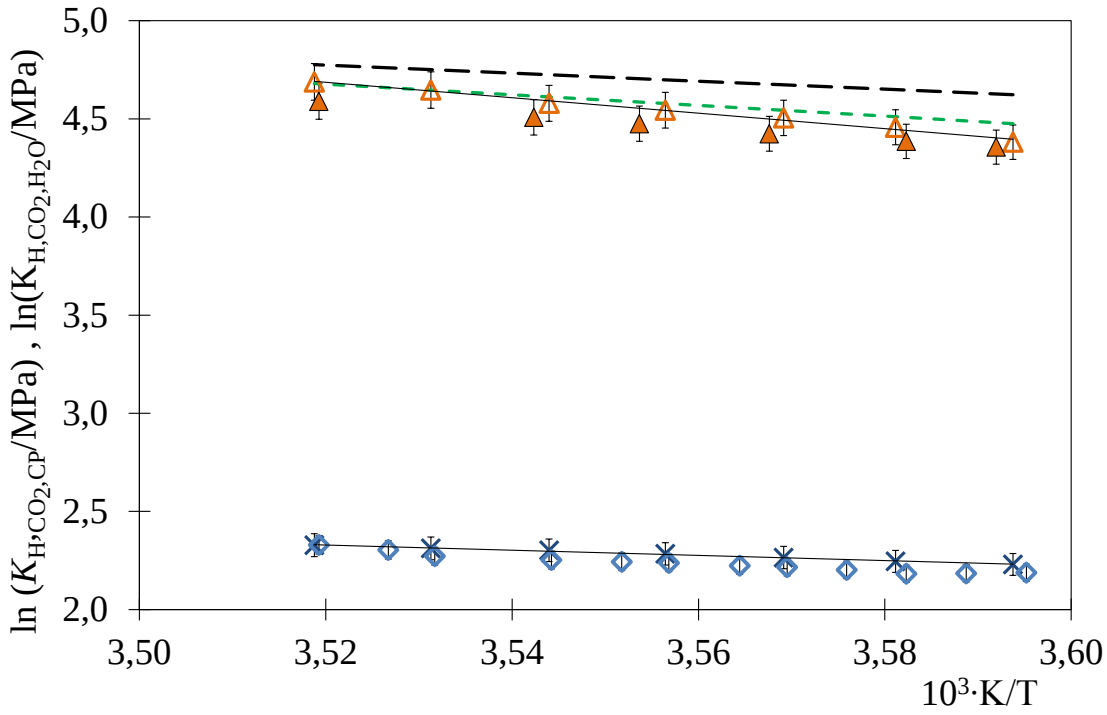


Figure III.3 Evolution du logarithme népérien des constantes de Henry du CO_2 dans l'eau $k^{L_w}_{\mathrm{H,CO_2,w}}(T, p_w^{o,\sigma})$ et dans le CP $k^{L_{hc}}_{\mathrm{H,CO_2,CP}}(T, p_{CP}^{o,\sigma})$ en fonction de l'inverse de la température :

- CO_2, expériences en émulsions CP/eau : dans l'eau (△), dans le CP (×),
- CO_2, dans l'eau pure : mesures expérimentales (△),correlations de Holder *et al.* (1988) (------), et de Sloan et Koh (2007) (— —),
- CO_2, dans le CP pur : mesures expérimentales (◊),
- (—) Courbes de tendance à partir des mesures en émulsion CP/eau.

Sur la Figure III.3, les valeurs des constantes de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau pure se situent dans l'incertitude de mesure de celles mesurées en émulsion. La solubilité du CO_2 au sein de la phase aqueuse n'est pas modifiée par la présence d'une autre phase liquide organique et les mesures réalisées en émulsion sont similaires au système pur. La courbe tracée à partir des paramètres de la corrélation de Sloan et Koh (2007) (équation (3.45)) est proche des valeurs expérimetnales mesurées et se situe dans l'incertitude de mesure. Par contre, nos

données sont quelques peu éloignées de la courbe tracée à partir de la corrélation de Holder *et al.* (1988) (équation (3.43) et Tableau III.5). Les données mesurées se situent en dessous des courbes tracées à l'aide des corrélations de Holder *et al.* (1988) et de Sloan et Koh (2007). Le nombre de moles de gaz solubilisé dans la phase liquide aqueuse est donc légèrement surestimé par rapport à la littérature.

Les mesures des constantes de Henry du dioxyde de carbone dans le CP, en présence de CP pur ou sous forme d'une phase dispersée de CP en émulsion, se situent dans l'incertitude de mesure (Figure III.3). Les mesures en émulsion sont donc similaires à celles réalisées en système pur. La constante de Henry du dioxyde de carbone dans le CP n'est pas affectée par la dispersion du CP dans une phase aqueuse. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature pour effectuer une comparaison avec les valeurs expérimentales.

Sur la Figure III.3, les courbes de tendance des mesures réalisées en émulsion sont tracées. Les paramètres $\lambda_{0,j,s}$ et $\lambda_{-1,j,s}$ (éq (3.43)) et le coefficient de détermination R^2 sont présentés dans le Tableau III.7. Le coefficient de détermination de chaque courbe de tendance est très proche de 1 : la corrélation de Holder *et al.* (1988) est donc adaptée pour modéliser les valeurs de cette étude. La corrélation de Sloan et Koh (2007) aurait pu être utilisée pour corréler les mesures mais la précision obtenue avec celle de Holder *et al.* (1988) est très bonne et la simplicité de cette corrélation a été préférée.

Tableau III.7 Paramètres de l'equation (3.43) obtenus à partir de nos mesures réalisées en émulsion CP/eau

Gaz *j*	Solvant	π	$[k^{\pi}_{\mathrm{H},j,s}]$	$\lambda_{0,j,s}$	$\lambda_{-1,j,s}$/K	Coefficient de determination R^2
CO_2	H_2O	L_w	MPa	17,09	-3535,52	0,9896
CO_2	CP	L_{hc}	MPa	7,29	-1409,60	0,9936
Incertitudes relatives : $u_{c,r}(\lambda_{0,CO_2,H_2O}) = 0,037$, $u_{c,r}(\lambda_{0,CO_2,CP}) = 0,009$, $u_{c,r}(\lambda_{-1,CO_2,H_2O}) = 0,056$ et $u_{c,r}(\lambda_{-1,CO_2,CP}) = 0,038$ (se reporter à l'annexe VI.4)						

III.3.3. Solubilité de l'azote dans l'eau pure

Un essai a été réalisé en présence d'azote et d'eau pure. La Figure III.4 présente les paliers de température et de pression réalisés pour mesurer la solubilité de l'azote dans l'eau pure à différentes températures. Les mesures de solubilité n'ont pas été considérées suffisamment fiables pour les exploiter car l'azote est faiblement soluble dans l'eau.

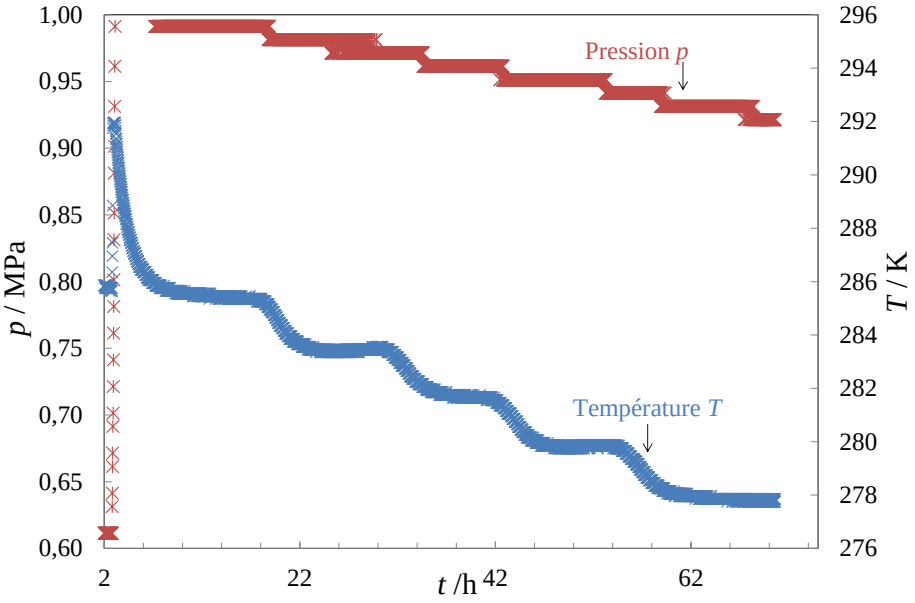


Figure III.4 Evolutions de la pression *p* et de la température liquide *T* en fonction du temps *t* lors d'une expérience de solubilité en présence d'azote et d'eau pure

La constante de Henry de l'azote dans l'eau est estimée par la corrélation (équation (3.43)) issue du modèle de Holder *et al.* (1988). Les paramètres pour l'azote sont récapitulés dans le Tableau III.5. Le nombre d'azote solubilisé dans l'eau est calculé à partir de l'équation (3.46) :

$$x_{N_2}^{L_w} \cong \frac{n_{N_2}^{L_w}}{n_w^{L_w}} \quad \Rightarrow \quad n_{N_2}^{L_w} = \frac{m_w^{L_w} y_{N_2} \phi_{N_2}^{G} p}{M_w k_{H,N_2,w}^{L_w}(T, p_w^{o,\sigma})} \exp\left(-\frac{p V_{m,N_2}^{\infty}}{RT}\right) \tag{3.46}$$

où $x_{N_2}^{L_w}$ et $n_{N_2}^{L_w}$ sont la fraction molaire et le nombre de moles d'azote solubilisé dans l'eau, respectivement, tandis que y_{N_2} et $\phi_{N_2}^{G}$ sont la fraction molaire et le coefficient de fugacité de l'azote dans la phase gazeuse.

En présence d'un gaz pur, la fraction molaire en azote dans la phase gazeuse y_{N_2} est fixée à l'unité et le coefficient de fugacité de l'azote dans la phase gazeuse $\phi_{N_2}^{G}$ est déterminé par la relation (3.24). Dans l'équation (3.46), l'approximation suivante a été utilisée : $n_{N_2}^{L_w} \ll n_w^{L_w}$. Le volume molaire partiel de l'azote dans l'eau V_{m,N_2}^{∞} est calculé à l'aide de la corrélation (éq. (3.30)) proposée par Vidal (2003). En pratique, compte tenu du domaine de pression (<2MPa) étudié, le facteur de Poynting, d'une valeur inférieur à 1,03 est négligé et l'expression (3.40) est alors retrouvée (pour $w_{CP,0}^{EM} = 0$).

Un essai a été enfin réalisé en présence de CP et d'azote purs. La solubilité de l'azote dans le CP est nulle et ne sera donc jamais considérée.

III.3.4. Conclusions

Utiliser une émulsion pour estimer la solubilité d'un gaz dans deux phases liquides est une approche originale et s'est avérée très performante. Les essais valident que les mesures de solubilité d'un gaz sont similaires en présence d'une phase pure de solvant et d'une émulsion. La fiabilité de la mesure n'est pas affectée par la présence des deux phases. Il n'est donc pas nécessaire de faire les mesures dans deux phases distintes. De plus, les mesures des constantes de Henry du CO_2 dans l'eau concordent avec les valeurs de la littérature (Sloan et Koh, 2007). La méthode expérimentale est ainsi validée.

L'inversion de l'émulsion directe a été visualisée expérimentalement. En dessous d'une fraction massique en CP de 17,23 %, l'émulsion est directe et consiste en de fines gouttelettes de CP dans une phase continue d'eau. Lorsque la fraction massique en CP dépasse la valeur de 17,23 %, l'émulsion se modifie et devient moins stable. A la valeur de 27,80 %, les phases organique et aqueuse se séparent rapidement sans agitation. La transition entre l'émulsion directe et inverse se situe au-dessus de cette valeur.

Ces essais sont aussi exploités dans le chapitre IV pour estimer la constante de transfert gaz/liquide en émulsion CP/eau et apprécier son évolution en fonction de la fraction massique en CP.

III.4. Les hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2

III.4.1. Avant-propos

D'après l'étude bibliographique (chapitre I), une pression élevée est le principal frein au développement du procédé de captage du CO_2 par formation de clathrates hydrates (Duc *et al.*, 2007 ; Tajima *et al.*, 2004). C'est pourquoi les promoteurs de cristallisation sont largement étudiés à présent car ils permettent d'abaisser la pression de formation des hydrates (§I.2). L'effet promoteur du cyclopentane (CP), dont la revue bibliographique est présentée dans le paragraphe I.2, est étudié dans les paragraphes suivants. Une série d'expériences a été réalisée dans le but d'étudier les conditions d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2. L'objectif de ces essais était de répondre aux questions préliminaires non exhaustives suivantes :

- Dans quel domaine de pression et de température les hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 sont-ils stables ?
- Quelles sont les influences de la température, de la pression ou de la composition de la phase gazeuse sur les conditions d'équilibre de l'hydrate, notamment au niveau de sa composition ?
- Quelle est la sélectivité de captage en CO_2 dans la phase hydrate ?
- Quel est le volume de gaz capté dans les hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 ?

III.4.2. Equilibre quaternaire H-L_w-L_{hc}-G

Chaque expérience de cristallisation a été effectuée selon le protocole expérimental décrit dans le paragraphe II.6.3. Les principales étapes de ce protocole sont :

- chargement consécutif des gaz CO_2 et N_2, ce qui permet de connaître la composition et les quantités molaires initiales en gaz,
- chargement de l'émulsion directe de CP et d'eau de composition connue,
- solubilisation des gaz, formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2,
- dissociation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 par augmentation de la température du milieur par palier de 1 K.

Les trois premières étapes sont illustrées sur les Figure II.19 et Figure II.20 pour une composition molaire initiale en gaz de $y'_{CO_2,0}/y'_{N_2,0}$ =71,8 %/28,2 % et une fraction massique initiale en CP $w^{EM}_{CP,0}$ de 6,61 %. La dernière étape est illustrée sur la Figure II.21.

Après formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2, l'équilibre thermodynamique s'établit au sein du réacteur. Les gaz initialement introduits dans le réacteur se répartissent au sein des quatre phases $H\text{-}L_w\text{-}L_{hc}\text{-}G$ (gaz (G), eau liquide (L_w), cyclopentane liquide (L_{hc}), hydrate (H)). Le bilan de matière total de chaque gaz *j* est :

$$n^G_{j,0} = n^H_j + n^{EM}_j + n^G_j \quad (j = CO_2, N_2) \tag{3.47}$$

Dans l'équation (3.47), n_j^{H} et n_j^{G} représentent le nombre de moles de gaz *j* présent dans les phases hydrate et gazeuse respectivement, tandis que $n_j^{\mathrm{EM}} = n_j^{\mathrm{L_w}} + n_j^{\mathrm{L_{hc}}}$ est le nombre de moles de gaz *j* solubilisé dans les phases aqueuse et organique non converties de l'émulsion. Les bilans de matière de chaque phase et les hypothèses prises pour effectuer les calculs sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.4.3. Composition et nombre de moles de gaz dans le gaz

La phase gazeuse est représentée en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) présentée dans le paragraphe III.1. De la même manière que dans le paragraphe III.3.1, la présence de molécules d'eau et de CP dans la phase gazeuse est négligée, ce qui revient à dire que les pressions de vapeur saturante de chaque liquide sont négligées. Le mélange de gaz ne contient ainsi que les espèces gazeuses initialement introduites, c'est à dire le dioxyde de carbone et l'azote. Les règles de mélange présentées dans les équations (3.4), (3.6) et (3.7) sont appliquées pour déterminer les expressions des différentes variables en jeu. D'après le paragraphe III.1, le facteur de compressibilité Z du mélange de gaz initial, défini selon l'équation (3.8), peut être estimé à partir de l'équation (3.18) ou (3.20) sachant que la pression p, la température T et la composition en gaz $y'_{j,0}$ initiales (obtenue par chromatographie en phase gazeuse CPG) sont définies. Le nombre total de moles n_0^{G} initialement présent au sein de la phase gazeuse ($n_0^{\mathrm{G}} = n_{\mathrm{CO_2},0}^{\mathrm{G}} + n_{\mathrm{N_2},0}^{\mathrm{G}}$) est calculé à partir de l'équation (3.8). Le volume de gaz initial V_0^{G} correspond au volume du réacteur V_{R} puisque l'émulsion est introduite dans le réacteur après stabilisation en pression et en température de la phase gazeuse. Le nombre de moles de gaz *j* dans la phase gazeuse est déduit à partir de la relation suivante :

$$n_{j,0}^{\mathrm{G}} = y'_{j,0}\, n_0^{\mathrm{G}} \tag{3.48}$$

Durant l'expérience, la composition de la phase gazeuse est suivie par CPG (Figure II.20). A la fin de la cristallisation et durant les paliers de dissociation (Figure II.21), après stabilisation de la pression et de la température, le nombre de mole total de gaz n^{G} et les nombres de moles de chaque gaz *j* n_j^{G} dans la phase gazeuse sont estimés en utilisant les mêmes relations (éqs. (3.8) et (3.48)). Cependant, le volume de gaz V^{G} est à présent défini autrement et selon l'équation :

$$V^{\mathrm{G}} = V_{\mathrm{R}} - \left(V_{\mathrm{N}}^{\mathrm{EM}} + V_{\mathrm{N}}^{\mathrm{H}}\right) \tag{3.49}$$

où $V_{\mathrm{N}}^{\mathrm{EM}}$ et $V_{\mathrm{N}}^{\mathrm{H}}$ sont les volumes de l'émulsion et de la phase hydrate à une étape d'équilibre *N*. Le volume de phases condensées $V_{\mathrm{N}}^{\mathrm{EM}} + V_{\mathrm{N}}^{\mathrm{H}}$ reste constant durant l'expérience (hypothèse émise). Il est égal au volume d'émulsion V_0^{EM} initial auquel est soustrait le volume cumulé des échantillons de phase liquide $V_{\mathrm{sp},k}^{\mathrm{EM}}$. En effet, à chaque palier de température (Figure II.21), un échantillon d'émulsion de volume $V_{\mathrm{sp},k}^{\mathrm{EM}}$ ($k = 1,...,N$) est prélevé par l'intermédiaire du plongeant liquide (voir schéma du réacteur, Figure II.2). Ce volume d'échantillon varie entre 2 et

3 cm^3. La relation suivante (3.50) est alors appliquée pour estimer le volume total de phases condensées nommé $V_0^{',EM}$:

$$V_0^{',EM} = V_N^{EM} + V_N^{H} = V_0^{EM} - \sum_{k=1}^{N} (1-\delta_{kN}) V_{sp,k}^{EM} \tag{3.50}$$

Dans l'équation (3.50), δ_{kN} est la fonction de Dirac, où $\delta_{kN} = 1$ pour $k = N$ et $\delta_{kN} = 0$ pour $k \neq N$.

Pour justifier le remplacement du volume de phases condensés $V^{EM} + V^{H}$ par le volume d'émulsion modifié $V_0^{',EM}$, le calcul suivant est réalisé. La masse volumique de l'émulsion initiale (possédant une fraction massique en CP proche de 7 %) est estimée à la valeur de $\rho_0^{EM} = 975$ kg m^{-3} par mesure de la masse m_0^{EM} et du volume V_0^{EM} de l'émulsion. La masse volumique de l'émulsion varie durant l'expérience étant donné que les deux phases liquides sont consommées. Elle est donc au maximum égale à la masse volumique de l'eau (1000 kg m^{-3}) : en effet, le cyclopentane étant le réactif limitant, si ce dernier est totalement consommé, il ne reste plus que de l'eau dans le réacteur. A 273,15 K, la masse volumique ρ^{H} de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 varie entre 1030 kg m^{-3} et 1060 kg m^{-3}. Cette masse volumique est calculée à partir de l'équation (1.13) (pour un hydrate de type sII). L'hypothèse suivante est adoptée : les grandes cavités de la structure ne sont occupées que par le CP (Nakajima *et al.*, 2008). Pour les petites cavités, un taux d'occupation $\theta_{CO_2+N_2,sm}^{H}$ allant de 0,35 à 0,50 (valeurs expérimentales mesurées dépendant de *p*, *T* et $y_{j,0}^{'}$) est utilisé dans ce calcul. La valeur du taux d'occupation global des petites cavités par les gaz $\theta_{CO_2+N_2,sm}^{H}$ est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\theta_{CO_2+N_2,sm} = \frac{n_{CO_2}^{H} + n_{N_2}^{H}}{\nu_{sm}\, n_{w}^{H}} \tag{3.51}$$

où n_w^H, $n_{CO_2}^H$ et $n_{N_2}^H$ représentent les nombres de moles d'eau, de dioxyde de carbone et d'azote présents au sein de la phase hydrate, respectivement. Le paramètre ν_{sm}, égal à 2/17, correspond au nombre de petites cavités par molécule d'eau dans une maille élémentaire de structure sII. En prenant l'hypothèse pessimiste que le CP est totalement consommé durant la formation de la phase hydrate, la masse volumique de l'émulsion restante est alors proche de 1000 kg.m^{-3} et la fraction massique d'hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 formée est de 37,4 %. En supposant par ailleurs (de façon pessimiste) que la masse volumique de l'hydrate est maximale et est proche de 1060 kg m^{-3}, le calcul suivant peut être effectué. En considérant un volume d'émulsion initial de 925 cm^3 pour une masse d'émulsion de 900 g, compte tenu des hypothèses posées, le volume de la phase hydrate formée est de 318 cm^3 et le volume d'eau non consommée est de 638 cm^3. En supposant par ailleurs que ces deux derniers volumes s'ajoutent, le volume des phases condensées approche 956 cm^3. L'erreur maximale commise, en assimilant le volume des phases condensées ($V^{EM} + V^{H}$) au volume de l'émulsion initiale V_0^{EM}, est ainsi de 3,4 % en étant pessimiste. L'hypothèse est donc considérée comme acceptable.

III.4.4. Composition de l'émulsion

En présence d'une émulsion CP/eau, le dioxyde de carbone est simultanément solubilisé dans l'eau et le CP (équation(3.39)) tandis que l'azote se solubilise uniquement dans l'eau (se reporter au paragraphe 0).

En fin de cristallisation et durant les paliers de dissociation (Figure II.21), lorsque l'équilibre en pression et en température est établi, le nombre de moles d'azote dissous $n_{N_2}^{L_w}$ dans la phase aqueuse non convertie en hydrate est estimé en utilisant l'équation (3.46).

Le nombre de moles de dioxyde de carbone dissous $n_{CO_2}^{EM}$ dans l'émulsion non convertie en hydrates est calculé en utilisant l'expression (3.40) (§III.3.1). Les constantes de Henry du CO_2 dans l'eau et dans le CP sont calculées à la température T à partir de la corrélation (3.43) utilisant les paramètres du Tableau III.7.

A ce niveau de l'étude, il est nécessaire de définir les propriétés du mélange gazeux. Ainsi, dans un mélange de gaz binaire, le coefficient partiel de compressibilité ϕ_j^G de chaque gaz (j= CO_2 ou N_2) est calculé à partir de l'équation (3.25) ou (3.26) (selon le gaz considéré). Il est par ailleurs relié à la fugacité du gaz j dans la phase gazeuse par l'expression (3.22). La fraction molaire en gaz $y_j^{'}$ est mesurée par CPG à chaque équilibre et est définie en considérant un système binaire ($1 = y_{CO_2}^{'} + y_{N_2}^{'}$).

Enfin, la composition de l'émulsion non convertie doit être définie pour appliquer les équations (3.40) et (3.46). La fraction massique en CP non consommée w_{CP}^{EM} ainsi que la masse d'émulsion non convertie m^{EM} à chaque étage d'équilibre N doivent être déterminées. Pour cela, les bilans de matière du CP et de l'eau sont établis. A chaque étage d'équilibre N, le bilan de matière sur le CP est le suivant :

$$n_{CP,N}^{EM} = n_{CP,0}^{EM} - n_{CP,N}^{H} = n_{CP,0}^{EM} - n_{w,N}^{H} \nu_{lg} \tag{3.52}$$

où $n_{CP,0}^{EM}$ et $n_{CP,N}^{EM}$ sont les nombres de moles de CP présent dans l'émulsion avant cristallisation et après cristallisation à chaque étage d'équilibre N, respectivement. $n_{CP,N}^{H}$ et $n_{w,N}^{H}$ sont les nombres de moles de CP et d'eau piégés dans la phase hydrate à chaque étage d'équilibre N, respectivement. ν_{lg} est le nombre de grandes cavités par molécule d'eau dans une maille élémentaire. Sa valeur est imposée à 1/17 ce qui implique que l'on considère que les grandes cavités de l'hydrate mixte ne sont occupées que par du CP et avec un taux d'occupation total. En effet, le CP, de par sa taille, ne peut occuper que les larges cavités de la structure sII (Sloan et Koh, 2007).

A chaque étage d'équilibre N, le bilan de matière sur l'eau est :

$$n_{w,N}^{EM} = n_{w,0}^{EM} - n_{w,N}^{H} \tag{3.53}$$

où $n_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{EM}}$ et $n_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{EM}}$ sont les nombres de moles d'eau dans l'émulsion avant cristallisation et après cristallisation à chaque étage d'équilibre *N*, respectivement. Le nombre de moles d'eau consommé par la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2, nommé $n_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{H}}$, est déterminé par mesure indirecte. Le nitrate de lithium $LiNO_3$ est utilisé à cette fin. Il est ajouté à l'émulsion initiale. Il s'agit d'un traceur chimique qui ne rentre pas dans la structure de l'hydrate et reste donc concentrée dans l'eau (Bouchemoua, 2012; Freire Brântuas, 2013 ; Herri *et al.*, 2011 ; Thiam, 2008). Sa concentration est très faible (de l'ordre de 10 ppm) et sa présence ne modifie pas l'équilibre obtenu. De plus, la quantité de $LiNO_3$ dissous dans la phase organique est négligeable (Herri *et al.*, 2011; Herslund *et al.*, 2013; Thiam, 2008) puisque le nitrate de lithium ne possède pas d'affinité avec la phase organique. Il reste donc uniquement concentré dans la phase aqueuse. En analysant la concentration en lithium $\rho_{\mathrm{tracer},N}^{\mathrm{L_w}}$ à chaque étage d'équilibre *N* par chromatographie d'échange d'ions (§ II.3.2), le volume d'eau consommé par cristallisation est facilement calculé à partir de l'équation (3.54) :

$$\rho_{\mathrm{tracer},0}^{\mathrm{L_w}} V_0^{\mathrm{L_w}} - \sum_{k=1}^{N} (1-\delta_{kN})\, \rho_{\mathrm{tracer,sp},k}^{\mathrm{L_w}} V_{\mathrm{sp},k}^{\mathrm{L_w}} = \rho_{\mathrm{tracer},N}^{\mathrm{L_w}} V_N^{\mathrm{L_w}} \tag{3.54}$$

Dans l'équation (3.54), $V_0^{\mathrm{L_w}}$ et $V_N^{\mathrm{L_w}}$ sont les volumes de la phase aqueuse présents au sein de l'émulsion avant cristallisation et après cristallisation, à chaque étage d'équilibre *N*, respectivement. $\rho_{\mathrm{tracer},0}^{\mathrm{L_w}}$ est la concentration massique en traceur dans la phase aqueuse initiale. $\rho_{\mathrm{tracer,sp},k}^{\mathrm{L_w}}$ est la concentration en traceur de l'échantillon *k* de volume $V_{\mathrm{sp},k}^{\mathrm{L_w}}$. Elle est égale à la concentration de la phase aqueuse $\rho_{\mathrm{tracer},k}^{\mathrm{L_w}}$ à l'équilibre *k*. La somme présentée à gauche dans l'équation (3.54) permet de prendre en compte les pertes en lithium et en eau à chaque palier d'équilibre *k* dans le calcul. δ_{kN} est une fonction de Dirac où $\delta_{kN}=1$ pour $k=N$ et $\delta_{kN}=0$ pour $k\neq N$. Dans chaque échantillon d'émulsion, la perte en CP est considérée négligeable. Connaissant le volume d'eau non consommé $V_N^{\mathrm{L_w}}$ à chaque étage d'équilibre *N*, le nombre de moles d'eau non consommé dans l'émulsion $n_{\mathrm{w},N}^{\mathrm{EM}}$ est accessible *via* l'équation (3.55). La masse volumique de l'eau est prise constante malgré les variations de température, de pression et de composition de la phase aqueuse (Perry and Green, 2007). Cette dernière est fixée à $\rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o,L_w}}=1000$ kg.m^{-3}.

$$n_{\mathrm{w},N}^{\mathrm{EM}} = \frac{V_N^{\mathrm{L_w}} \rho_{\mathrm{w}}^{\circ,\mathrm{L_w}}}{M_{\mathrm{w}}} \tag{3.55}$$

A l'aide des relations (3.53) à (3.55), le nombre de moles d'eau dans la phase hydrate est alors calculé. Puis, les nombres de moles de CP dans la phase hydrate et dans la phase aqueuse sont calculées à partir de l'équation (3.52). En ayant résolus les deux derniers bilans de matière, la masse de l'émulsion $m^{\mathrm{EM}} = m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{EM}} + m_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}$ ainsi que la fraction massique en CP $w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}$ à chaque étage d'équilibre *N* sont ainsi définis. Le nombre de moles de gaz dissous dans l'émulsion non consommée est alors déterminé par les équations précédemment présentées.

III.4.5. Présentation des essais

Après formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2, l'équilibre s'établit au sein du réacteur. Le bilan de matière de chaque gaz *j,* défini dans l'équation (3.47), est résolu par l'intermédiaire des bilans de matière effectués dans chaque phase en présence. La quantité de gaz piégée au sein de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est ainsi calculée (Herri *et al.*, 2011). La fraction molaire de gaz *j* piégé au sein des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2, définie selon l'expression $z'_j = n_j^{\mathrm{H}} / (n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{H}} + n_{\mathrm{N_2}}^{\mathrm{H}})$, est par ailleurs estimée (Herri *et al.*, 2011) pour chaque point d'équilibre. L'incertitude relative maximale commise sur cette dernière donnée est de 9 % (cf. annexe VI.4).

Le Tableau III.8 répertorie les données initiales des essais :

- l'état de la phase gazeuse avant introduction de l'émulsion est présenté (pression, température et composition initiales),
- la pression maximale du système est ensuite indiquée : elle caractérise l'état du système (émulsion + gaz) juste après l'introduction de l'émulsion et avant le démarrage de l'agitation,
- la composition et la masse de l'émulsion introduite sont par ailleurs données.

Tableau III.8 Données initiales des essais (étude des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2)

Essai	p /MPa	T_{moy} /K	$y'_{\mathrm{CO_2}}$ /%	p_{ap_em} /MPa	$w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ /%	m_0^{EM} /g
1	1,83	282,4	19,1	2,67	13,05	728,04
2	0,75	277,95	43,6	1,13	6,80	800,74
3	0,77	277,95	45,6	1,14	7,04	801,19
4	1,119	282,2	50,4	1,821	6,48	951,08
5	1,158	281,9	73,2	1,767	6,61	900,74
6	1,183	282,4	90,0	1,797	6,70	902,16
7	1,620	282,3	24,6	2,711	6,78	1032,2
Incertitudes relatives standards : $u_{\mathrm{r}}(p) = u_{\mathrm{r}}(p_{ap_em}) = 0{,}5\%$ pour les essais 1, 2, 3, $u_{\mathrm{r}}(p) = u_{\mathrm{r}}(p_{ap_em}) = 0{,}17\%$ pour les essais 4, 5, 6, 7, $u_{\mathrm{r}}(T) = 0{,}4\%$, $u_{\mathrm{c,r}}(y'_j) = 2{,}15\%$, $u_{\mathrm{c,r}}(w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}) = 7{,}4\%$ et $u_{\mathrm{r}}(m_0^{\mathrm{EM}}) = 0{,}2\%$ (cf. annexe VI.4)						

7 essais sur 13 ont été conservés et 6 essais ont été totalement exploités. Chaque essai se déroule en moyenne sur 21 jours.

Les autres essais n'ont pas été considérés fiables pour les raisons suivantes :

- fuite de gaz du réacteur,
- arrêt du cryostat et perte des points d'équilibre,

- problème au niveau des mesures chromatographiques,
- mesures en lithium non fiables.

Les courbes de cristallisation et de dissociation des essais 1 à 7 sont présentées en annexe VI.6. Seules les courbes de l'essai 2 ne sont pas présentées car le système d'enregistrement des données n'a pas fonctionné. L'essai 7 a été réalisé en présence de la sonde FBRM : c'est pourquoi la masse d'émulsion introduite est supérieure aux autres.

Les expériences 1, 2, 3 ont permis d'orienter les essais suivants : le domaine d'étude en p,T et la composition de l'émulsion ont été choisis à partir de ces essais. L'essai 1 a été cristallisé à basse température (275,15 K) à une pression forte (2,67 MPa) et comportait initialement 13,05 % massique de CP (annexe §VI.6.1). La cristallisation ne s'opérant pas à haute température (281,85 K), en raison de la présence importante d'azote, la température du système a été abaissée pour déclencher la nucléation. Or, après l'obtention de la nucléation, plusieurs jours ont été nécessaires pour rétablir l'équilibre (*p*, *T*) car la présence de cristaux en abondance gênait les transferts thermiques et de matière. De plus, en fin de cristallisation, il s'avéra que l'échantillonnage liquide était devenu impossible (présence importante de cristaux) et n'a pas pu être effectué avant le palier à 282,15 K : une partie du CP a donc été consommée sans que du gaz soit capté et une partie de la dissociation a été perdue (en mesure de points d'équilibre). Dans l'essai 1, le taux de gaz capté a été affecté par une fraction massique en CP importante et une basse température.

Les essais 2 et 3 ont été ensuite conduits à un pourcentage en CP moins important. Dans ces essais, il s'est avéré qu'en se plaçant à la fois à basse température et basse pression, les hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 se formaient mais captaient peu de gaz. Ce constat a été pas ailleurs mis en évidence dans les travaux de Herslund *et al.* (2013). Selon Herslund *et al.* (2013), le faible taux de gaz capté serait la conséquence d'une formation simultanée compétitive des hydrates mixtes de CP + gaz et des hydrates de CP dont la formation serait majoritaire. Le faible taux de gaz capté dans les essais 2 et 3 serait en partie dû à la formation d'hydrates de CP. Ainsi, dans les essais 2, 3, le taux de gaz capté a été affecté par deux paramètres : une faible pression et une basse température (hydrates de CP).

Les essais suivants (de 4 à 7) ont alors été conduits à une pression moyenne et à plus haute température (supérieure à 281 K) pour éviter le domaine de formation de l'hydrate de CP et capter une quantité de gaz suffisante.

Sur la Figure III.5 sont reportés les taux d'occupation en gaz des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 des essais 2 à 4 en fin de cristallisation (premier point de mesure en lithium). Le taux d'occupation en gaz des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2 de l'essai 1 est mesuré lors du palier de dissociation à 282,15 K (premier palier de dissociation mesuré).

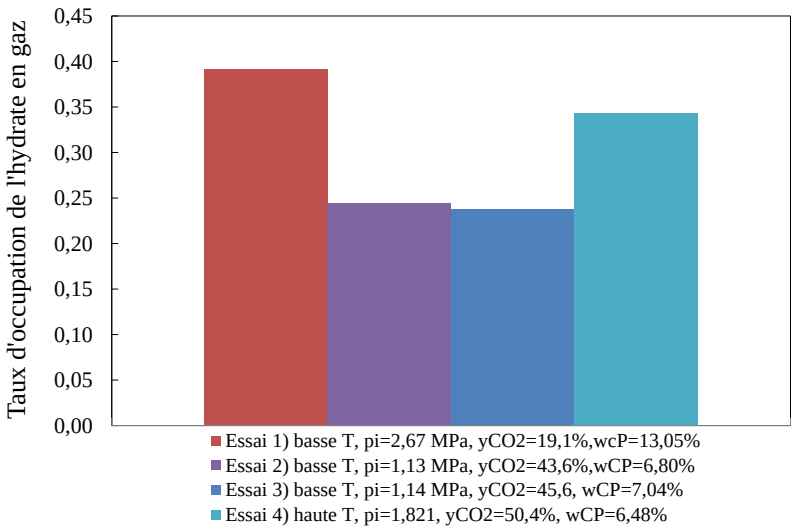


Figure III.5 Taux d'occupation en fin de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 des essais 1 à 4

Les taux d'occupation sont calculés à partir de l'équation (3.51). L'essai 4 a été effectué à une pression plus importante et une température supérieure à 281 K mais avec une fraction massique en CP et une composition initiale en CO_2 comparables aux essais 2 et 3. Sur la Figure III.5, le taux d'occupation des hydrates mixtes est nettement supérieur dans l'essai 4 comparé aux essais 2 et 3. Il est évident que les conditions expérimentales (p, T) ont modifié ce taux. L'essai 1 possède un taux d'occupation comparable à l'essai 4 : une pression importante (proche de 2 MPa) a aidé au captage du gaz mais une partie importante du CP n'a pas servi à la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 (voir Tableau III.9).

Les points d'équilibre mesurés dans l'essai 1 ont été conservés pour la suite de l'étude car il n'a pas été possible de reproduire cet essai malgré quelques tentatives. Les points d'équilibre de l'essai 2 sont en accord avec ceux de l'essai 4. Ils ont donc été conservés. Les points d'équilibre de l'essai 3 n'ont pas été conservés car le nombre de gaz capté était trop faible pour avoir des points d'équilibre fiables. Les autres essais ont donné des points d'équilbre convaincants.

Dans chaque expérience, les points d'équilibre, où l'hydrate mixte de CO_2 + N_2 + CP s'est dissocié, se situent systématiquement entre les deux courbes d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + CP et de N_2 + CP. Les courbes de dissociation sont illustrées sur la Figure III.6. Une courbe de dissociation typique se compose de trois parties distinctes :

1) une première partie de réchauffement sans dissociation où chaque palier (p, T) provoque une légère augmentation de la pression par la dilatation thermique simple du gaz complétée par un rééquilibrage de la solubilité du gaz dissous dans les phases liquides,

2) lorsque le palier (p, T) se situe entre les courbes des hydrates de CP + CO_2 et de CP + N_2, la dissociation des hydrates commence et se caractérise par une rupture de pente de la courbe expérimentale,

3) Enfin, une nouvelle rupture de pente indique la fin de la dissociation des hydrates mixtes de CP + N_2 + CO_2 et le retour à un équilibre gaz/liquide. Sur chaque courbe expérimentale, les paliers (p, T) des étapes 1) et 3) ont la même pente.

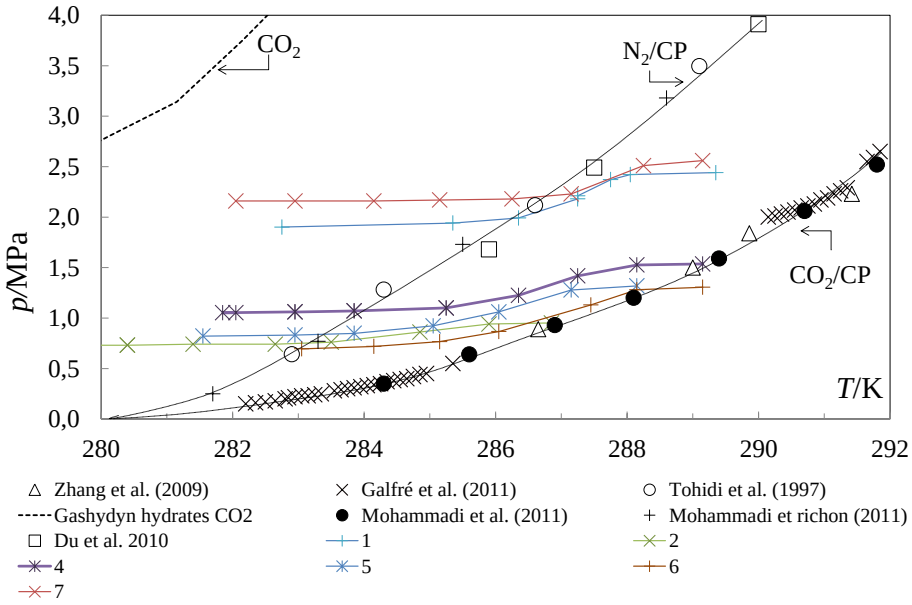


Figure III.6 Courbes de dissociation dans le plan (p,T) pour les expériences sélectionnées

Des échantillons liquides sont pris dans le réacteur à partir du plongeant liquide en fin de cristallisation puis à chaque palier de dissociation afin de calculer le nombre de moles d'eau présent dans l'hydrate (cf. §III.4.4). Le nombre de moles d'eau hydraté doit rester, en toute logique, constant avant que la dissociation de l'hydrate mixte s'effectue, puis doit décroître jusqu'à devenir nul lorsque l'hydrate mixte disparaît. Sur la Figure III.7 est tracé le nombre de moles d'eau piégé dans l'hydrate en fonction de la température d'équilibre pour chaque essai. En dehors de l'essai 2, tous les points ont été mesurés à une température supérieure à 282 K (rappel : dans le cas de l'essai 1, les mesures en lithium ont commencé au-dessus de 282 K car les échantillons en lithium n'ont pas pu être faits avant (plongeant bouché par des hydrates)). Sur la Figure III.7, le nombre de moles d'eau piégé dans l'hydrate reste quasiment constant sur les premiers points d'équilibre, en dehors de quelques oscillations de mesures en lithium. Le nombre de moles d'hydrate évolue lorsque la température augmente entre 276 K et 282 K dans l'essai 2 : des hydrates de CP sans gaz se sont donc bien formés. L'essai 3 n'est pas représenté sur la Figure III.7 car il n'y avait plus d'hydrate à 282 K donc l'essai a formé quasiment que des hydrates de CP.

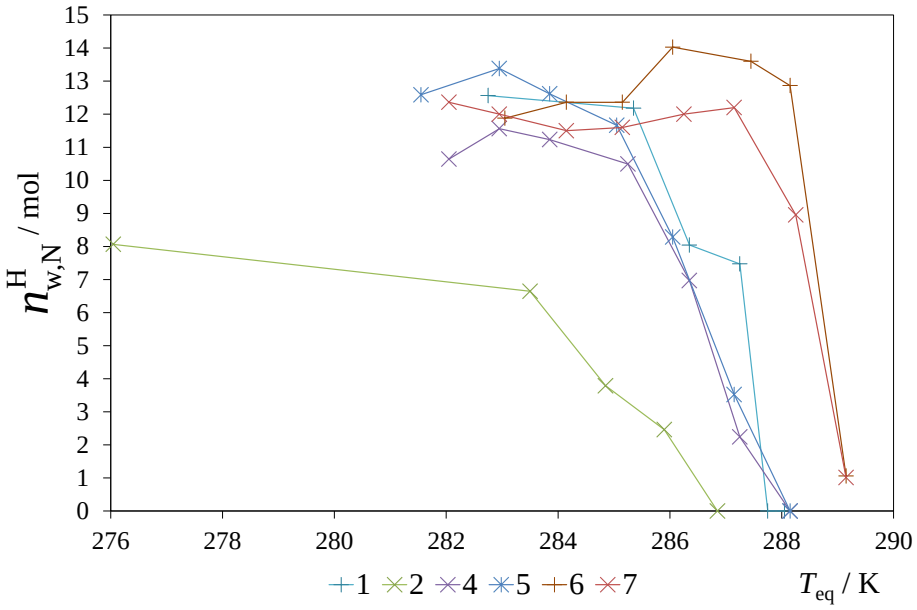


Figure III.7 Evolution du nombre de moles d'eau dans l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 $n^{H}_{w,N}$ en fonction de la température d'équilibre d'un palier (p, T)

Enfin, le Tableau III.9 regroupe les taux de conversion en CP de chaque expérience. Ils sont calculés en fin de cristallisation avant que la température soit augumentée (sauf pour l'essai 1, calculé à 282 K). Ils sont systématiquement inférieurs à 90 %. Le CP n'est donc pas totalement consommé dans chaque essai : les points d'équilibre sont ainsi indépendants de la concentration en CP. Dans les essais 1, 2 et 3, la conversion en CP apparaît nettement plus faible.

Tableau III.9 Taux de conversion du CP

Essai	1	2	3	4	5	6	7
X^{CP} /%	53,7	61,7	56,34	74,4	90,0	87,7	87,1
Incertitudes relatives standards : $u_r(X^{CP}) < 2\%$ (cf. annexe VI.4)							

III.4.6. Exploitation des essais

Le Tableau III.10 présente les points d'équilibre mesurés à partir des essais présentés dans le paragraphe précédent.

Tableau III.10 Données d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 : fractions molaires en gaz *j* dans l'hydrate z'_j et dans la phase gazeuse y'_j à température *T* et pression *p*

T / K	*p* / MPa	y'_{CO_2} / %	y'_{N_2} / %	z'_{CO_2} / %	z'_{N_2} / %
283,5	0,761	27,9	72,1	72,8	27,2
285,1	0,923	50,7	49,3	93,1	6,9
285,2	0,766	76,9	23,1	99,9	0,1
285,3	1,100	25,6	74,4	80,4	19,6
285,8	1,94	8,1	91,9	39,5	60,5
286,1	1,061	55,1	44,9	95,8	4,2
286,1	0,866	79,1	20,9	98,8	1,2
286,2	1,225	30,9	69,1	77,6	22,4
286,3	2,18	12,6	87,4	54,9	45,1
286,4	1,99	9,5	90,5	34,1	65,9
287,2	2,23	13,6	86,4	51,3	48,7
287,3	1,418	35,1	64,9	82,8	17,2
287,5	1,130	83,6	16,4	100,0	0,0
Incertitudes relatives standards : $u_r(T) = 0,004$, $u_r(p) = 0,005$ pour *p* > 1,9 MPa (précision à 0,1 bar près) et $u_r(p) = 0,0017$ pour *p* < 1,9 MPa (précision à 0,01 bar près), $u_{c,r}(y'_j) = 0,0215$ et $u_{c,r}(z'_j) = 0,09$					

Sur la Figure III.8 sont tracées les fractions molaires en CO_2 de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 en fonction des fractions molaires correspondantes en CO_2 de la phase gazeuse. On peut s'apercevoir que l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 s'enrichit au bénéfice du dioxyde de carbone.

Les courbes de sélectivité de l'hydrate de CO_2 + N_2 pour les quatre températures d'équilibre sont aussi présentées sur la Figure III.8. Elles représentent le système {CO_2 + N_2 + H_2O} à l'équilibre ternaire H-L_w-G. Ces courbes ont été obtenues à partir du logiciel de calcul « GasHyDyn » (Herri *et al.*, 2011). Ce logiciel a été développé dans le cadre de la thèse de A. Bouchemoua (2012) et du projet ANR SECHOYA. Il permet de représenter l'équilibre ternaire H-L_w-G de différents mélanges de gaz ou de gaz pur. Les équations sur lesquelles l'équilibre ternaire repose sont présentées dans le paragraphe I.1.5. Les paramètres du modèle sont définis dans l'article de Herri *et al.* (2011).

Sur la Figure III.8., la sélectivité de captage de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est supérieure à la sélectivité de l'hydrate mixte de CO_2 + N_2. La présence du promoteur CP permet donc visiblement d'enrichir l'hydrate en CO_2.

Les données d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 issues de l'article de Li *et al.* (2010) sont illustrées sur la Figure III.8. Li *et al.* (2010) ont été les premiers et les seuls, à notre connaissance, à travailler sur les hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP. Une analyse de leurs essais expérimentaux est proposée dans le paragraphe I.2.2.1. Leurs points d'équilibre doivent être pris avec précaution puisque certaines données d'équilibre se trouvent dans le domaine de formation des hydrates de CO_2 pur : il est alors possible que deux types de cristaux se soient formés (Figure I.16). Leurs résultats seraient alors non représentatifs de l'équilibre d'un hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 et leur sélectivité de captage serait alors sous-estimée. Sur la figure suivante, certains points sont proches de l'équilibre des hydrates CO_2 + N_2, ce que conforterait l'hypothèse que des hydrates de CO_2 + N_2 se soient aussi formés lors de leurs essais.

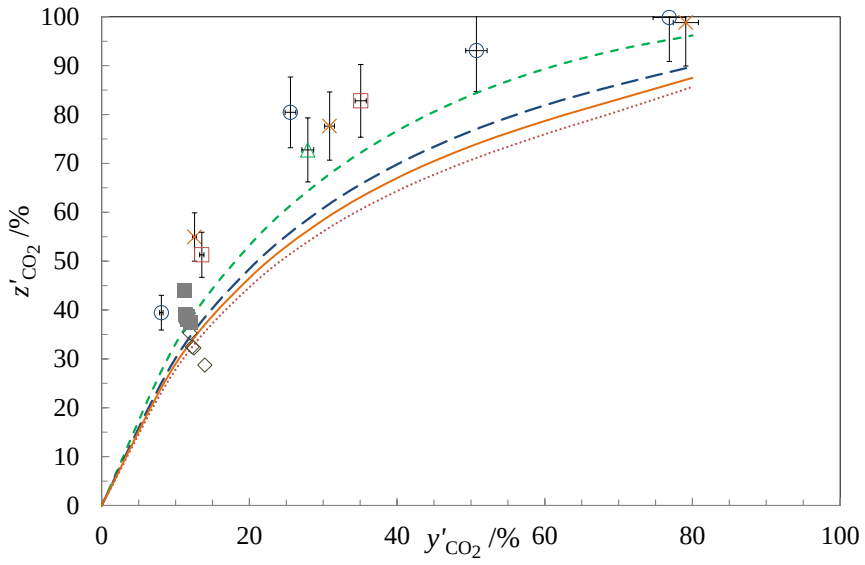


Figure III.8 Fraction molaire en CO_2 dans l'hydrate z'_{CO_2} en fonction de la fraction molaire en CO_2 y'_{CO_2} dans le gaz à l'équilibre à différentes températures.

- Hydrates mixtes de CP +CO_2 + N_2 : points d'équilibres à (△) 282,5 K, (○) 285,3 K, (×) 286,2 K et (□) 287,3 K,
- Données d'équilibre de Li *et al.* (2010) en présence (◇) d'une émulsion et de (■) deux phases macroscopiques de CP et d'eau,
- Hydrates mixtes de CO_2 + N_2 : simulations réalisées avec "GasHyDyn" (Herri *et al.*, 2011) à (-----) 282,5 K, (– – –) 285,3 K, (——) 286,2 K et (-----) 287,3 K.

Les données d'équilibre présentées sur la Figure III.8 sont corrélées à partir de l'expression empirique (3.56) où les valeurs de α sont rassemblées dans le Tableau III.11 :

$$z'_{CO_2,cor} = 1 - \exp\left(\alpha y'_{CO_2,cor}\right) \tag{3.56}$$

Cette corrélation permet de prédire la composition en gaz de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2. Le paramètre α est régressé sur l'intervalle de température [282,5 - 287,3] K et à chaque température d'équilibre. Les erreurs relatives ainsi que les valeurs modélisées de chaque courbe corrélée sont présentées dans le Tableau III.12.

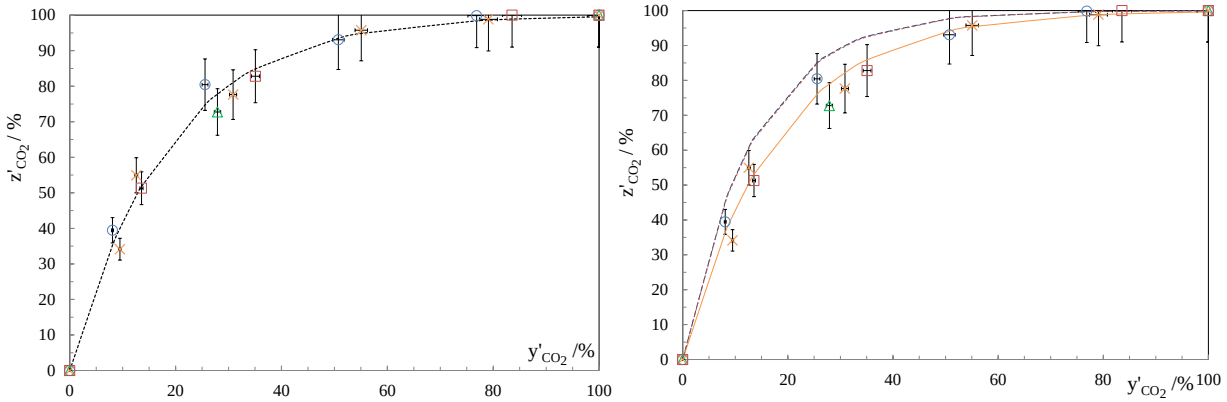


Figure III.9 Courbes de sélectivité corrélées sur l'intervalle de température [282,5 - 287,3] K (a.) et à différentes températures (b.) à l'équilibre.

- Hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 : points d'équilibres (△) 282,5 K, (○) 285,3 K, (×) 286,2 K et (□) 287,3 K.
- Corrélations empiriques : a. (-----), b.(– – –) 285,3 K, (——) 286,2 K et (-----) 287,3 K

Tableau III.11 Valeurs du paramètre α (corrélation empirique (3.56))

T/K	[282,5-287,5]	285,3	286,2	287,3
α /[-]	-5,383	-7,436	-5,583	-7,364

En considérant que le gaz n'occupe que les cavités de petite taille, la composition de l'hydrate en gaz est reliée aux constantes de Langmuir (équations (1.4) et (3.22)) :

$$z'_{CO_2} = \frac{\theta^H_{sm,CO_2}}{\theta^H_{sm,CO_2} + \theta^H_{sm,N_2}} = \frac{C_{sm,CO_2} y'_{CO_2} \phi^G_{CO_2}}{C_{sm,CO_2} y'_{CO_2} \phi^G_{CO_2} + C_{sm,N_2} y'_{N_2} \phi^G_{N_2}} \tag{3.57}$$

En supposant que les coefficients de fugacité ϕ^G_j partiels sont proches de l'unité à pression modérée et en présence d'une phase gazeuse pauvre en CO_2 ($y'_{CO_2} \to 0$), l'expression devient :

$$z'_{CO_2} = \frac{C_{sm,CO_2} y'_{CO_2}}{C_{sm,N_2}(1 - y'_{CO_2})} \tag{3.58}$$

En présence d'une phase gazeuse riche en CO_2 ($y'_{CO_2} \to 1$), l'hydrate contient uniquement du CO_2 pur ($z'_{CO_2} \to 1$), ce qui est logique. Dans les deux cas limites présentées, l'expression de la corrélation (3.56) est valide. En effet, quand $y'_{CO_2} \to 1$, la valeur de l'équation (3.56) tend vers 1.

Quand $y'_{CO_2} \to 0$, la valeur de l'équation (3.56) tend vers 0. Enfin, la dérivée de l'équation (3.56) quand $y'_{CO_2} \to 0$ vaut :

$$\left.\frac{dz'_{CO_2,cor}}{dy'_{CO_2,cor}}\right|_{y'_{CO_2,cor}\to 0} = -\alpha \tag{3.59}$$

L'équation (3.57) peut être dérivée en $y'_{CO_2} \to 1$ et est égale à :

$$\left.\frac{dz'_{CO_2}}{dy'_{CO_2}}\right|_{y'_{CO_2}\to 0} = \frac{C_{sm,CO_2}}{C_{sm,N_2}} \tag{3.60}$$

Ainsi, le paramètre α permet d'estimer le rapport des constantes de Langmuir des deux gaz.

Tableau III.12 Valeurs corrélées $z'_{CO_2,cor}$ et erreurs relatives E

T/K		[282,5-287,5]		285,3		286,2		287,3	
y'_{CO_2} / %	z'_{CO_2} / %	$z'_{CO_2,cor}$ / %	E /%	$z'_{CO_2,cor}$ / %	E /%	$z'_{CO_2,cor}$ / %	E /%	$z'_{CO_2,cor}$ / %	E /%
8,1	39,5	35,3	10,6	45,2	14,4				
9,5	34,1	40,0	17,1			41,1	20,4		
12,6	51,30	49,2	10,5			50,4	8,2		
13,6	54,9	51,8	1,0					63,1	23,1
25,6	72,8	74,7	6,8	85,1	5,7				
27,9	80,4	77,7	7,1					92,4	11,6
30,9	77,6	81,0	4,3			82,1	5,8		
35,1	82,8	84,9	2,5						
50,7	93,1	93,5	0,4	97,7	4,9				
55,1	95,8	94,8	1,0			95,4	0,4		
76,9	99,9	98,4	1,5	99,7	0,2				
79,1	98,8	98,6	0,2			98,8	0		
83,6	100,0	98,9	1,1					99,8	0,2
Erreur moy. E			4,9		6,3		6,9		11,6

Remarque : A la température de 282,5 K, le paramètre α n'est pas estimé car une seule donnée d'équilibre est disponible.

Les pressions d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 (présentées dans le Tableau III.10) sont tracées sur la Figure III.10 en fonction de la composition en dioxyde de carbone y'_{CO_2} de la phase gazeuse. Les pressions d'équilibre de l'hydrate mixte de CO_2 +N_2 à l'équilibre ternaire phases hydrate - eau liquide – gaz, à la même température d'équilibre, sont par ailleurs ajoutées sur la Figure III.10 (Herri *et al.*, 2011). Ces pressions d'équilibre sont calculées à partir du logiciel « Gaz-Hydyn ». La pression d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est nettement plus faible que celle de l'hydrate mixte de CO_2 + N_2 à une composition en gaz et une

température d'équilibre équivalentes. Le facteur F, défini dans l'équation (3.61), permet d'estimer quantitativement l'abaissement de pression :

$$F = \frac{p_{\text{eq, cal}}^{\text{H-L}_w\text{-G}} - p_{\text{eq, exp}}^{\text{H-L}_w\text{-L}_{hc}\text{-G}}}{p_{\text{eq, exp}}^{\text{H-L}_w\text{-G}}} \tag{3.61}$$

où $p_{\text{eq, cal}}^{\text{H-L}_w\text{-G}}$ est la pression d'équilibre des hydrates mixtes de $CO_2 + N_2$ calculée par le logiciel GasHyDyn. $p_{\text{eq, exp}}^{\text{H-L}_w\text{-L}_{hc}\text{-G}}$ est la pression d'équilibre de l'hydrate mixte de $CO_2 + N_2$ + CP à des conditions d'équilibre similaires en température et compositions gazeuses. La pression d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est ainsi réduite de 95 % à 97 %. L'ajout du CP dans le système a donc permis d'abaisser la pression d'équilibre de façon considérable.

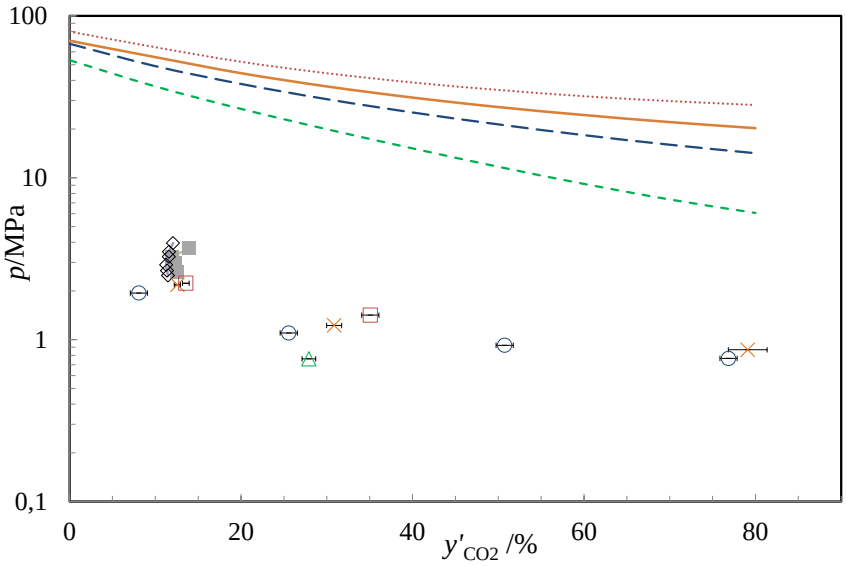


Figure III.10 Pressions d'équilibre p en fonction de la fraction molaire en CO_2 y'_{CO_2}

- Hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 : points d'équilibre (△) 282,5 K, (○) 285,3 K, (×) 286,2 K et (□) 287,3 K,
- Données d'équilibre de Li *et al.* (2010) en présence (◇) d'une émulsion et de (■) deux phases macroscopiques de CP et d'eau,
- Hydrates mixtes de $CO_2 + N_2$: Simulations "GasHyDyn" (Herri *et al.*, 2011) à (-----) 282,5 K,(– – –) 285,3 K, (——) 286,2 K et (-----) 287,3 K.

III.4.7. Volume de gaz stocké

Le volume de gaz stocké, nommé GSC, est le rapport du volume de gaz capté dans les hydrates $V^{G}_{CO_2+N_2}(T_{ref}, p_{ref}, n^{H}_{CO_2}, n^{H}_{N_2})$, normé à l'état standard T_{ref} = 273,15 K et p_{ref} = 0,101325 MPa, sur le volume d'hydrate formé V^{H} (Sloan et Koh, 2007 ; Thiam, 2008).

$$GSC = \frac{V^{G}_{CO_2+N_2}(T_{ref}, p_{ref}, n^{H}_{CO_2}, n^{H}_{N_2})}{V^{H}} = \frac{(n^{H}_{CO_2} + n^{H}_{N_2}) V^{G}_{m,CO_2+N_2,ref}}{(n^{H}_{w} + n^{H}_{CP} + n^{H}_{CO_2} + n^{H}_{N_2}) V^{H}_{m}} \quad (3.62)$$

où $n^{H}_{CO_2}$ et $n^{H}_{N_2}$ sont les nombres de mole de CO_2 et d'N_2 captés dans l'hydrate mixte de CO_2 + N_2 +CP. $V^{G}_{m,CO_2+N_2,ref}$ est le volume molaire d'une phase gazeuse à l'état standard et est proche de 22,4 $dm^3.mol^{-1}$ (Mohr *et al.*, 2012). Le volume de la phase hydrate est exprimé par l'intermédiaire du volume molaire de la phase hydrate V^{H}_{m} et des différents nombres de mole de gaz, de CP et d'eau piégés dans l'hydrate. L'expression du volume molaire de la phase hydrate V^{H}_{m} dépend de la structure cristallographique de l'hydrate et de sa composition. Son expression est donnée dans l'équation (1.11) en prenant $\nu_{sm} = 2/17$ et $\nu_{lg} = 1/17$ dans le cas d'un hydrate de structure sII (Sloan et Koh, 2007). Le volume de la maille élémentaire est estimé à partir de l'équation (1.12) et des valeurs du Tableau I.1.

Le nombre de molécules invitées *j* piégées dans une maille élémentaire $N^{H}_{j,me}$ est caractérisé par la relation :

$$N^{H}_{j,me} = N^{H}_{sm,j,me} + N^{H}_{lg,j,me} = N^{H}_{w,me}\left(\nu_{sm}\theta^{H}_{sm,j} + \nu_{lg}\theta^{H}_{lg,j}\right) \quad j \in \{CP, CO_2, N_2\} \quad (3.63)$$

Sachant que le ratio entre le nombre de molécules *j* capté $N^{H}_{j,me}$ et le nombre de moles de molécules *j* dans le cristal est constant pour chaque espèce *j*,

$$\frac{n^{H}_{w}}{N^{H}_{w,me}} = \frac{n^{H}_{CP}}{N^{H}_{CP,me}} = \frac{n^{H}_{CO_2}}{N^{H}_{CO_2,me}} = \frac{n^{H}_{N_2}}{N^{H}_{N_2,me}} \quad (3.64)$$

l'expression générale du GSC est obtenue en combinant les équations (3.62) à (3.64) :

$$GSC = \frac{N^{H}_{w,me}(n^{H}_{CO_2} + n^{H}_{N_2}) V^{G}_{m,CO_2+N_2,ref}}{n^{H}_{w} V^{H}_{me} N_{Av}} \quad (3.65)$$

Le Tableau III.13 regroupe les valeurs des GSC calculées pour chaque point d'équilibre du Tableau III.10. Le GSC oscille entre 20 et 60 m^3 gaz.m^{-3} hydrate avec une moyenne arithmétique proche de 40 m^3 gaz.m^{-3} hydrate. Les valeurs du GSC sont tracées sur la Figure III.11. Ces valeurs s'avèrent plutôt constantes dans le domaine de pression, de température et de composition testé. Pour rappel, le taux d'occupation de l'hydrate (et donc le GSC) est directement relié à la pression et la température. A composition fixée, une augmentation de la pression (à température donnée) ou une diminution de la température (à pression fixée) devrait conduire nécessairement à une augmentation du taux d'occupation (et donc du GSC). Dans

cette étude, le GSC s'avère plutôt constant. La température et la pression n'ont pas eu d'impact quantifiable.

Tableau III.13 Valeurs expérimentales des GSC

T / K	y'_{CO_2} / %	GSC / m^3gaz.m^{-3}hydrate
283,5	27,9	29,8
285,1	50,7	54,5
285,2	76,9	43,6
285,3	25,6	36,5
285,8	8,1	46,7
286,1	55,1	36,2
286,1	79,1	38,8
286,2	30,9	36,9
286,3	12,6	29,0
286,4	9,5	62,3
287,2	13,6	32,4
287,3	35,1	29,1
287,5	83,6	21,4
Incertitudes relatives : $u_r(T) = 0,004$, $u_{c,r}(y'_{CO_2}) = 0,0215$ et $u_{c,r}(GSC) = 0,06$ (voir VI.4)		

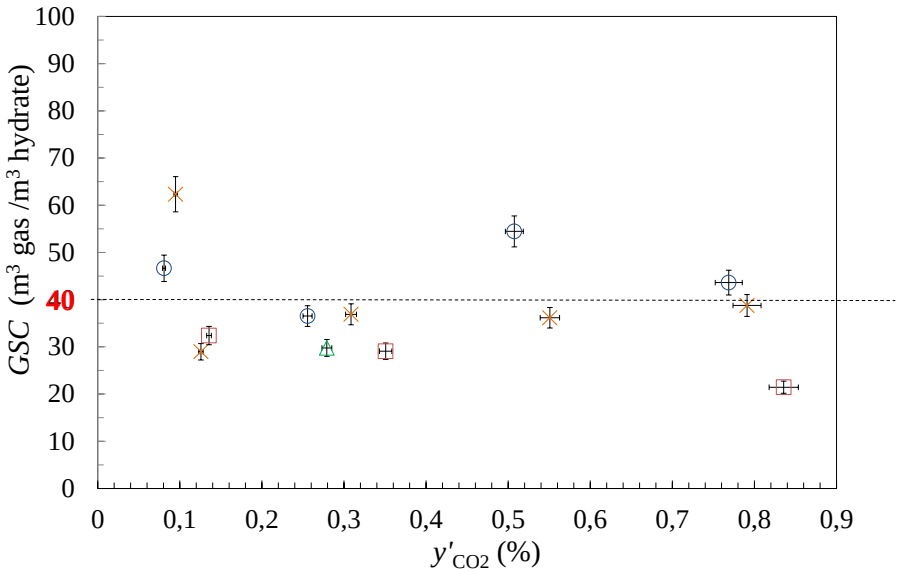


Figure III.11. Volume de gaz stocké GSC dans les hydrates mixtes de CO_2 + N_2 + CP à différentes températures T et compositions de la phase gazeuse à l'équilibre y'_{CO_2}.
Symboles des points expérimentaux : (△) 282,5 K, (○) 285,3 K, (×) 286,2 K, (□) 287,3 K

Le GSC moyen, estimé à 40 m^3 gaz.m^{-3} hydrate, est comparé à deux valeurs limites.

La première limite est le GSC maximal de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2. Le $GSC_{lim,1}$ est calculé en considérant que les petites cavités de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 sont pleinement occupées par les gaz tandis que les grandes cavités demeurent uniquement remplies par le CP. A l'aide des données du Tableau I.1 et des équations (3.63) à (3.65), le $GSC_{lim,1}$ est estimé à 115 m^3gaz.m^{-3}hydrate.

La seconde limite est le GSC maximal qu'un hydrate mixte de CO_2 + N_2 pourrait atteindre en se formant. En considérant que cet hydrate opte pour une structure sI et que toutes les cavités sont pleinement occupées par les gaz, le volume de gaz stocké $GSC_{lim,2}$ est estimé à 172 m^3gaz.m^{-3}hydrate.

Par conséquent, le GSC moyen de 40 m^3gaz.m^{-3}hydrate est nettement inférieur aux valeurs limites. Cette réduction relative approche 65 % et 77 % pour le $GSC_{lim,1}$ et le $GSC_{lim,2}$, respectivement. Ainsi, l'hydrate de CP + CO_2 + N_2 n'a pas besoin de capter une grande quantité de gaz dans ses cavités pour se former : le CP, en tant que molécule invitée, est suffisant pour stabiliser la structure.

Cette valeur du GSC est hautement pénalisante pour l'industrialisation du procédé de captage par formation d'hydrates. En effet, le procédé d'absorption concurrent, utilisant la monoéthanolamine (MEA) (30 % massique) comme solvant d'absorption, a une capacité d'absorption de 2500 moles de CO_2. m^{-3} de solution (Lecomte *et al.*, 2009) (en considérant une régénération du solvant en gaz à hauteur de 50 %). Ramené en quantité molaire, le nombre de moles de gaz capté au sein des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 est de 1785 moles de gaz.m^{-3} d'hydrate aux conditions de pression et de température étudiées. Le nombre de moles de gaz stocké par les hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 est donc nettement inférieur à celui obtenu par absorption. Par ailleurs, en considérant une fumée de combustion concentrée à hauteur de 15,5 % en CO_2 issue d'une centrale à charbon (Lecomte *et al.*, 2009), sur un étage de séparation, l'hydrate formé possèderait, à l'équilibre thermodynamique, une concentration proche de 55,4 % (valeur calculée à partir de la corrélation (3.56) sur le domaine de température [283,5-287,2] K). Une dissociation intermédiaire serait nécessaire pour récupérer un gaz enrichi à hauteur de 55,4 %. Un second étage serait alors nécessaire pour atteindre 95 % de pureté en CO_2. Les coûts de compression et d'installation seraient ainsi importants et la compétitivité de ce procédé doit donc être évaluée précisemment.

III.4.8. Conclusions de l'étude thermodynamique des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2

Les conditions d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 ont été étudiées à l'aide du dispositif expérimental principal. A partir de quelques hypothèses de calcul, la sélectivité de captage en gaz de l'hydrate et le volume de gaz stocké, dît GSC, ont été estimés. La sélectivité de captage en gaz de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est améliorée au bénéfice du CO_2 par rapport à l'hydrate mixte de CO_2 + N_2. La pression à l'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est par ailleurs réduite de 95 à 97 %. Par contre, le volume de gaz capté est plutôt bas, ce qui est certainement imputable à plusieurs faits :

- le cyclopentane est un additif très stabilisant qui nécessite très peu de gaz pour rendre l'hydrate stable,
- la pression d'équilibre étant faible, le taux de gaz capté chute fortement (Herri *et al.*, 2013)

Ce volume de gaz stocké a été par ailleurs mesuré dans un autre type d'hydrates, les semiclathrates de TBAB + gaz dans les travaux de Duc *et al.* (2007), et est relativement similaire à cette étude.

Chapitre

IV. Etude cinétique

Ce chapitre a pour but d'étudier la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2. Les principales questions de cette étude sont les suivantes :

- quel est l'influence du CP sur la vitesse de dissolution du gaz en émulsion directe CP/eau et comment la quantifier ;

- le CP a-t-il une influence sur la vitesse de cristallisation ?

- quelle est l'étape limitant la cinétique de la cristallisation et peut-on la quantifier ?

Plusieurs études ont été réalisées et quatre parties se distinguent dans ce chapitre.

La première partie concerne l'étude de la dissolution d'un gaz en milieu émulsionné et en milieu pur (eau ou CP) à différentes vitesses d'agitation et à différentes fractions massiques de CP. La cinétique de dissolution est caractérisée par le biais de la détermination du coefficient de transfert volumique $k_{Lw}a$ *à l'interface gaz/liquide. Les influences de la fraction massique en CP et de la vitesse d'agitation sur la cinétique de dissolution du gaz sont quantifiées.*

La seconde partie propose une étude de la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à moyenne pression et haute température. L'étape limitant la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 est caractérisée et quantifiée à différentes vitesses d'agitation. L'influence de la fraction massique en CP est examinée. Deux cas de cristallisation sont présentés : à faible temps d'induction et à temps d'induction important.

La troisième partie concerne l'étude de la cristallisation simultanée des hydrates de CO_2, des hydrates mixtes de CO_2 + CP et des hydrates de CP. Dans le cadre de ces travaux, l'objectif était de déterminer si le CP avait un effet cinétique sur la formation des hydrates de CO_2 et quel était l'impact de la formation des hydrates de CP à basse température.

Enfin, la dernière partie présente les données d'équilibre issues de diverses dissociations des hydrates mixtes de CO_2 + CP. Ces points d'équilibre permettent de compléter la courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + CP.

IV.1. Dissolution d'un gaz pur en émulsion

Dans un système gaz/liquide, la vitesse de dissolution d'un gaz est caractérisée par le coefficient de transfert volumique $k_{Lw}a$. L'ajout d'une phase liquide immiscible peut parfois s'avérer efficace pour modifier le transfert d'un gaz dans un liquide afin d'augmenter la conversion, la cinétique de dissolution ou bien la sélectivité de captage. Toutefois, certains résultats de la littérature sont contradictoires : le $k_{Lw}a$ peut aussi bien diminuer, augmenter ou rester inchangé par l'ajout d'une phase organique. Cet effet semble être étroitement lié à l'affinité de la troisième phase avec l'interface gaz-liquide, c'est-à-dire au coefficient d'étalement de la phase organique. Les mécanismes régissant le transfert de matière dans des systèmes multiphasiques gaz-liquide-liquide (Dumont et Delmas, 2003 ; Linek et Beneš, 1976; Plais *et al.*, 2005; Van Ede *et al.*, 1995) ne sont pas totalement expliqués dans la littérature. De nombreux mécanismes reposent sur les interactions entre la phase gazeuse et la phase dispersée.

IV.1.1. Mécanismes : dissolution d'un gaz dans une émulsion CP/eau

Le théorie du double film de Lewis et Whitman (1924) est utilisée afin de décrire le transfert d'un composé gazeux *j* dans un liquide au travers d'une interface. Le transfert de matière s'effectue par diffusion des molécules au travers de chaque film (côté gaz et côté liquide) et obéit à la loi de Fick. Il est représenté par une résistance au transfert dans chaque film de chaque côté de l'interface. Chaque résistance de transfert est d'épaisseur $\delta^{\pi} = D_{\pi} / k_{\pi} \left(\pi = G, L\right)$ qui varie selon la vitesse d'agitation et où D_{π} est le coefficient de diffusion du gaz dans la phase fluide $\left(\pi = G, L\right)$. En dehors des films, chaque phase est considérée homogène sans gradient de concentration. La dissolution d'un gaz dans une émulsion CP/eau se fait tout d'abord à l'interface gaz/liquide. Cette interface doit être correctement décrite. Trois cas peuvent être distingués (Figure IV.1).

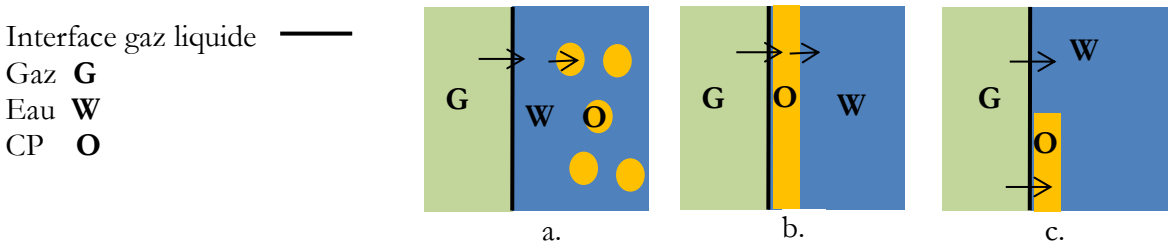


Figure IV.1 Mécanismes envisagés dans le cas d'un transfert gazeux dans une emulsion CP/eau

Le mécanisme (a.) (Figure IV.1) considère que les gouttelettes d'huile ne participent pas à l'interface gaz/liquide et un transfert de matière en série de type G→ eau → CP s'effectue. C'est le cas le plus généralement décrit (Dumont et Delmas, 2003). Dans le cas (b.), une fine couche d'huile recouvre l'interface gaz/liquide et le transfert de matière s'effectue en série selon G→

CP → eau. Le dernier cas (c.) ((Figure IV.1) considère qu'il existe deux transferts de matière parallèles simultanés à la fois dans l'huile et l'eau. Ce cas est rencontré lorsque le film stagnant contient des gouttelettes d'huile de très petites tailles qui participent au transfert à l'interface G/L (Bruining *et al.*, 1986; Van Ede *et al.*, 1995). La modélisation de ce dernier cas est la plus difficile. Seul le cas (a.) sera abordé.

L'étude de la dissolution d'un gaz en émulsion est réalisée en suivant le protocole II.6.1. L'étude cinétique est réalisée uniquement sur le premier palier de pression et de température car l'abaissement de pression est important et permet de mesurer la cinétique de dissolution (Figure II.16) avec précision. Lors de la dissolution d'un gaz dans un liquide, la vitesse de transfert r [mol.s^{-1}] côté liquide peut être exprimée selon la relation :

$$r = k_{\mathrm{Lw}} a \cdot V_{\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}} \frac{\rho_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{w}}} \left[x_j^{\mathrm{G/L_w,int}} - x_{\mathrm{w},j}^{\mathrm{Lw}} \right]; j=\mathrm{CO_2 \text{ ou } N_2} \tag{4.1}$$

où a désigne la surface spécifique d'échange, $x_j^{\mathrm{G/L_w,int}}$ désigne la fraction molaire du gaz au voisinage immédiat de l'interface dans l'eau tandis que $x_{\mathrm{w},j}^{\mathrm{Lw}}$ désigne la fraction molaire du gaz dans la phase continue. L'approximation suivante est utilisée pour définir la fraction molaire $x_{\mathrm{w},j}^{\mathrm{Lw}}$: $n_{\mathrm{w},j}^{\mathrm{Lw}} << n_{\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}$, ce qui revient à confondre fraction et rapport molaire. L'approximation suivante est en outre considérée : la fraction molaire en gaz à l'interface gaz/liquide $x_j^{\mathrm{G/L_w,int}}$ est à l'équilibre physique ce qui revient à négliger la résistance au transfert de matière côté gaz. Elle peut s'exprimer à partir de la loi de Henry (terme à gauche de l'équation (3.33) $\phi_j^{\mathrm{G}} p = x_j^{\mathrm{G/L_w,int}} k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}(T,p)$) où le coefficient de fugacité ϕ_j^{G} est défini pour un gaz pur dans l'équation (3.24). La constante de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau est estimée par l'équation (3.43) (§ III.3.2) avec les paramètres du Tableau III.7. Dans le cas de l'azote pur, la constante de Henry de l'azote dans l'eau est calculée à partir de l'équation (3.43) avec les paramètres du Tableau III.5. De nouveau ici, la phase gazeuse est considérée pure c'est-à-dire que les pressions de vapeur saturante du CP et de l'eau sont négligées.

L'abaissement de pression du gaz est directement lié à la quantité de gaz consommée. La vitesse de consommation du gaz ($\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -r$) est dérivée des mesures de pression et de température par l'expression :

$$-r\left[\mathrm{mol.s^{-1}}\right] = \frac{dn_j^{\mathrm{G}}}{dt} = \frac{V_{\mathrm{G}}}{ZRT}\frac{dp}{dt} \tag{4.2}$$

où les variations de la température T, du facteur de compressibilité Z et du volume de gaz V_{G} avec le temps sont négligées. Le bilan dans la phase liquide permet d'obtenir une seconde équation qui traduit la variation de la quantité de gaz dissous dans la phase liquide porteuse :

$$\frac{dx_{\mathrm{w},j}^{\mathrm{Lw}}}{dt} = k_{\mathrm{Lw}} a \cdot \left[\frac{\phi_j^{\mathrm{G}} p}{k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}(T,p)} - x_{\mathrm{w},j}^{\mathrm{Lw}} \right] - k_{\mathrm{L_{hc}}} a_{\mathrm{L_{hc}}} \left[x_{\mathrm{int,CP},j}^{\mathrm{L_{hc}}} - x_{\mathrm{CP},j}^{\mathrm{L_{hc}}} \right] \frac{n_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}}{n_{\mathrm{w}}^{\mathrm{Lw}}} \tag{4.3}$$

La constante de transfert $k_{L_{hc}} a_{L_{hc}}$ est introduite et traduit le transfert de matière du gaz *j* à l'interface phase porteuse/dispersion gouttes. La fraction molaire de phase dispersée $\varphi_{CP}^{L_{hc}}$ est définie selon $n_{CP}^{L_{hc}} / n_{w}^{L_w} = \varphi_{CP}^{L_{hc}} / \left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)$. L'approximation suivante est utilisée pour définir la fraction molaire en gaz *j* de la phase organique : $n_{CP,j}^{L_{hc}} << n_{CP}^{L_{hc}}$, ce qui revient à confondre fraction et rapport molaire. En considérant que l'équilibre entre la phase dispersée et l'eau est atteint très rapidement, ce qui revient à dire que la résistance à l'interface phase porteur/dispersée est négligeable, l'égalité suivante est réalisée :

$$x_{int,CP,j}^{L_{hc}} = \frac{k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)}{k_{H,\,j,\,CP}^{L_{hc}}(T,p)} x_{w,j}^{L_w} \tag{4.4}$$

Le bilan molaire total du composé gazeux *j* permet d'accéder à une dernière équation :

$$\left(p_0 - p\right)\frac{V_G}{ZRT} = n_w^{L_w}\left(x_{w,j}^{L_w} + x_{CP,j}^{L_{hc}}\frac{\varphi_{CP}^{L_{hc}}}{\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)}\right) \tag{4.5}$$

L'indice 0 désigne l'instant initial, juste après l'introduction de l'émulsion et avant la mise en route de la vitesse d'agitation où la pression est maximale (Figure II.16). A l'équilibre de solubilité (fin du premier palier de pression) où $p = p_f$, l'équation devient :

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{ZRTn_w^{L_w}}{V_G}\left(\frac{\phi_j^G}{k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)} + \frac{\phi_j^G}{k_{H,\,j,\,CP}^{L_{CP}}(T,p)}\frac{\varphi_{CP}^{L_{hc}}}{\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)}\right)+1 \tag{4.6}$$

En posant $X = p - p_f$, la combinaison des quatre équations (4.2), (4.3), (4.5) et (4.6) permet d'aboutir à deux équations différentielles équivalentes :

$$\frac{1}{k_{L_w}a}\frac{d^2X}{dt^2} + \frac{dX}{dt}\left(\frac{k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}}{k_{L_w}a}\left(1+\frac{k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)}{k_{H,\,j,\,CP}^{L_{CP}}(T,p)}\frac{\varphi_{CP}^{L_{hc}}}{\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)}\right)+1+\frac{ZRTn_w^{L_w}\phi_j^G}{V_G k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)}\right) + X\frac{p_0 k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}}{p_f} = 0 \tag{4.7}$$

$$\frac{1}{k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}}\frac{d^2X}{dt^2} + \frac{dX}{dt}\left(1+\frac{k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)}{k_{H,\,j,\,CP}^{L_{CP}}(T,p)}\frac{\varphi_{CP}^{L_{hc}}}{\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)}+\frac{k_{L_w}a}{k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}}\left(1+\frac{ZRTn_w^{L_w}\phi_j^G}{V_G k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)}\right)\right) + X\frac{p_0 k_{L_w}a}{p_f} = 0 \tag{4.8}$$

L'équation différentielle est résolue dans le cas où $k_{L_{hc}}a_{L_{hc}} >> k_{L_w}a$ c'est-à-dire lorsque l'équilibre entre la phase porteuse et la phase dispersée est atteint très rapidement. L'équation différentielle (4.8) se simplifie sous la forme :

$$\frac{1}{k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}}\frac{d^2X}{dt^2} + \frac{dX}{dt}\left(1+\alpha\frac{\varphi_{CP}^{L_{hc}}}{\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)}\right) + X\frac{p_0 k_{L_w}a}{p_f} = 0 \tag{4.9}$$

La solution de l'équation différentielle est la suivante :

$$p = p_f\left[1+\left(\frac{p_0}{p_f}-1\right)\exp\left(-k_{L_w}a\frac{k_{H,\,j,\,CP}^{L_{CP}}(T,p)\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)}{\left(1-\varphi_{CP}^{L_{hc}}\right)k_{H,\,j,\,CP}^{L_{CP}}(T,p)+\varphi_{CP}^{L_{hc}}k_{H,\,j,\,w}^{L_w}(T,p)}\left(\frac{p_0}{p_f}\right)\cdot t\right)\right] \tag{4.10}$$

En l'absence de phase dispersée ($\varphi_{CP}^{L_{hc}}=0$), l'évolution de la pression p au cours du temps t est :

$$p=\frac{p_0}{\left(1+ZRT\frac{n_w^{L_W}}{V^G}\frac{\phi_j^G}{k_{H,j,w}^{L_w}(T,p)}\right)}\left(1+ZRT\frac{n_w^{L_W}}{V^G}\frac{\phi_j^G}{k_{H,j,w}^{L_w}(T,p)}\exp\left(-k_{L_W}a\left(1+ZRT\frac{n_w^{L_W}}{V^G}\frac{\phi_j^G}{k_{H,j,w}^{L_w}(T,p)}\right)t\right)\right) \quad (4.11)$$

Dans le CP pur, l'équation devient :

$$p=\frac{p_0}{\left(1+ZRT\frac{n_{CP}^{L_{hc}}}{V^G}\frac{\phi_j^G}{k_{H,j,CP}^{L_{hc}}(T,p)}\right)}\left(1+ZRT\frac{n_{CP}^{L_{hc}}}{V^G}\frac{\phi_j^G}{k_{H,j,CP}^{L_{hc}}(T,p)}\exp\left(-k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}\left(1+ZRT\frac{n_{CP}^{L_{hc}}}{V^G}\frac{\phi_j^G}{k_{H,j,hc}^{L_{hc}}(T,p)}\right)t\right)\right) \quad (4.12)$$

IV.1.2. Résolution du modèle

L'évolution de la pression du gaz dans le réacteur au cours de la dissolution (système eau pure, CP pur ou émulsion CP/eau) est exprimée par l'équation (4.10), (4.11) ou (4.12) selon le cas étudié. La minimisation de la somme des moindres carrées, définie dans l'équation suivante, permet d'ajuster le paramètre $k_{L_w\,ou\,L_{hc}}a_{L_w\,ou\,L_{hc}}$ de l'équation aux données expérimentales :

$$\min\frac{1}{2}\sum_t\left(p_{exp}(t)-p_{mod}\left(p_f,k_{L_w\,ou\,L_{hc}}a_{L_w\,ou\,L_{hc}},t\right)\right)^2 \quad (4.13)$$

L'optimisation de la valeur de $k_{L_w\,ou\,L_{hc}}a_{L_w\,ou\,L_{hc}}$ est réalisée à l'aide de l'algorithme de Gauss-Newton. Les données de l'équation du modèle (facteur de compressibilité Z (eq. (3.18) ou (3.20)), coefficient de fugacité (eq. (3.24)) sont moyennées sur le domaine de pression et de température étudié. Les données expérimentales ($\varphi_{CP}^{L_{hc}}$, $n_{CP}^{L_{hc}}$, $n_w^{L_W}$, V^G) sont définies pour chaque système étudié et sont entrées dans le programme de calcul effectué sur Matlab®. Les constantes de Henry sont estimées $k_{H,j,w}^{L_w}(T,p)$, $k_{H,j,CP}^{L_{hc}}(T,p)$ (eq (3.43)) à la température d'équilibre. Le programme est écrit de manière à pouvoir simuler chaque cas d'étude : CO_2 ou N_2, eau pure, CP pur ou émulsion CP/eau. Le logigramme du modèle est présenté en annexe VI.7.

Deux exemples de dissolution sont illustrés sur les Figure IV.2 et Figure IV.3. En présence de dioxyde de carbone, les données modélisées s'ajustent parfaitement aux données expérimentales (Figure IV.2). En présence d'azote, les données modélisées et expérimentales coïncident correctement.

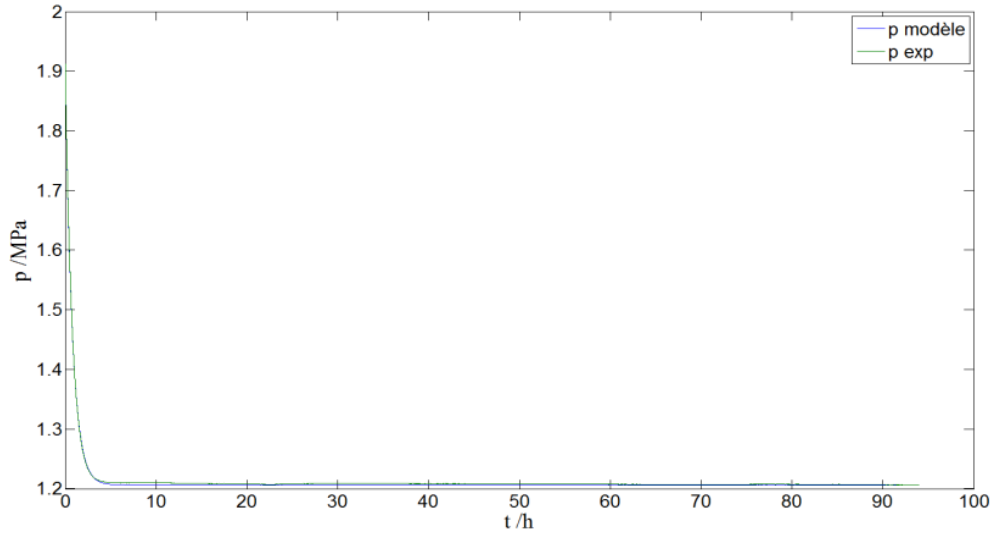


Figure IV.2 Evolution de la pression expérimentale et de la pression modélisée lors de la dissolution du CO_2 dans une émulsion CP/eau ($w_{CP,0}^{EM}$=7,35 %, N=400 tr.min^{-1})

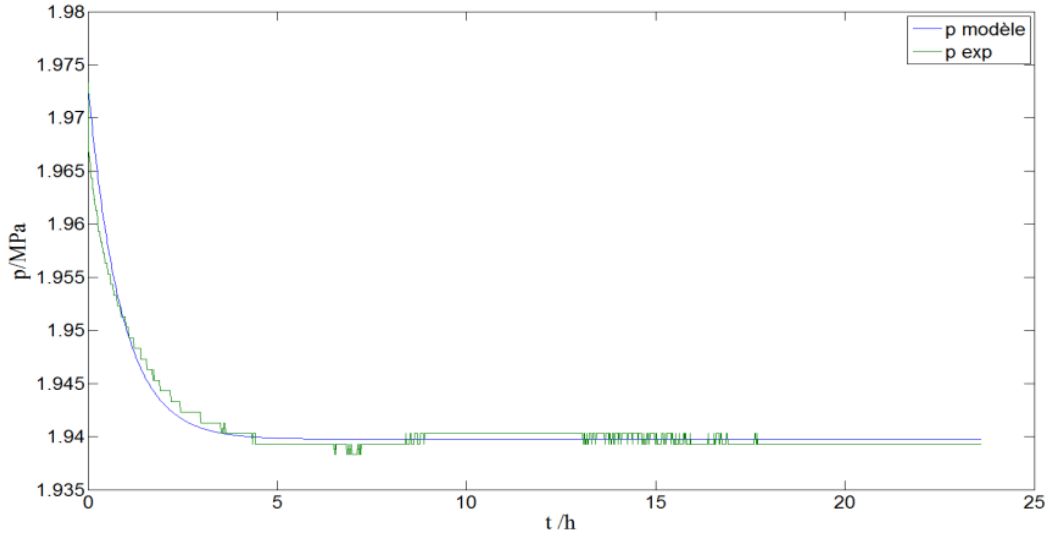


Figure IV.3 Evolution de la pression expérimentale et de la pression modélisée lors de la dissolution de l'azote dans l'eau pure à N=300 tr.min^{-1}

IV.1.3. Résultats expérimentaux

La dissolution d'un gaz pur a été étudiée en présence de trois systèmes : eau pure, CP pur et diverses émulsions CP/eau à différentes fractions massiques de CP.

Les essais réalisés selon le protocole II.6.1 et présentés dans le paragraphe III.3.2 (Tableau III.3) sont exploités une seconde fois pour déterminer la constante de transfert gaz/liquide d'un système en émulsion CP/eau. Ici, seul le premier palier de pression et de température est conservé (cf. Figure II.16). Le symbole * permet de différencier ces essais des autres expériences dans le Tableau IV.1. D'autres essais ont été conduits en présence de la sonde FBRM. En effet, dès lors que la sonde FBRM est installée dans le réacteur et que la cuve en

Pyrex est enlevée, la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ est modifiée en raison d'un changement de l'hydrodynamique. Ainsi, la cinétique de dissolution d'un gaz en présence de la sonde FBRM doit être caractérisée à nouveau. Les constantes de transfert gaz/liquide estimées en présence de la cuve en Pyrex et en présence de la sonde FBRM ne sont pas comparables. Les essais en présence de la sonde FBRM sont présentés dans le Tableau IV.1. Le protocole expérimental de ces essais est présenté dans le paragraphe II.6.1. Par contre, un seul palier de pression et de température à 282 K est ici réalisé (température similaire imposée pour la cristallisation, §IV.2).

La pression initiale (juste après introduction de l'émulsion et avant le démarrage de l'agitation) est fixée à 1,9-2 MPa quelque soit l'essai. En effet, selon Pic *et al.* (2001), la pression n'a pas d'influence sur la valeur de la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ et seule l'hydrodynamique a un effet notable. C'est pourquoi la pression initiale n'a pas été un des paramètres étudiés mais l'étude a été conduite à différentes vitesses d'agitation *N*.

Le Tableau IV.1 récapitule les essais et les vitesses d'agitation testées. Les deux dernières lignes du tableau (en vert) sont des essais expérimentaux qui ont été poursuivi en cristallisation (selon le protocole II.6.4) et sont présentés dans le paragraphe IV.2.3.

Tableau IV.1 Système étudiés : Expériences de dissolution

Gaz	Système(s) étudié(s)	*N*/ tr.min^{-1}	Configuration
CO_2	Eau	300, 400, 500, 600	sonde FBRM
N_2	Eau	300, 400, 500, 600	sonde FBRM
CO_2*	Emulsion CP/eau*, eau * ou CP *, $w_{CP,0}^{EM}$ = 0 à 100 %, 0,04 % en masse de Tween80® dans l'eau	400*	Pyrex*
CO_2	Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=1,5 à 8 %, 10 ppm de lithium et 0,04 % en masse de Tween80® dans l'eau	400	sonde FBRM
CO_2	Emulsion CP/eau, à $w_{CP,0}^{EM}$ = 3,6 %, 10 ppm de lithium, 1 % en masse de Tween80® dans l'eau	400, 600	sonde FBRM

L'évolution de la constante de transfert gaz/liquide du CO_2 en fonction de la fraction massique en CP $w_{CP,0}^{EM}$ est tracée sur la Figure IV.4. Les données présentées sont issues des expériences marquées d'une étoile * dans le Tableau IV.1. En présence d'une émulsion directe CP/eau, la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ reste constante pour une fraction massique en CP inférieure à 17,23 % (Figure IV.4). La vitesse de consommation du gaz n'est donc pas affectée par la présence de la phase dispersée et reste identique à celle mesurée en eau pure. L'invariance de la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ indique la non-participation des gouttelettes de cyclopentane au transfert du dioxyde de carbone à l'interface gaz/liquide à faible taux de CP. Une dissolution en série de type gaz dans l'eau puis de l'eau vers la phase organique

(Dumont et Delmas, 2003; Linek et Beneš, 1976) est donc vraisemblable. A 27,80 % de CP, la transition de l'émulsion s'observe puisque la constante de transfert gaz/liquide augmente significativement (Figure IV.4). Au-delà de 27,80 % de CP, la constante de transfert gaz/liquide augmente fortement. L'émulsion inverse eau/CP est ainsi présente à haute teneur en CP. La valeur de la constante de transfert gaz/liquide est calculée en considérant l'existence d'une émulsion inverse. En présence d'une émulsion inverse, la constante de transfert gaz/liquide est cent fois supérieure à celle de l'émulsion directe.

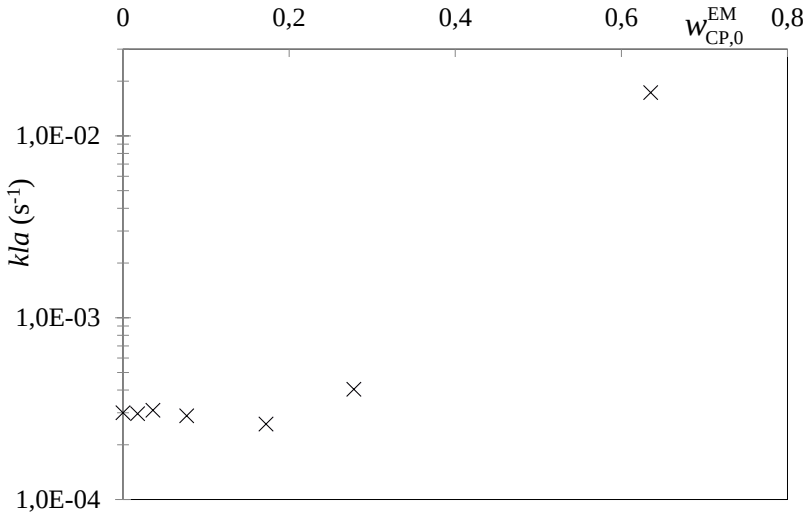


Figure IV.4 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ en fonction de la fraction massique en CP $w_{CP,0}^{EM}$ en présence de CO_2 à 400 tr/min.

Remarque : lors de l'introduction de l'émulsion (ou du CP pur) dans le réacteur sous pression à vitesse d'agitation nulle, la dissolution du gaz dans le liquide est considérée nulle avant remise en route de l'agitation (équation (4.5)). Or, en présence d'une phase organique où le CO_2 est très soluble, cette hypothèse devient discutable : les valeurs de $k_{L_{hc}}a_{L_{hc}}$ sont donc sous-estimées dans les deux derniers points présentés ($w_{CP,0}^{EM} >$ 27,80 %) (Figure IV.4).

Dans un second temps, la constante de transfert gaz/liquide $k_{L_w}a$ est estimée à différentes vitesses d'agitation N en présence d'une phase gazeuse pure (CO_2 ou N_2) et d'eau pure. Ces valeurs sont tracées sur la Figure IV.5. La constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ de chaque gaz apparaît constante à faible vitesse d'agitation puis un changement du régime hydrodynamique s'opère à une vitesse supérieure à 400 $tr.min^{-1}$. Cette valeur correspond à l'apparition d'un vortex (avec possibilité d'entraînement de bulles de gaz).

Sur la Figure IV.5, les constantes de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ du CO_2 et du N_2 s'avèrent légèrement différentes : les diffusivités gazeuses du dioxyde de carbone et de l'azote étant similaires, le $k_{Lw}a$ ne dépend que du caractère hydrodynamique et de la géométrie du système. La différence observée est donc attribuée à la précision de la mesure expérimentale, mais aussi à

la faible solubilité de l'azote qui rend la dissolution difficilement mesurable, et la modélisation approximative.

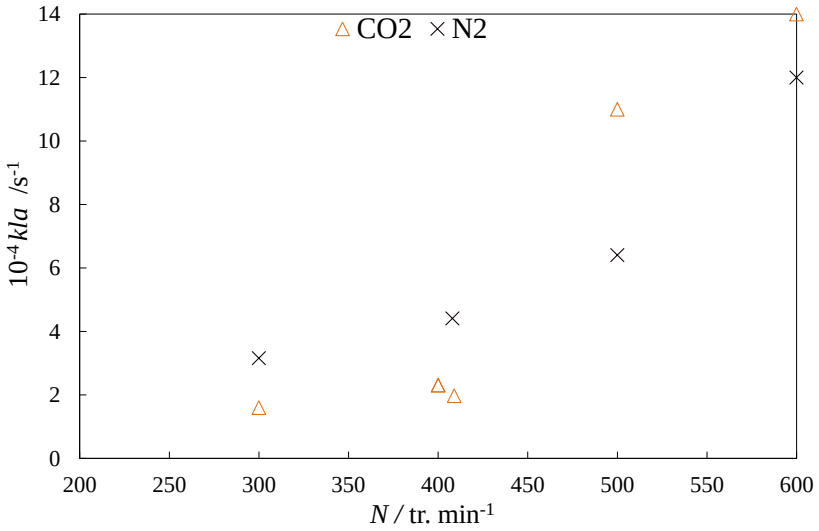


Figure IV.5 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ du CO_2 ou de N_2 en fonction de la vitesse d'agitation N dans l'eau pure

A fraction massique équivalente en CP et en présence de la sonde FBRM, la constante de transfert gaz/liquide du CO_2 en émulsion CP/eau reste inchangée quelque soit le taux en Tween80® présent dans l'eau (Figure IV.6). Le taux de Tween80® n'affecte donc pas la cinétique de dissolution du gaz.

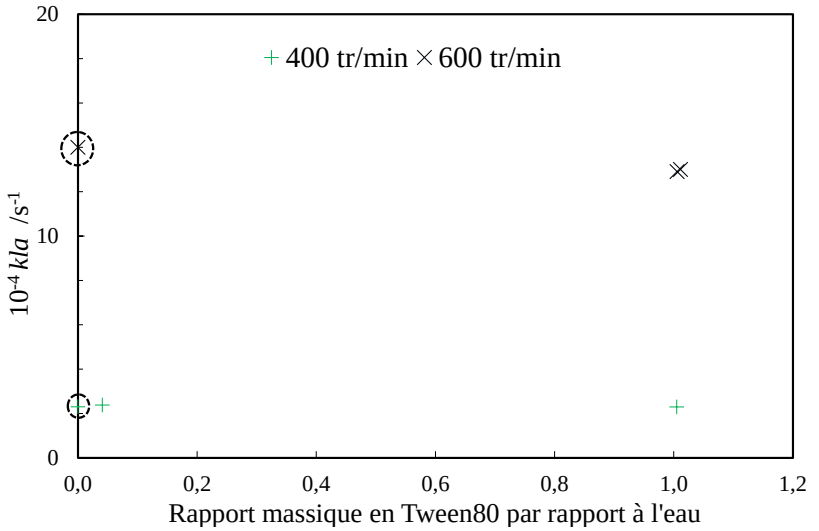


Figure IV.6 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide du CO_2 en fonction de la vitesse d'agitation N et du rapport massique en Tween80®, émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$ =3,6 %. Les points entourés sont mesurés dans l'eau pure, les autres en émulsion.

La constante de transfert gaz/liquide $k_{L_w}a$ est mesurée à différentes fractions de CP (<8 % massique) et à une vitesse d'agitation de 400 tr.min^{-1} en présence de la sonde FBRM. De nouveau, la constante de transfert gaz/liquide est constante à faible taux de CP et est égale à

celle dans l'eau pure. Une cinétique de dissolution en série est observée : le gaz se dissout en premier dans la phase eau continue puis dans la phase dispersée de CP.

Dans le paragraphe §IV.2, ces mesures sont comparées aux valeurs de la constante de transfert globale mesurées au cours de la cristallisation dans des conditions hydrodynamiques similaires et en présence de la sonde FBRM.

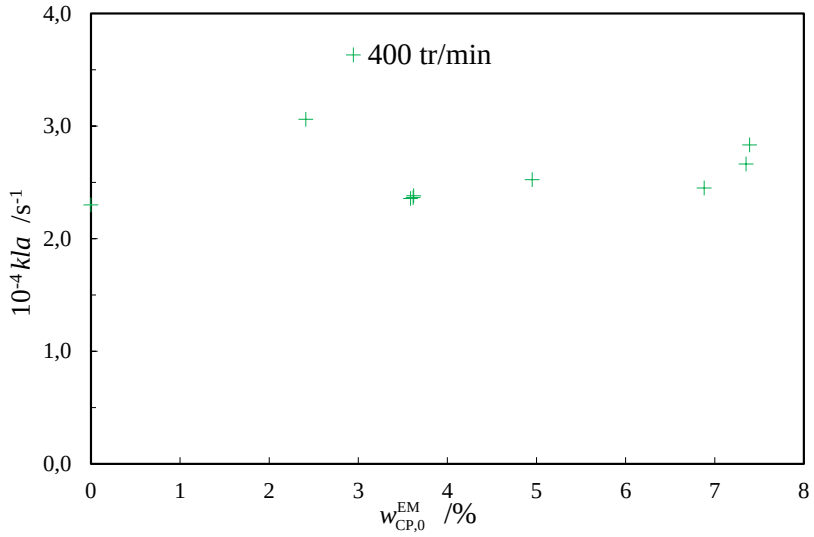


Figure IV.7 Evolution de la constante de transfert gaz/liquide du CO_2 en fonction de la fraction massique en cyclopentane $w_{CP,0}^{EM}$ à 400 tr.min^{-1}.
Le taux en Tween80® est de 0,4 % et la sonde FBRM est présente.

IV.2. Cinétique de la cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + CP

IV.2.1. Modéliser la cinétique de la cristallisation

L'étude bibliographique de la cinétique de la cristallisation des clathrates hydrates est présentée dans le paragraphe I.4. De façon simplifiée, la formation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à partir d'une émulsion directe CP/eau dans un réacteur batch agité peut être modélisée en quatre étapes (Figure IV.9) :

- Le gaz diffuse depuis le ciel gazeux jusqu'au cœur du liquide aqueux appelé « bulk » au travers de l'interface gaz/liquide (de constante de transfert gaz/liquide k_{L_w}) (Figure IV.9). La résistance au transfert gaz/liquide dans la couche limite côté gaz est supposée négligeable.

- Le gaz solubilisé dans la phase aqueuse diffuse au travers de la couche limite côté liquide entourant les gouttelettes (de constante de transfert k_d, voir § I.4.8) (Figure IV.9).

- A ce niveau, les auteurs de la littérature, qui ont travaillé sur les hydrates mixtes de CP + gaz ou les hydrates de CP en présence d'une émulsion directe CP/eau, ont observé expérimentalement que la nucléation s'effectuait à l'interface CP/eau et qu'une cristallisation par cœur rétrécissant s'opérait (Brown et Ni, 2010; Lv *et al.*, 2012) (§ I.2.2.1) (Figure IV.9). L'hypothèse suivante est donc posée : l'hydrate mixte de CP croît radialement à l'intérieur des gouttelettes de CP et forme une croûte (§I.4.5, I.4.9.4). Ainsi, après nucléation des hydrates mixtes de CP + gaz et formation d'une mince couche d'hydrate à l'interface CP/eau, le gaz solubilisé dans la phase aqueuse diffuse au travers de la couche d'hydrate (de constante de transfert k_c pour le gaz) pour rejoindre l'interface réactionnelle du cristal (Figure IV.9).

- A l'interface cristal/CP, une adsorption de type Langmuir entre l'eau, le cyclopentane et les molécules de gaz s'effectue (§ I.4.9) : les molécules s'incorporent au cristal (de constante de transfert k_r) (Figure IV.9). La fraction molaire de gaz solubilisée dans la phase aqueuse en équilibre avec la phase hydrate $x_{j,eq}^{inc/H}$ est définie à la pression d'équilibre de l'hydrate et à la température de la cristallisation. Cette définition de la force motrice est celle privilégiée dans les modèles de Englezos *et al.* (1987), Herri *et al.* (1999) et Skovborg et Rasmussen (1994) et est illustrée sur la Figure IV.8. Le point (p,T) est le point où la cristallisation s'opère et le point (p_{eq},T) est le point d'équilibre des différentes phases en jeu.

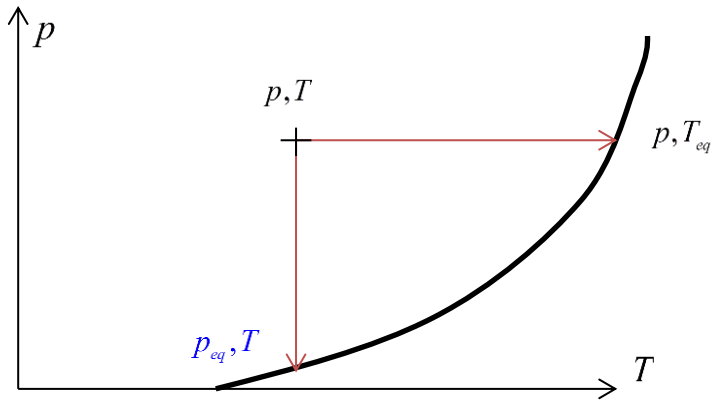


Figure IV.8 Définition de la force motrice de cristallisation

- Le gaz solubilisé en faible quantité dans la phase organique CP $x_j^{L_{hc}}$ est considéré à l'équilibre avec la phase Hydrate/Eau liquide à l'interface réactive du cristal . Dans les premiers instants de la cristallisation, l'hypothèse suivante est donc posée : la fraction molaire en gaz solubilisé dans le CP $x_j^{L_{hc}}$ atteint rapidement l'équilibre $x_{j,eq}^{L_{hc}}$ et la phase organique ne fournit donc pas de gaz à la cristallisation. Seule la phase aqueuse approvisionne ainsi le cristal en gaz.

Remarque : En présence d'une émulsion inverse eau/CP, de nombreux auteurs de la littérature ont observé une cristallisation par cœur rétrécissant. Taylor *et al.* (2007) ont observé que, dans le cas de la cristallisation d'une goutte d'eau entourée de CP, le cyclopentane diffusait au travers de la couche d'hydrate (et non l'eau) et l'épaisseur finale de la couche d'hydrate variait linéairement en fonction du sur-refroidissement appliqué. Les travaux de Karanjkar *et al.* (2012),

qui se sont portés sur l'étude des mécanismes de formation (nucléation et croissance) de l'hydrate de CP en présence d'une émulsion eau/(CP + isooctane (phase continue)), ont montré, qu'en présence de tensioactif, une cristallisation par formation de comètes s'effectuait. On peut alors se demander si la présence de Tween80® ne risque pas d'induire la formation de comètes mais cela n'est pas vérifiable avec le dispositif disponible.

La Figure IV.9 illustre les différents transferts de matière en série au sein de la phase aqueuse et de la croûte d'hydrate mixte de CP + gaz selon le modèle proposé.

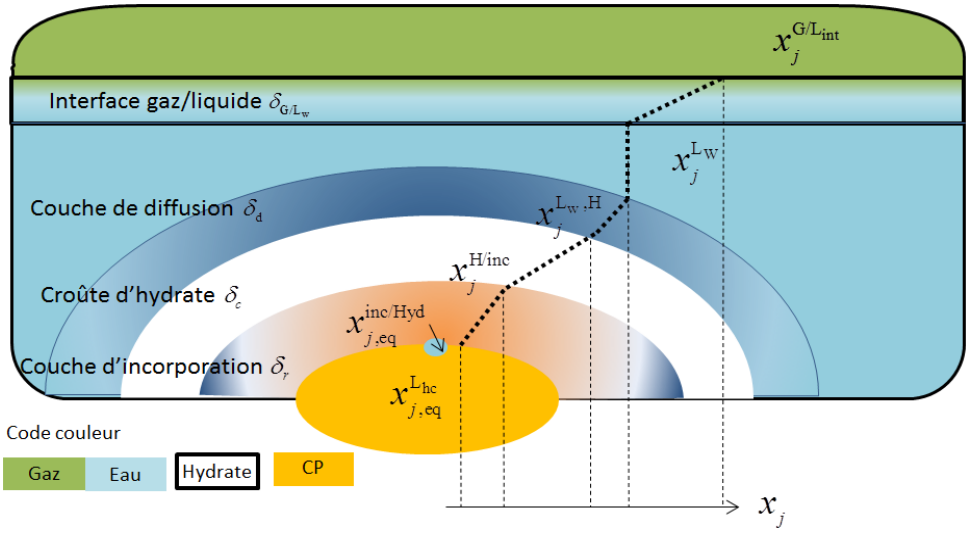


Figure IV.9 Schéma des couches diffusionnelles et réactionnelle lors de la cristallisation d'un hydrate mixte de CP + gaz par cœur rétrécissant

L'étude de la cristallisation par cœur rétrécissant des hydrates mixtes de CP + gaz est présentée dans le chapitre V.

En supposant que le système est à l'état quasi-stationnaire et en couplant les différents flux de matière en série (Figure IV.9), la vitesse globale de croissance est dérivée :

$$r = K^* S V_w^{L_w} \frac{\rho_w}{M_w}\left[x_j^{G/L_w,\,int} - x_{j,eq}^{inc/H}\right] \tag{4.14}$$

où la constante globale de transfert K^* comprend les différentes résistances au transfert de matière présentées sur la Figure IV.9. Elle est donnée par la relation :

$$\frac{1}{K^* S} = \frac{1}{k_{L_w} a} + \frac{1}{k_d A_1} + \frac{1}{k_c A_2} + \frac{1}{k_r A_3} \tag{4.15}$$

Dans la relation (4.14), le nombre de moles d'eau est supposé constant malgré la formation de cristaux ($n_w^{L_w} = V_w \rho_w / M_w$). Cette relation n'est ainsi valable que dans les premières minutes de la cristallisation.

La vitesse globale de cristallisation est limitée par la plus faible vitesse (Figure IV.9). Le choix de l'étape limitant la cristallisation varie selon les auteurs. Dans leur modèle, Englezos *et al.* (1987) (§ I.4.9.1), ont supposé que le transfert du gaz à l'interface gaz/liquide n'était pas l'étape limitant la cinétique de cristallisation. A forte vitesse d'agitation (>400 tr.min^{-1}), d'après leur modèle, l'étape réactionnelle (de constante réactionnelle k_r) devenait alors l'étape limitant la cinétique tandis qu'à faible vitesse d'agitation (<400 rpm), la diffusion du gaz jusqu'à la couche d'hydrate (de constante diffusionnelle k_d) était l'étape limitante. Contredisant ces travaux, Herri *et al.* (1999) (§ I.4.9.3) et Skovborg et Rasmussen (1994) (§I.4.9.2) ont choisi le transfert du gaz à l'interface gaz/liquide comme étape limitant la cinétique de la cristallisation dans leurs modèles. Dans ces modèles, les constantes réactionnelle (k_r) et diffusionnelle (k_d) deviennent alors non mesurables sauf à utiliser des outils de mesure granulométrique. Enfin, Dalmazonne *et al.* (2009), dans leurs travaux sur la cinétique de cristallisation des hydrates de méthane dans une emulsion inverse eau/huile, ont proposé deux modèles. Le premier est basé sur une cinétique de cristallisation limitée par l'étape réactionnelle. Le second modèle est basé sur une cinétique de cristallisation limitée par la diffusion liquide. Dans leurs modèles, le transfert du gaz à l'interface gaz/phase liquide organique est rapide.

Dans les paragraphes suivants, l'objectif des travaux expérimentaux est d'identifier l'étape limitant la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + gaz dans une émulsion directe CP/eau.

IV.2.2. Recherche du régime limitant

Quels que soient les processus de cristallisation en jeu (nucléation, croissance, agglomération,...), l'équation (4.1), régissant la cinétique de transfert du gaz à l'interface gaz-liquide, peut être appliquée. La fraction molaire en gaz $x_{w,j}^{Lw}$ dans l'eau (nommé x_j^{Lw} sur la Figure IV.9) est alors directement liée aux processus de cristallisation qui consomment le gaz et à l'apport en gaz *via* l'interface gaz/liquide. La constante de transfert gaz/liquide $k_{Lw}a$ est quant à elle rattachée à l'encombrement de la surface d'échange a et à une diminution de celle-ci lorsque des hydrates viennent s'y accumuler. Selon Pic *et al.*, (2001), une cristallisation contrôlée (et donc limitée) par le transfert gaz/liquide implique que dans les premiers instants de la cristallisation, la vitesse de consommation du gaz atteint instantanément sa valeur maximale. La fraction molaire en gaz dans la phase liquide aqueuse est alors quasiment consommée par les premiers germes de cristallisation. Cette fraction molaire chute à la fraction molaire en gaz en équilibre avec l'hydrate ($x_{eq,j}^{Lw}$), qui devient égale à la fraction molaire en gaz à l'interface cristal/CP liquide ($x_{j,eq}^{inc/H}$) (Figure IV.9). Par la suite, la fraction molaire en soluté dans la phase aqueuse reste constante puisque l'apport en gaz à l'interface gaz/liquide est directement consommé par la cristallisation (transferts de matière de constantes k_d, k_c et k_r supposés plus rapides que le transfert gaz/liquide). Dans le cas du CO_2, la vitesse de consommation du CO_2 lors de la cristallisation, caractérisée par l'équation (4.14), prend l'expression :

$$r = \left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist} V_{\mathrm{w}} \frac{\rho_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{w}}}\left[x_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{G/L_w,\,int}} - x_{\mathrm{CO_2},eq}^{\mathrm{inc/H}}\right] \tag{4.16}$$

où $x_{\mathrm{CO_2},\mathrm{eq}}^{\mathrm{inc/H}} = x_{\mathrm{CO_2},\mathrm{eq}}^{\mathrm{L_w}}$. La constante de transfert globale K^* approche alors la valeur de la constante de transfert gaz/liquide $\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist}$. Le suivi de la pression au cours du temps permet d'examiner la valeur de la constante de transfert $\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist}$, sa dépendance au temps ainsi qu'à la quantité d'hydrate formée. L'équation (4.2) reste toujours valable et l'égalité suivante est posée :

$$\frac{V_{\mathrm{G}}}{ZRT}\frac{dp}{dt} = -\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist} V_{\mathrm{w}} \frac{\rho_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{w}}}\left[x_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{G/L_w,\,int}} - x_{\mathrm{CO_2},eq}^{\mathrm{inc/H}}\right] \tag{4.17}$$

L'examen des courbes expérimentales indique que la pression varie sur une large gamme, depuis une pression voisine de 2 MPa jusqu'à la pression finale. Les variations du coefficient de compressibilité Z ainsi que du coefficient de compressibilité ϕ_j^{G} sont cette fois-ci incluses dans la modélisation. Ces paramètres peuvent être approchés par des corrélations de type $Z = ap + b$ et $\phi_j^{\mathrm{G}} = cp + d$ où a, b, c, d sont corrélés sur les données de Z et ϕ_j^{G} dans la plage de pression testée. La température du liquide varie considérablement au moment de la cristallisation des cristaux : lorsque l'exothermie est importante, un écart de 6 K peut être facilement obtenu avec la température initiale avant cristallisation. C'est pourquoi la constante de Henry donnée par l'expression (3.43) est estimée pour chaque température. L'influence de la pression sur la variation de la constante de Henry est ici négligée. Pour exploiter les données expérimentales, l'équation suivante est utilisée :

$$\frac{V_{\mathrm{G}}}{ZRT}\frac{dp}{dt} = -\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist} V_{\mathrm{w}} \frac{\rho_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{w}}}\left[\frac{\phi_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{G}}\, p}{k_{\mathrm{H,\,CO_2,\,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} - \frac{\phi_{\mathrm{CO_2},eq}^{\mathrm{G}}\, p_{eq}}{k_{\mathrm{H,\,CO_2,\,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})}\right] \tag{4.18}$$

En mettant les termes dépendant de la pression du même côté, l'équation devient :

$$\int_{p_1}^{p} \frac{dp}{\left((cp+d)p - \phi_{\mathrm{CO_2},eq}^{\mathrm{G}}(T, p_{eq})\, p_{eq}(T)\right)(ap+b)} = \int_{t_1}^{t} -\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist} \frac{\rho_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{w}}} \frac{V_{\mathrm{w}}RT}{V_{\mathrm{G}}} h(T)dt \tag{4.19}$$

où le terme $h(T) = 1/k_{\mathrm{H,\,CO_2,\,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$ est utilisé pour simplifier l'expression. Le terme à gauche de l'égalité (4.19) peut être décomposé en éléments simples :

$$\frac{1}{\left((cp+d)p - \phi_{\mathrm{CO_2},eq}^{\mathrm{G}}(T_{eq})\, p_{eq}(T_{eq})\right)(ap+b)} = \frac{A}{a(p+b/a)} + \frac{B}{(p-x_1)} + \frac{C}{(p-x_2)} \tag{4.20}$$

où x_1 et x_2 sont les racines du polynôme de second degré $\left((cp+d)p - \phi_{\mathrm{CO_2},eq}^{\mathrm{G}}(T_{eq})\, p_{eq}(T_{eq})\right)$ et A, B, C des coefficients. L'équation finale devient après intégration :

$$\frac{A}{a}\ln\left(\frac{p_1 + b/a}{p + b/a}\right) + B\ln\left(\frac{p_1 - x_1}{p - x_1}\right) + C\ln\left(\frac{p_1 - x_2}{p - x_2}\right) = \left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist} \frac{\rho_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{w}}} \frac{h(T)V_{\mathrm{w}}RT}{V_{\mathrm{G}}}\left(t - t_1\right) \tag{4.21}$$

où p_1, t_1 sont la pression opératoire et le temps où le système nuclée. Cette dernière expression permet d'évaluer la constante de transfert de cristallisation $\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist}$ à chaque instant t de la

cristallisation. Elle n'est cependant valable qu'en présence d'une faible quantité d'hydrates puisqu'on suppose que le nombre de moles d'eau ne varie pas durant la cristallisation. Enfin, pour définir la force motrice de la cristallisation, les conditions d'équilibre (p_{eq}, T) des hydrates mixtes de CO_2 + CP sont calculées (Figure IV.8). A cette fin, les données de la littérature (Zhang (2009a), Mohammandi et Richon (2011)) sont corrélées selon :

$$p\ (\text{bar}) = 0{,}200 \cdot T(°C)^2 - 2{,}98 \cdot T(°C) + 12{,}11 \tag{4.22}$$

$$p\ (\text{bar}) = 0{,}1146 \cdot T(°C)^2 - 1{,}258 \cdot T(°C) + 3{,}4266 \tag{4.23}$$

A partir de la relation (4.22), la pression d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + CP est estimée avec une erreur moyenne de 3,1 % et une erreur maximale de 7,0 % sur la gamme de température [282 - 290] K. A partir de la relation (4.23), l'erreur moyenne est de 2,8 % et l'erreur maximale de 24,1 % sur la plage de température [280,22 - 285] K. Enfin, le point quadruple des hydrates de CO_2 + CP se trouve à 280,22 K et une pression de 0,0198 MPa (Fan *et al.* (2001)). A une température inférieure à 280,22 K, la pression d'équilibre des hydrates de CO_2 + CP est prise à la valeur du point quadruple pour la modélisation. Les conditions (p_{eq}, T) des hydrates de CO_2 sont corrélées sur les données de la littérature de Larson (1955) avec une erreur moyenne de 0,7 % et une erreur maximale de 1,8 % sur la gamme de températures [273,4 – 281,1] K :

$$p_{eq}\ (\text{bar}) = 0{,}1862 \cdot T(°C)^2 + 1{,}0906 \cdot T(°C) + 12{,}172 \tag{4.24}$$

IV.2.3. Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + CP

IV.2.3.1. Présentation des essais

La formation d'hydrates mixtes de CO_2 + CP a été étudiée à pression modérée (<2 MPa) à différentes fractions massiques en CP et à différentes vitesses d'agitation. Les essais expérimentaux de dissolution, présentés dans le paragraphe IV.1.3, ont été poursuivis en cristallisation selon le protocole de cristallisation présenté dans le paragraphe II.6.4. Les essais sont récapitulés dans le Tableau IV.2 et détaillés dans le Tableau IV.3. Les coubes de cristallisation sont présentées en annexe VI.8.

Dans le Tableau IV.3, les symboles p_{ap_em}, p_1, p_f et $T_{\text{exo,max}}$ sont la pression maximale dans le réacteur juste après l'ajout de l'émulsion (Figure IV.10), la pression à laquelle le système cristallise, la pression finale obtenue en fin de cristallisation et la température maximale du pic d'exothermie au moment de la cristallisation, respectivement (Figure IV.10). Le symbole t_{ind} est le temps d'induction (Tableau IV.3) dont la définition est donnée dans le paragraphe I.4.6. Pour rappel, la température du réacteur a été imposée à 282 K afin d'éviter la zone de formation des hydrates de CP et de capter du gaz.

Tableau IV.2. Essais de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à pression modérée

	Gaz	Système	N / tr.min^{-1}	Configuration
Essais 1→9	CO_2	Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=1,5 à 8 %, 10 ppm de lithium et 0,04 % en masse de Tween80® dans l'eau	400	Sonde FBRM
Essais 10→13	CO_2	Emulsion à $w_{CP,0}^{EM}$ = 3,6 % et 1 % en masse de Tween80® dans l'eau	400, 500, 600	Sonde FBRM

Tableau IV.3. Données de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2

Essais	$w_{CP,0}^{EM}$ /%	$m_{Tween80®}$ /g	t_{ind} /h	p_{ap_em} /MPa	p_1 /MPa	m_0^{EM} /g	$T_{exo,max}$ /K	N / tr.min^{-1}
1	1,53	0,55	0,26	2,02	1,83	1100,44	284,2	400
2	2,41	0,40	0,26	2,07	1,87	1016,35	284,4	400
3	2,46	0,40	0,55	2,09	1,76	1056,57	284,6	400
4	3,59	0,43	46,4	2,09	1,356	1009,31	287,9	400
5	3,62	0,42	16,4	2,07	1,34	1028,75	287,9	400
6	4,96	0,42	27,3	2,05	1,34	1014,62	288,1	400
7	5,31	0,40	0,41	2,03	1,754	1028,87	284,9	400
8	6,88	0,44	0,26	1,92	1,728	1035,00	284,5	400
9	7,39	0,42	9,35	1,91	1,22	1049,84	287,1	400
10	3,66	10,0	1,01	2,48	1,881	1032,90	288,2	400
11	3,65	9,98	0,16	2,30	2,110	1021,67	285,9	500
12	3,22	10,03	15,3	2,00	1,334	1024,64	287,9	600
13*	3,76	9,91	18,6	2,04	1,361	1023,81	287,9	600
14*	2,60	9,91	0,11	2,14	1,541	1016,76	286,7	600
Incertitudes relatives standards : $u_r(p) = u_r(p_{ap_em}) = 0{,}17\%$ (sonde de pression à 0,001 MPa près), $u_r(T) = 0{,}4\%$, $u_{c,r}(w_{CP,0}^{EM}) = 7{,}4\%$ et $u_r(m_0^{EM}) = 0{,}2\%$, $u_r(m_{Tween80®}) = 2{,}5\%$ (voir annexe VI.4).								

* En fin de cristallisation de l'essai 13 et durant la cristallisation de l'essai 14, du cyclopentane a été rajouté dans le système afin d'observer l'impact du CP sur la cinétique de cristallisation.

Aucun lien n'a été trouvé entre le temps d'induction, la fraction massique en CP initiale, le taux en Tween80® et la vitesse d'agitation : le temps d'induction est aléatoire (Tableau IV.3).

La Figure IV.10 et la Figure IV.11 illustrent les deux cas de cristallisation rencontrés. Sur la Figure IV.10, la cristallisation survient dans les premières minutes de la dissolution du gaz dans l'émulsion. Sur la Figure IV.11, la nucléation survient au bout de nombreuses heures après

stabilisation en pression et température du système, l'émulsion est alors saturée en gaz. Les essais 2 et 3, 4 et 5, 12 et 13 sont quasiment reproductibles deux à deux.

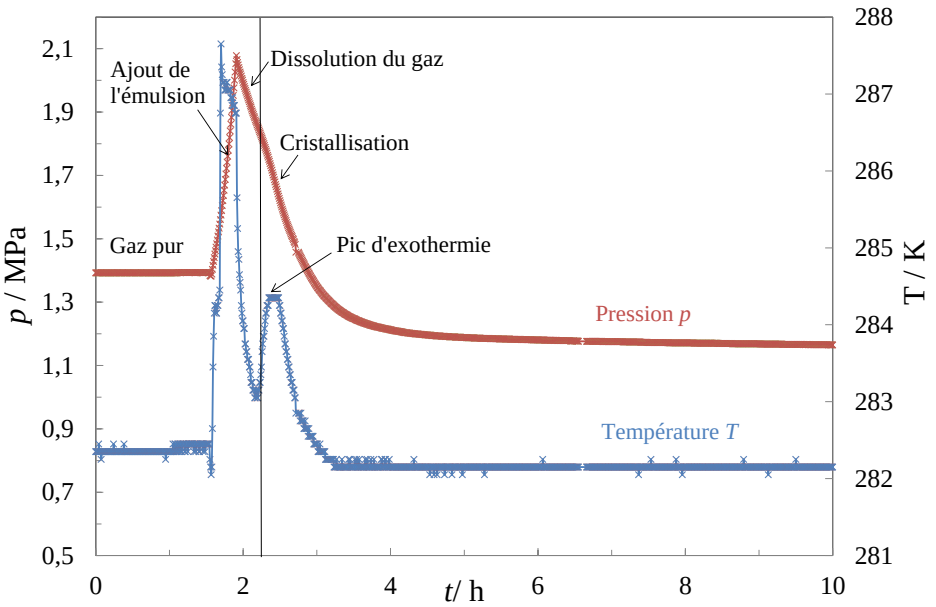


Figure IV.10 Courbes de cristallisation de l'essai 2 après dissolution partielle du gaz en émulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =2,41 %, taux en Tween80® =0,4 %, N=400 tr.min^{-1}

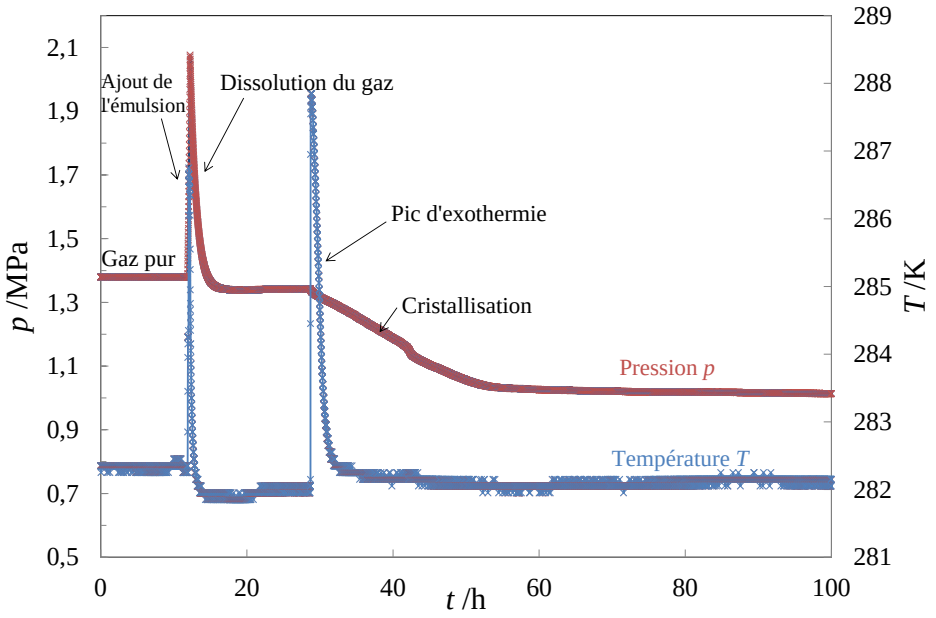


Figure IV.11 Cristallisation de l'essai 5 après dissolution complète, émulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =3,62 %, taux en Tween80® =0,4 %, N=400 tr.min^{-1}

Au moment de la nucléation, la température liquide augmente brusquement. L'exothermie maximale de chaque essai est reportée sur la Figure IV.12. Sur la Figure IV.12, les points bleus indiquent que la cristallisation s'est produite au bout de nombreuses heures (t_{ind} >1h, Tableau

IV.3). Les points rouges indiquent que la cristallisation a eu lieu au bout de quelques minutes à 1h de dissolution gazeuse (t_{ind} <1h, Tableau IV.3). Dès lors que la nucléation apparaît en quelques minutes de dissolution gazeuse, l'exothermie réactionnelle reste faible, plutôt constante quelle que soit la fraction massique en CP ou en Tween80® introduite (essais 1, 2, 3, 7, 8 en rouge sur la Figure IV.12). Seuls trois points (essais 10, 11 et 14 en rouge, Figure IV.12) ont une exothermie plus forte. Une agitation plus forte (à 500 et 600 tr.min^{-1} pour les essais 11 et 14, respectivement) et une pression initiale plus haute ont facilité l'apparition d'une exothermie forte. L'apparition d'une exothermie forte est dûe à la présence de gaz dissous en quantité plus importante dans l'émulsion. Quand la nucléation survient dans une émulsion saturée en gaz depuis de nombreuses heures, l'exothermie réactionnelle est très élevée et reste relativement similaire quelles que soient la fraction de CP, le taux de Tween80® introduits et la vitesse d'agitation en jeu (essais 4, 5, 6, 9, 12, 13). Visiblement, la puissance de la cristallisation est directement liée à la quantité de gaz dissous.

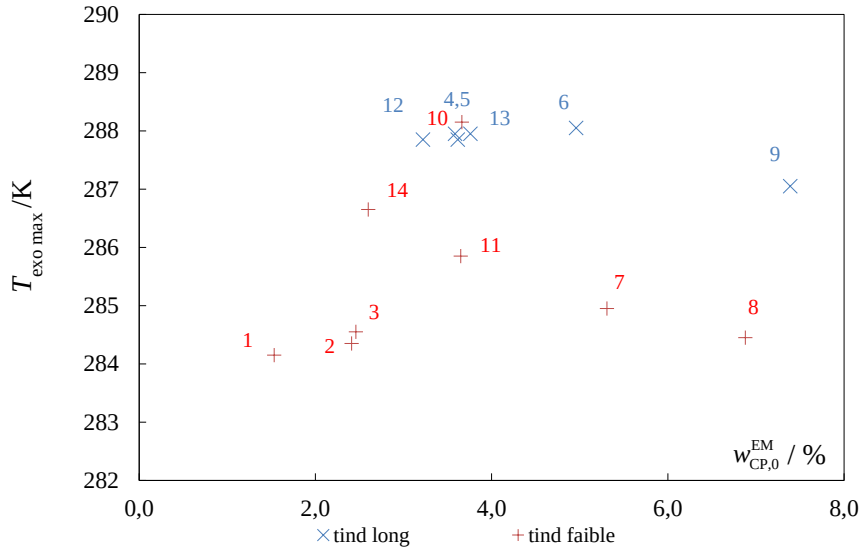


Figure IV.12 Report de l'exothermie maximale pour chaque cristallisation

Des échantillons d'émulsion ont été prélevés en cours de la cristallisation (quand cela était possible). L'émulsion initiale contenait du lithium : la mesure de la concentration en lithium dans les échantillons a permis de suivre la quantité d'eau consommée durant la cristallisation et d'estimer le taux de conversion du CP en hydrate (se reporter au paragraphe III.4.4).

La Figure IV.13 présente l'évolution du taux de conversion du CP en hydrate X^{H}_{CP} au cours du temps. Le taux de conversion du CP en hydrate X^{H}_{CP} est calculé en supposant que les larges cavités de la structure sII sont uniquement occupées par le CP à un taux d'occupation de 100 %. Sur la Figure IV.13, le taux de conversion du CP est de 80 % au bout d'une demi-heure de cristallisation à 600 tr.min^{-1}. Il atteint cette même valeur au bout deux heures à deux heures et demie de cristallisation à une vitesse d'agitation de 400 tr.min^{-1}. L'évolution du taux de

conversion du CP dans le temps est donc directement reliée à la vitesse d'agitation. Le taux de conversion du CP augmente plus rapidement lorsque la vitesse d'agitation augmente. Le taux de conversion du CP ne dépend pas de la fraction massique introduite en CP. En fin de cristallisation, il approche la valeur de 90 % (en moyenne) (Figure IV.13).

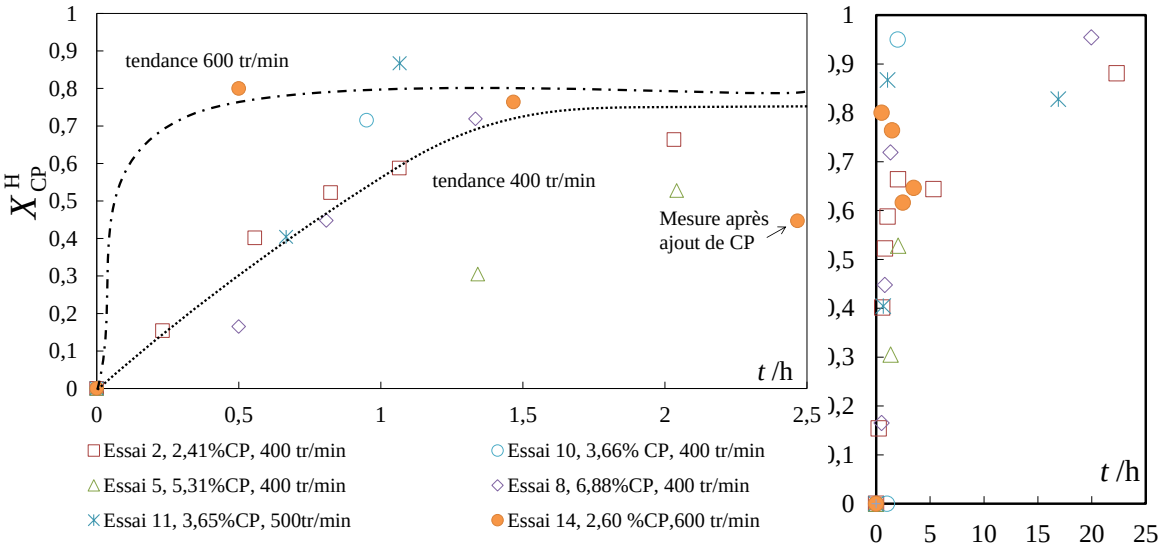


Figure IV.13 Evolution du taux de conversion du CP X_{CP}^{H} à différents temps *t* de cristallisation (essais 2, 7, 8, 10, 11 et 14)

Dans l'essai 14, du CP a été rajouté dans l'émulsion au bout de 1,75 h de cristallisation. Sur la Figure IV.13, le taux de conversion en CP de l'essai 14 chute lorsque le CP est ajouté dans le système. Cette chute peut être imputée à deux évènements :

- D'après la mesure en lithium, le nombre de moles d'eau dans l'hydrate mixte de CP + CO_2 reste quasi constant après la nouvelle introduction du CP : le CP ajouté n'est donc pas consommé par formation d'hydrates. Le taux de conversion du CP est donc plus bas.
- La mesure en lithium est peut être fausse : du CP se trouve dans l'échantillon et la mesure en lithium a donc été faussée. En effet, le plongeant liquide permet d'introduire le liquide dans le réacteur sous pression mais est aussi utilisé pour prendre des échantillons. Ce plongeant liquide était donc peut être pollué par du CP liquide. L'échantillon mesuré n'était donc pas représentatif du système.

Le Tableau IV.4 présente les données en fin cristallisation : le taux de conversion du CP final X_{CP}^{H}, les nombres de moles de CO_2 $n_{CO_2}^{H}$ et d'eau n_{w}^{H} captés dans l'hydrate mixte de CP + CO_2 et le taux d'occupation du gaz θ_{CO_2} dans l'hydrate mixte de CP + CO_2. Dans de nombreux essais, il n'a pas été possible de calculer le taux de conversion du CP X_{CP}^{H} car certaines mesures en lithium étaient incohérentes. Pour ces essais, le taux de conversion final X_{CP}^{H} a été fixé à 90 %. Le taux d'occupation de ces essais est donné à titre indicatif dans le Tableau IV.4. Dans le Tableau IV.4, le taux d'occupation θ_{CO_2} est estimé avec l'équation (3.51) en supposant que

seules les petites cavités peuvent être occupées par le gaz. Le nombre de moles de CO_2 capté dans l'hydrate est donné par l'équation (3.47).

Tableau IV.4 Données en fin de cristallisation

Essais	$w_{CP,0}^{EM}$ /%	m CP rajouté /g	X_{CP}^{H}	$n_{CO_2}^{H}$ /mol	n_{w}^{H} /mol	θ_{CO_2}
1	1,53	-	0,99	0,19	4,06	0,40
2	2,41	-	0,88	0,30	5,23	0,49
3	2,46	-	**0,90**	0,34	5,67	0,51
4	3,59	-	0,97	0,52	8,49	0,52
5	3,62	-	0,87	0,48	7,82	0,52
6	4,96	-	**0,90**	0,64	10,96	0,50
7	5,31	-	0,53	0,23	6,99	0,28
8	6,88	-	0,93	0,60	16,93	0,30
9	7,39	-	**0,90**	0,65	16,93	0,33
10	3,66	-	0,81	0,56	7,30	0,65
11	3,65	-	0,87	0,50	7,84	0,54
12	3,22	-	**0,90**	0,46	7,20	0,54
13*	3,76	37,5	**0,90**	0,74	16,80	0,38
14 *	2,60	10	**0,90**	0,32	8,80	0,32

Le taux d'occupation moyen θ_{CO_2} des hydrates mixtes de CP + CO_2 est de 0,47. Cette valeur est calculée à partir des taux d'occupation des essais 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11 (Tableau IV.4). Dans le Tableau IV.4, le taux d'occupation en CO_2 θ_{CO_2} des hydrates mixtes de CP + CO_2 ne varie pas beaucoup quelque soit l'essai. Cependant, il est légèrement plus faible lorsque la fraction massique initiale en CP est importante. Une fraction massique en CP élevée est donc néfaste au captage du gaz.

IV.2.3.2. Evaluation de la constante globale de transfert à un temps d'induction faible et à différentes fractions de CP

Sur les Figure IV.14 et Figure IV.15, la constante de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ et le nombre de moles de gaz consommé par formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 sont tracés en fonction du temps pour chaque essai réalisé à 400 tr.min^{-1}, possédant un temps d'induction inférieur à 1 h et à un faible taux en Tween80®. Sur les Figure IV.14 et Figure IV.15, le temps t =0 correspond à l'apparition de la nucléation. La quantité d'hydrates devenant importante au bout de 0,8 h de cristallisation (Figure IV.13), la relation (4.21) devient moins applicable et les valeurs présentées à t >0,8h sur la Figure IV.14 doivent être prises avec précaution.

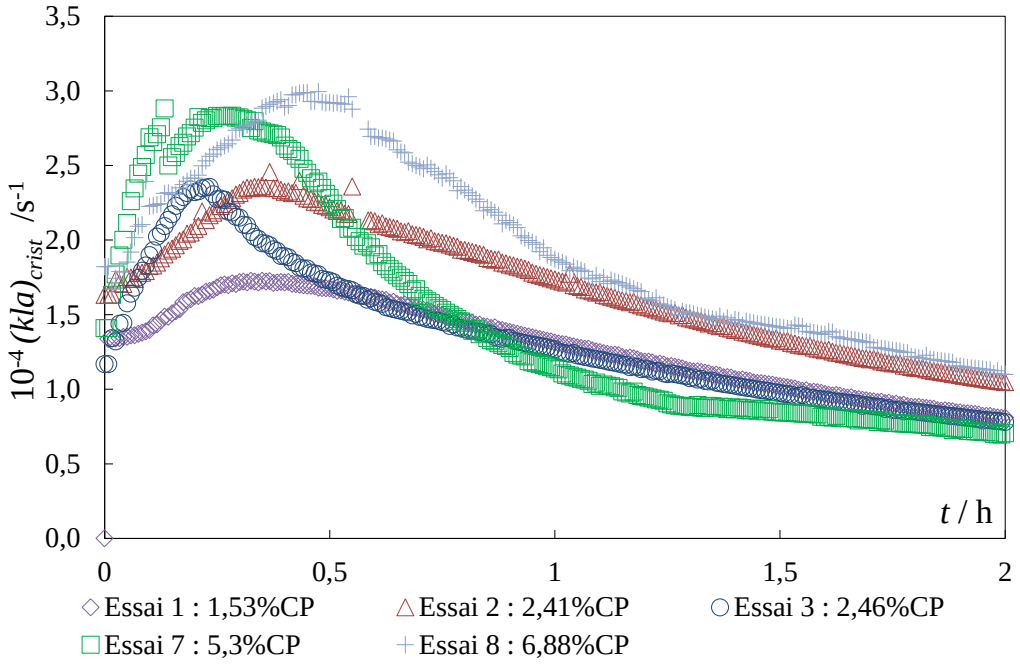


Figure IV.14 Evolution de la constante gloable de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation, essais 1, 2, 3, 7, 8 où t_{ind} < 1 h et N=400 tr.min^{-1}

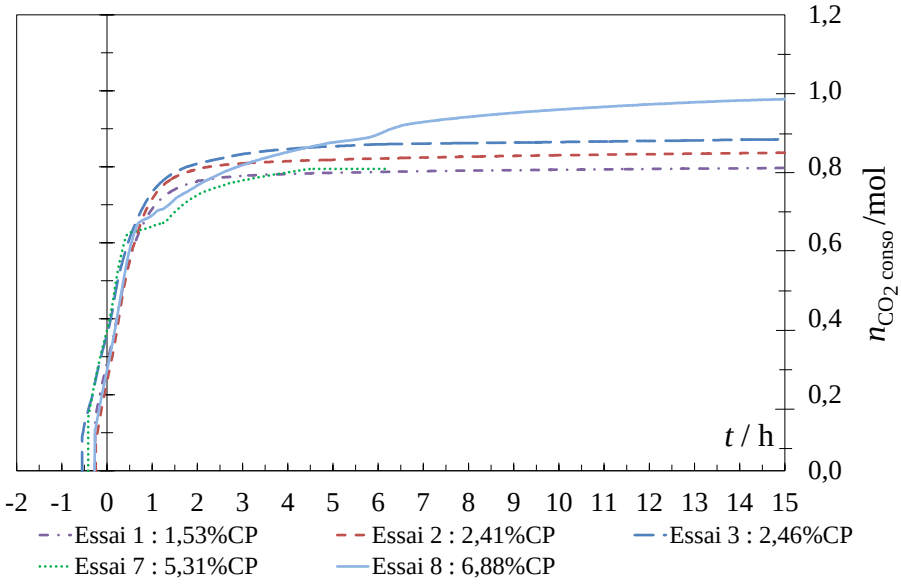


Figure IV.15 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps, essais 1, 2, 3, 7, 8 où t_{ind} < 1 h et N=400 tr.min^{-1}

La constante apparente de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ croît au cours de la cristallisation (Figure IV.14) jusqu'à atteindre la valeur de la constante de transfert de dissolution $k_{Lw}a$ (Figure IV.7, située entre 2,5 et 3.10^{-4} s^{-1}). Elle diminue ensuite lentement du fait de l'encombrement de l'interface gaz/liquide par les hydrates et de la consommation du cyclopentane. Le point culminant de $(k_{Lw}a)_{crist}$ se situe au niveau du pic d'exothermie. La valeur de la constante de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ ne dépend pas de la fraction massique initiale en CP : le taux de CP n'a aucun effet sur la vitesse

de cristallisation. Seul l'essai à 1,53 % en CP possède une constante $(k_{Lw}a)_{crist}$ plus faible mais celle-ci reste toujours dans le même ordre de grandeur. La Figure IV.15 permet de confirmer l'existence d'une cristallisation limitée par le transfert gaz/liquide en complément des résultats présentés sur la Figure IV.14. En effet, en considérant que la cristallisation est limitée par le transfert gaz/liquide, la vitesse de consommation du gaz est donnée par l'équation (4.16). Ainsi, si deux essais sont cristallisés à des pressions opératoires proches et dans des conditions hydrodynamiques similaires, alors en toute logique, la vitesse de consommation du gaz doit être comparable entre les deux essais, quel que soit le taux en CP introduit. Sur la Figure IV.15, pour chaque essai présenté, l'évolution du nombre de moles de gaz consommé $n_{CO_2,conso}$ au cours du temps reste similaire à celle de la dissolution jusqu'à 1 h de cristallisation quelle que soit la fraction massique en CP. Ces essais ont été cristallisés à des pressions opératoires comparables (Tableau IV.3) et les pentes des courbes de la Figure IV.15 sont similaires. La Figure IV.15 confirme ainsi l'existence d'une cristallisation limitée par le transfert gaz/liquide. La chute de la consommation en gaz sur la courbe à 5,31 % en CP entre 0 et 0,5 h (Figure IV.15) de cristallisation correspond à une diminution rapide de la constante de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ sur la Figure IV.14. La présence d'hydrates à l'interface gaz/liquide a certainement pu provoquer cette décélération de la consommation gazeuse qui reprend après 1,2 h de cristallisation. La courbe de cristallisation de l'essai 7, présentée en annexe VI.8.7 (Figure VI.34), montre une « cassure ».

IV.2.3.3. Evaluation de la constante gloable de transfert pour un temps d'induction élevé à différentes fractions de CP

La Figure IV.16 présente l'évolution de la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ de la cristallisation. La Figure IV.17 présente le nombre de moles de gaz consommées durant l'expérience en fonction du temps. Les essais présentés sont réalisés à 400 tr.min^{-1}, possèdent un temps d'induction supérieur à 1 h et l'émulsion étudié comporte un faible taux en Tween80®. Sur les Figure IV.16 et Figure IV.17, le temps t =0 correspond à l'apparition de la nucléation des cristaux. Lorsque la nucléation survient au bout de nombreuses heures (>1h) et que l'émulsion est alors saturée en gaz, le pic d'exothermie réactionnelle est très important (Tableau IV.3). Il traduit un processus de cristallisation intense, mais quasiment invisible au niveau de la consommation gazeuse en début de cristallisation (Figure IV.17, b, sur 2 h).

Selon Englezos *et al.* (1987), la force motrice de la cristallisation est la différence existant entre la fraction molaire du gaz dans le liquide $x_{w,CO_2}^{Lw}(T)$ et la fraction molaire du gaz à l'équilibre avec l'hydrate $x_{CO_2,eq}^{inc/H}(T_{eq})$. Dans les essais 4, 5, 6, 9, la forte exothermie réactionnelle élève la température liquide jusqu'à une valeur proche de la température à l'équilibre thermodynamique (T_{eq}). La faible consommation gazeuse sur les deux premières heures et la chute de la constante de transfert en l'espace de quelques minutes (Figure IV.16) traduisent ainsi un arrêt partiel de la cristallisation. Lorsque la température liquide diminue, la différence de

solubilité $x_{w,CO_2}^{L_w}(T) - x_{CO_2,eq}^{inc/H}(T_{eq})$ augmente. L'apport en gaz par l'interface gaz/liquide devient ensuite nécessaire pour poursuivre la cristallisation (Figure IV.17) et un régime permanent s'établit, sous un contrôle diffusionnel. Lorsque la température dans le système diminue, la consommation gazeuse reprend. La reprise de la cristallisation provoque une reprise de la consommation gazeuse, l'apparition d'une seconde exothermie faible et une hausse de la consommation gazeuse (à t = 14h et t = 3h, respectivement, Figure IV.17) dans les essais 6 et 9. La courbe de cristallisation de l'essai 6 illustre ce comportement (Figure IV.18). La reprise de la consommation gazeuse peut aussi être faible. Par exemple, dans les essais 4 et 5 (Figure IV.17), le nombre de moles consommé en fonction du temps n'augmente pas brusquement. La reprise de la cristallisation ne se traduit pas ici par l'apparition d'une seconde exothermie forte (voir la courbe de cristallisation de l'essai 5 sur la Figure IV.11).

Ce type de cristallisation a été observé dans les travaux de Subramanian et Sloan (2002) et de Taylor *et al.* (2007). Les autres courbes de cristallisation sont présentées en annexe VI.8.

Sur la Figure IV.16, la constante globale de transfert de cristallisation atteint la valeur de la constante de transfert gaz/liquide (Figure IV.5) mesurée à la même vitesse d'agitation (dans une émulsion sans cristallisation) en l'espace de quelques minutes. Elle ne dépend pas du taux de CP initialement introduit dans l'émulsion. Elle décroit ensuite rapidement.

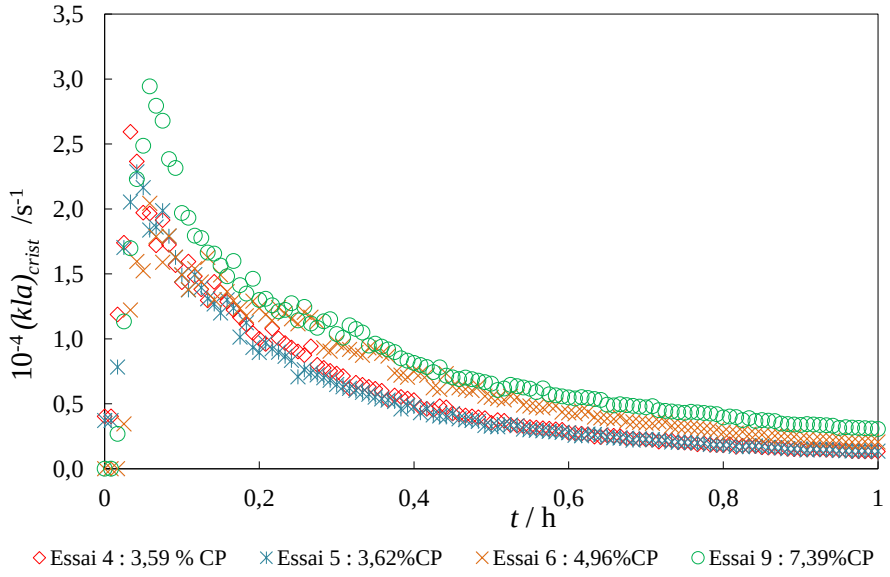


Figure IV.16 Evolution de la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps durant la cristallisation, essais 4, 5, 6, 9 où $t_{ind} > 1$ h et N=400 tr.min^{-1}

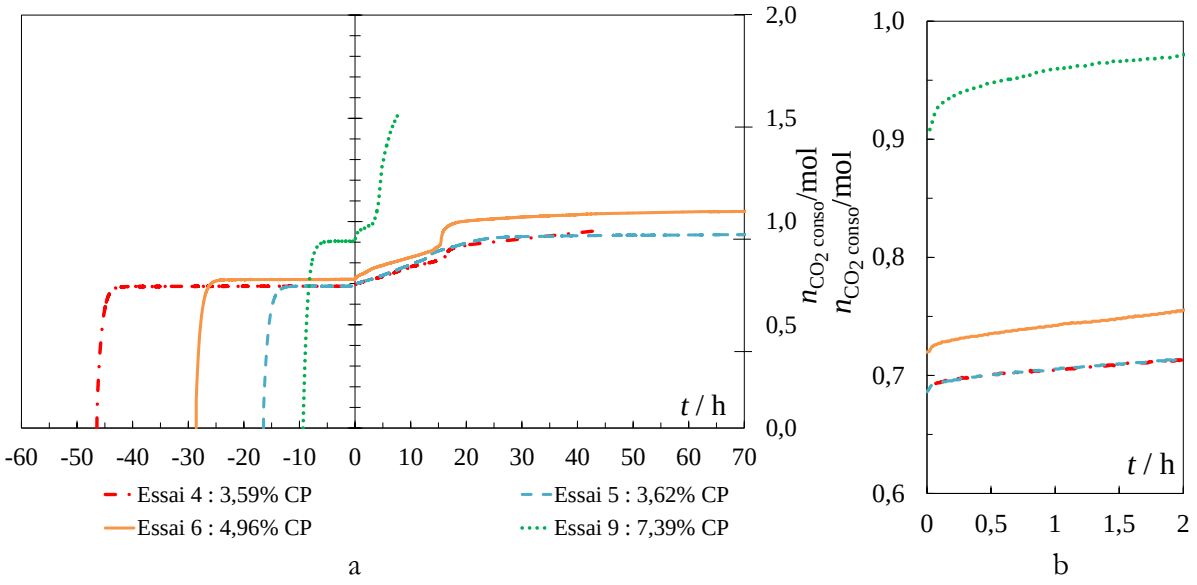


Figure IV.17 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps, essais 4, 5, 6, 9 où t_{ind} >1 h et N=400 tr.min^{-1}

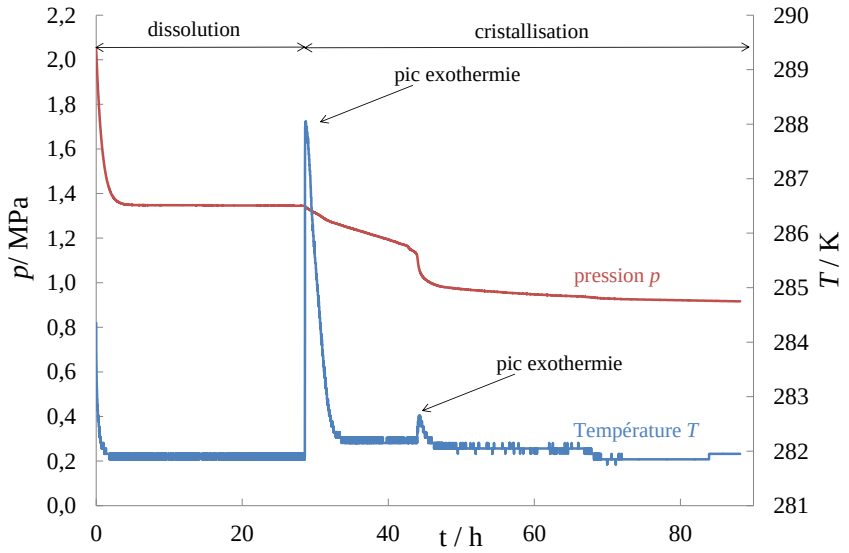


Figure IV.18 Essai 6 : cristallisation après dissolution complète, émulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=4,96 %, taux en Tween80® =0,4 %, N=400 tr.min^{-1}

IV.2.3.4. Evaluation de la constante globale de transfert à différentes vitesses d'agitation N

La Figure IV.19 présente l'évolution de la constante gloable de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ de cristallisation en fonction du temps pour les essais effectués à 400, 500 et 600 tr.min^{-1} à fraction massique en CP similaire et à taux en Tween80® de 10g.l^{-1} (essais 10, 11, 12 et 13). La Figure IV.20 présente l'évolution du nombre de moles de gaz consommé par formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 en fonction du temps pour les mêmes essais. L'essai 14 est par ailleurs ajouté sur les Figure IV.19 et Figure IV.20. Sur la Figure IV.19, à chaque vitesse testée, le

maximum de la constante de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ s'approche de la valeur de la constante de transfert gaz/liquide $(k_{Lw}a)$ mesurée lors de la dissolution gazeuse (Figure IV.7). La constante de transfert de cristallisation est équivalente à la constante de transfert gaz/liquide. La cinétique de cristallisation dépend donc de la vitesse d'agitation du réacteur. La limitation de la cinétique de cristallisation par le transfert de matière à l'interface gaz/liquide se retrouve ici confirmée par cette dernière étude.

Le taux en Tween80® ne semble pas avoir d'effet sur la cinétique de cristallisation. A 400 tr.min^{-1}, l'évolution de la constante de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ de l'essai 10 (Figure IV.19) réalisé en présence de 10 g /l de Tween80® est similaire aux essais 4, 5, 6, 9 réalisés avec 0,4 g/l de Tween80® (Figure IV.16).

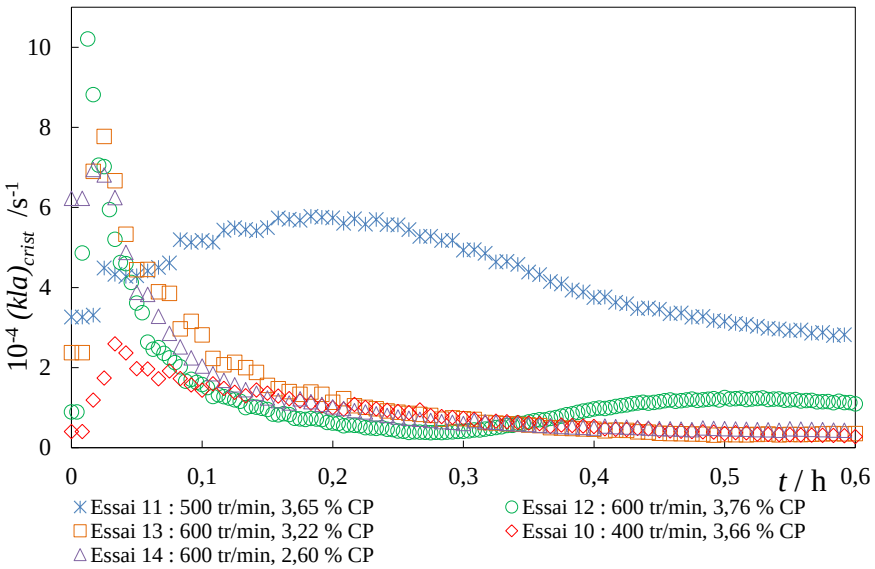


Figure IV.19 Evolution de la constante globale de transfert en fonction de la vitesse d'agitation *N* des essais 10, 11, 12, 13 et 14

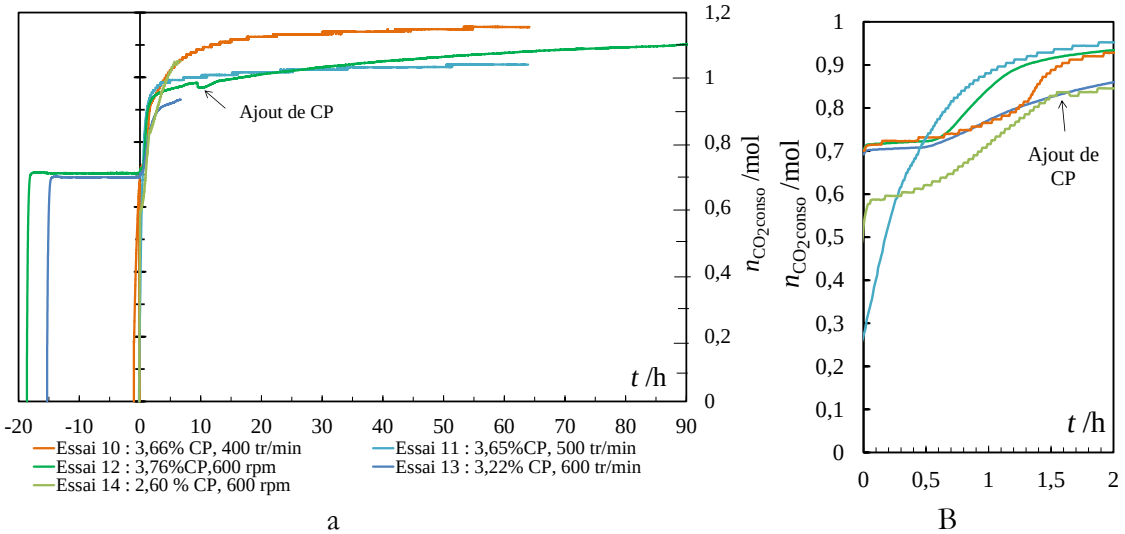


Figure IV.20 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps pour diverses vitesses d'agitation (essais 10, 11, 12, 13, 14)

Chaque essai a cristallisé différemment. L'essai 10 a cristallisé à pression haute (proche de 2 MPa) mais au bout d'une heure : la solubilisation de gaz importante a provoqué une nucléation forte. Les essais 12 et 13 ont pour leur part cristallisé à basse pression (proche de 1,2 MPa) après l'établissement de l'équilibre de solubilité sur de nombreuses heures. La cristallisation a démarré avec une forte exothermie (§IV.2.3.3). L'essai 14 a cristallisé après quelques minutes de dissolution gazeuse à pression haute (proche de 2 MPa) : la cristallisation a démarré avec une forte exothermie (§IV.2.3.3). Pour les essais 12, 13 et 14, la vitesse d'agitation importante (600 $tr.min^{-1}$) a facilité le retour du système à une température liquide plus faible. La cristallisation n'a ainsi mis que quelques minutes pour re-consommer du gaz. Les essais 10, 12, 13 et 14 ont leur consommation gazeuse ralentie par la forte exothermie initiale. Enfin, l'essai 11 a cristallisé au bout de quelques minutes de dissolution gazeuse et à haute pression : la cristallisation a démarré avec une exothermie moyenne qui n'a pas perturbé la consommation gazeuse dans ce cas-ci. Le système a donc continué à consommer du gaz.

La courbe de cristallisation de l'essai 13 est présentée sur la Figure IV.21. Durant l'essai 13, 37,5 g de cyclopentane ont été ajouté dans le réacteur à l'aide du plongeant liquide en fin de cristallisation (schéma du réacteur, Figure II.2). La consommation gazeuse reste inchangée en dehors du léger pincement visualisé sur la Figure IV.20 qui a été provoqué par l'addition du volume de liquide dans le réacteur et par l'exothermie. Une addition de CP n'a donc pas permis d'augmenter la consommation gazeuse. La seconde exothermie témoigne de la nucléation d'hydrates mais l'alimentation en gaz de ces derniers dépend directement du transfert gaz/liquide qui limite leur croissance. La Figure IV.21 présente la courbe de cristallisation de l'essai 13 : la seconde exothermie après l'ajout de CP entraîne une augmentation de la pression en raison de la chaleur brusque dégagée.

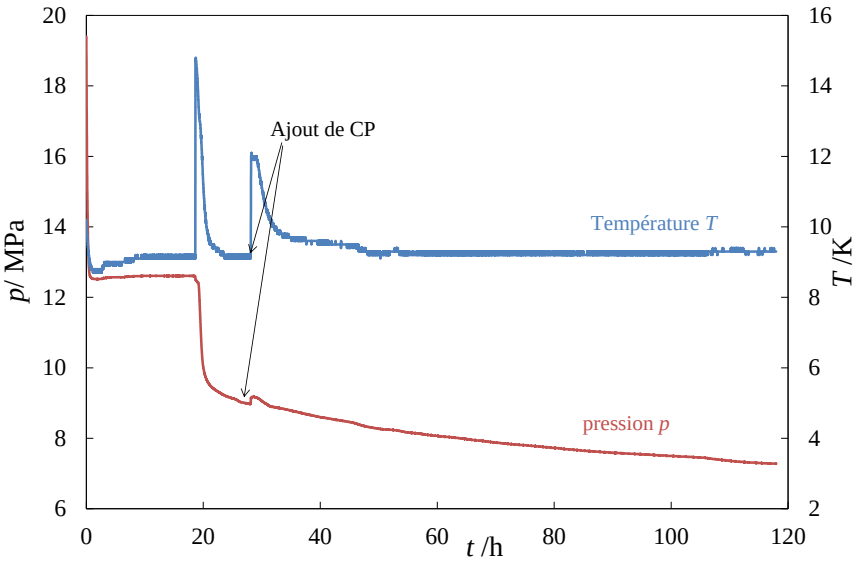


Figure IV.21 Evolutions de la pression et de la température lors de la cristallisation de l'essai 13, émulsion CP/eau avec une fraction massique initiale en CP à $w_{CP,0}^{EM}$=3,76 %.

La courbe de cristallisation de l'essai 14 est présentée sur la Figure IV.22. L'ajout de 10 g de CP à t =1,75 h provoque une rupture de pente de la pression. La consommation gazeuse est modifiée par l'addition du volume de CP dans le réacteur (Figure IV.20). On peut supposer que l'addition de CP a bloqué en partie le transfert gaz/liquide et que de nombreux hydrates se sont retrouvés à l'interface gaz/liquide. La seconde exothermie témoigne de la nucléation d'hydrates mais l'alimentation en gaz de ces derniers et donc leur croissance dépend directement du transfert gaz/liquide.

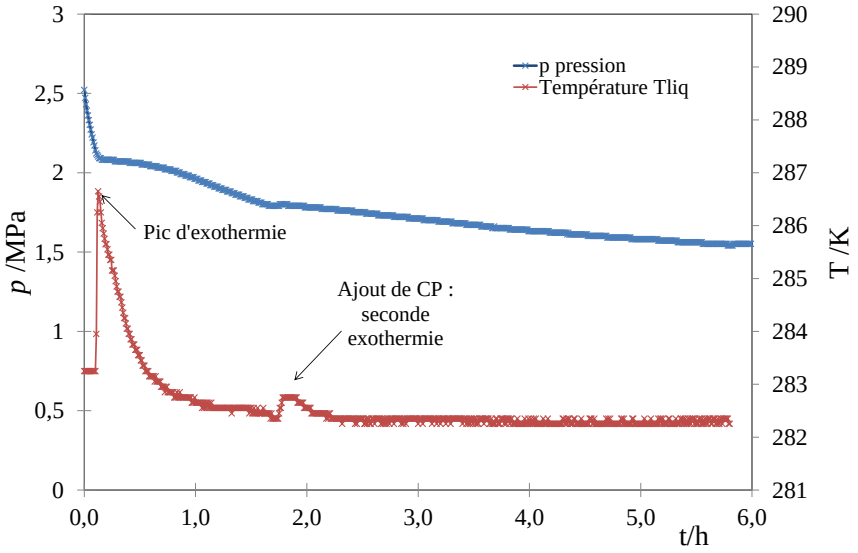


Figure IV.22 Evolutions de la pression et de la température lors de la cristallisation de l'essai 14, émulsion CP/eau avec une fraction massique initiale en CP à $w_{CP,0}^{EM}$ =3,76 %, taux en Tween80® =1 %, N=600 tr.min^{-1}

IV.2.4. Conclusions partielles

Les principales conclusions des essais présentés sont :

- le temps d'induction ne dépend pas de la fraction massique de CP, du taux de Tween80® et de la vitesse d'agitation ;
- deux cas de cristallisation ont été rencontrés ; la cristallisation est soit survenue en l'espace de quelques minutes de dissolution gazeuse (t_{ind} <1 h), soit au bout de nombreuses heures après stabilisation en pression et température du système et atteinte de l'équilibre de solubilité (t_{ind} >1 h) ;
- en fonction de la quantité de gaz dissous, l'exothermie réactionnelle est plus ou moins importante dans les essais ;
- l'évolution du taux de conversion du CP en fonction du temps de cristallisation est liée à la vitesse d'agitation. Il ne dépend pas de la fraction massique introduite en CP et approche 90 % en moyenne en fin de cristallisation ;

- la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ croît au cours de la cristallisation jusqu'à atteindre la valeur de la constante de transfert de dissolution gaz/liquide $k_{Lw}a$. Elle diminue lentement du fait de l'encombrement de l'interface gaz/liquide par les hydrates et de la disparition du cyclopentane. Le point culminant de $(k_{Lw}a)_{crist}$ se situe au niveau du pic d'exothermie.
- La cristallisation est limitée par le transfert gaz/liquide quelle que soit la vitesse d'agitation ;
- la consommation gazeuse est limitée par une forte exothermie réactionnelle ;
- la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ ne dépend pas de la fraction massique initiale en CP. La fraction massique de CP n'a pas d'influence sur la vitesse de cristallisation. Un ajout de CP au cours de la cristallisation peut être néfaste à la consommation gazeuse.

IV.3. Cristallisation simultanée d'hydrates de CO_2 et d'hydrates mixtes de CO_2 + CP

IV.3.1. Présentation des essais

S'inspirant des travaux de Zhang et Lee (2009), la formation simultanée d'hydrates mixtes de CP + CO_2 et d'hydrates de CO_2 a été étudiée afin de vérifier si l'ajout de CP permettait d'améliorer la cinétique de cristallisation des hydrates de CO_2. Le domaine de pression et de température, où a été initiée la nucléation, est présenté sur la Figure IV.23. Il se situe entre 2 et 3 MPa et 273 et 280 K. Entre la courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + CP et celle des hydrates de CO_2, les hydrates mixtes de CO_2 + CP et les hydrates de CP sans gaz (à une température inférieure à 280,22 K) peuvent être formés (Figure IV.23).

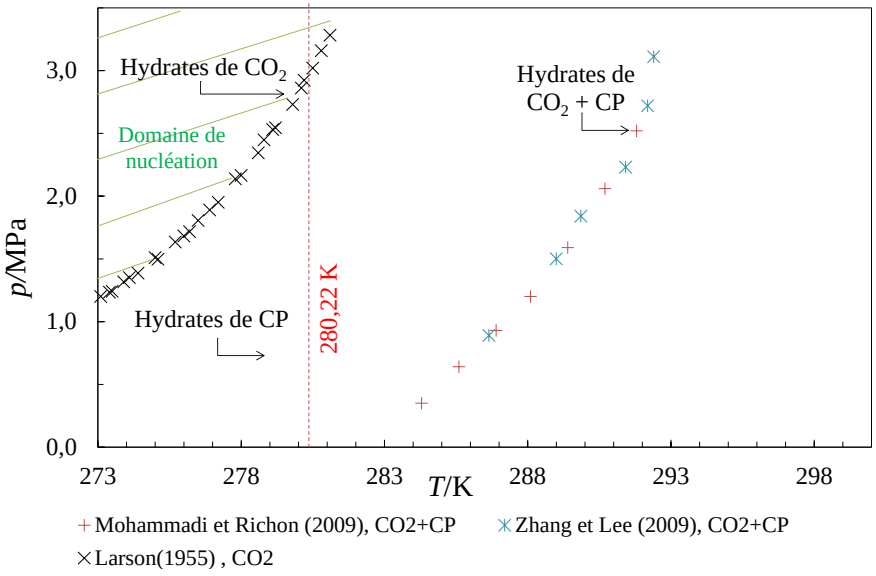


Figure IV.23 Identification du domaine de nucléation en pression et température

A gauche de la courbe des hydrates de CO_2, les formations simultanées d'hydrates de CO_2, d'hydrates mixtes de CO_2 + CP et d'hydrates de CP peuvent se produire (Figure IV.23). Le domaine de travail étudié est dans cette zone. A basse température, la formation d'hydrates de CP sans gaz est facilitée selon Herslund *et al.* (2013) car le CP est très stabilisant : l'hydrate n'a pas besoin de capter du gaz à basse température pour se former.

Les essais ont été conduits à 400 $tr.min^{-1}$ (vitesse avant formation de vortex), à différentes fractions massiques de CP, en présence de CO_2 pur. Ils sont détaillés dans le Tableau IV.5. Dans le Tableau IV.5, les symboles p_{max}, p_1, p_f et $T_{exo,max}$ sont la pression maximale existant dans le réacteur, la pression opératoire à laquelle le système nucléé, la pression finale obtenue en fin de cristallisation et l'écart de température entre la température initiale au moment de la nucléation et la température maximale d'exothermie, respectivement. Le symbole t_{ind} est le temps d'induction. Les protocoles de cristallisation puis de dissociation des hydrates sont présentés dans le paragraphe II.6.2. L'influence de la qualité de dispersion du cyclopentane a été par ailleurs testée : une micro émulsion de gouttelettes de CP dans l'eau, obtenue en présence de tensioactif et par Ultra-turax, et une macro émulsion de CP et d'eau, simplement agitée et sans tensioactif, ont été expérimentées (§ II.5).

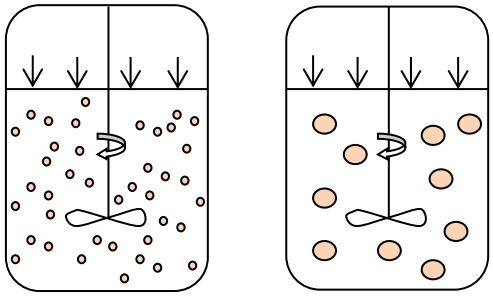


Figure IV.24 Illustrations d'une micro émulsion et d'une macro émulsion de CP dans l'eau

Dans les essais 1 à 5, l'émulsion a été ajoutée en premier dans le réacteur car le tensioactif (IPE 202) était très gras et risquait d'encrasser la pompe (qui sert normalement au chargement du liquide). Puis, le système a été pressurisé et la cristallisation est survenue au bout de quelques minutes ou heures. Dans les essais 6 et 7, le gaz a été ajouté en premier dans le réacteur, puis les liquides ont été introduits successivement : c'est pourquoi la température liquide est haute en début de dissolution gazeuse (Figure IV.26) et le temps d'induction est différent. Dans les essais 1 à 7, systématiquement, la nucléation est survenue avant que l'équilibre de solubilité ne soit atteint et dans le domaine des hydrates de CO_2. Les essais 6 et 7 peuvent être ainsi comparés aux essais 1 à 5.

Remarque : Il n'y a pas eu d'analyse de lithium dans ces essais.

Tableau IV.5. Essais de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à pression élevée, à température faible (environ 276 K) et à 400 tr.min^{-1}.

Système	Essais	$w_{CP,0}^{EM}$ /%	m_0^{EM} /g	p_{ap_em} /MPa	p_1 /MPa	p_f /MPa	t_{ind} /h	ΔT_{exo} /K
Micro émulsion CP/eau	1	0,65	809,30	3,08	2,24	1,72	3,12	0,4
	2	1,84	818,64	3,02	2,44	1,81	1,24	1,3
	3	3,62	833,71	3,03	2,90	1,84	0,18	4,1
	4	6,99	863,75	3,03	2,92	1,70	0,21	5,7
	5	10,12	893,79	3,30	3,04	2,05	0,22	6,3
Macro émulsion	6	1,84	815,02	3,30	2,56	1,71	1,20	1,3
	7	3,62	830,04	3,31	2,29	1,72	1,98	0,3
Incertitudes relatives standards : $u_r(p) = u_r(p_{ap_em}) = 0,5\%$ (sonde de pression à 0,01 MPa près), $u_r(T) = 0,4\%$, $u_{c,r}(w_{CP,0}^{EM}) = 7,4\%$ et $u_r(m_0^{EM}) = 0,2\%$ (annexe VI.4)								

IV.3.2. Analyse des travaux expérimentaux

D'après le Tableau IV.5, dans le cas d'une micro émulsion, le temps d'induction et l'exothermie réactionnelle, semblent être dépendants de la quantité de CP introduite, c'est-à-dire de la surface totale des gouttes présentes dans le système. Cette dépendance n'a pas été observée dans l'étude précédente (§IV.2.3), ce qui est contradictoire. Dans le cas d'une macro émulsion, le nombre d'essais est insuffisant pour conclure.

Après nucléation, selon la valeur de l'exothermie, le système peut rester en coordonnées (p, T) dans le domaine de formation des hydrates de CO_2 (Figure IV.25, Figure IV.26). Dans ces conditions de (p, T), trois types d'hydrates peuvent théoriquement se former et entrer en compétition (Figure IV.25, Figure IV.26). C'est le cas pour les essais 1, 6 et 7. Sur la Figure IV.25 et la Figure IV.26, les courbes de cristallisation et de dissociation des essais 6 et 1 sont présentées. Celles de l'essai 7 sont présentées en annexe VI.9. La présence simultanée des hydrates de CO_2 et des hydrates de CP + CO_2 est confirmée par dissociation dans les essais 6 et 7 (Figure IV.25). Sur la Figure IV.26, la courbe de dissociation de l'essai 1 ne montre que la présence des hydrates de CO_2. Les courbes de dissociation présentées ne permettent pas de détecter la présence d'hydrates de CP (sans gaz).

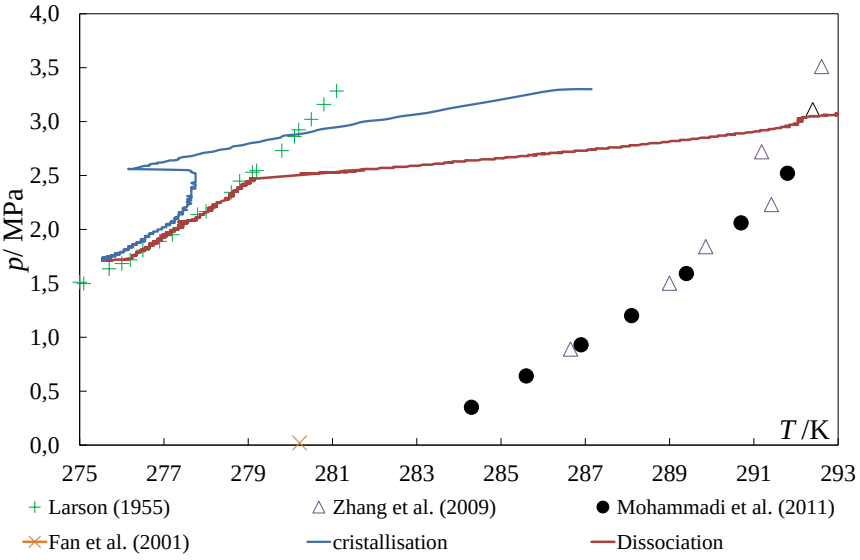


Figure IV.25 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une macro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=3,62 % (essai 6)

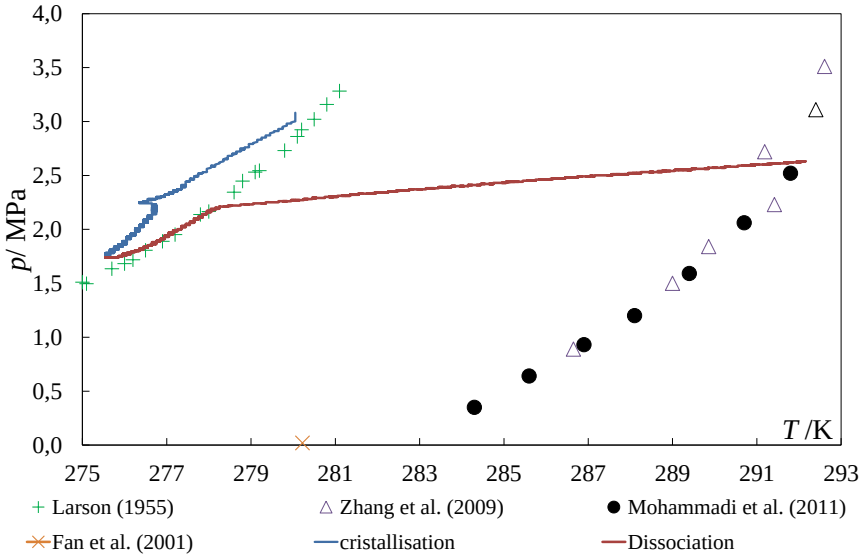


Figure IV.26 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une micro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=0,65 % (essai 1)

La Figure IV.27 présente l'essai 2 : les courbes de cristallisation et de dissociation de l'essai 3 sont présentées en annexe VI.9. Dans le cas d'une micro émulsion, en présence d'une fraction massique en CP supérieure (essais 2 et 3), à forte exothermie ΔT_{exo}, le système est sorti de la zone de formation en (p, T) des hydrates de CO_2 pur (Figure IV.27). Des hydrates de CP + CO_2 sont alors formés en premier (visualisés par dissociation, Figure IV.27). Sur la Figure IV.27, la faible consommation en gaz en début de cristallisation semble par ailleurs caractériser la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 et d'hydrates de CP simultanément. Lorsque les conditions de pression et de température ont été de nouveau réunies pour former des hydrates

de CO_2, ces derniers sont apparus dans le système (sans seconde exothermie) (Figure IV.27). Les différents types d'hydrates sont alors entrés en compétition pour se former. En fin de cristallisation, la pression d'équilibre des hydrates de CO_2 est atteinte.

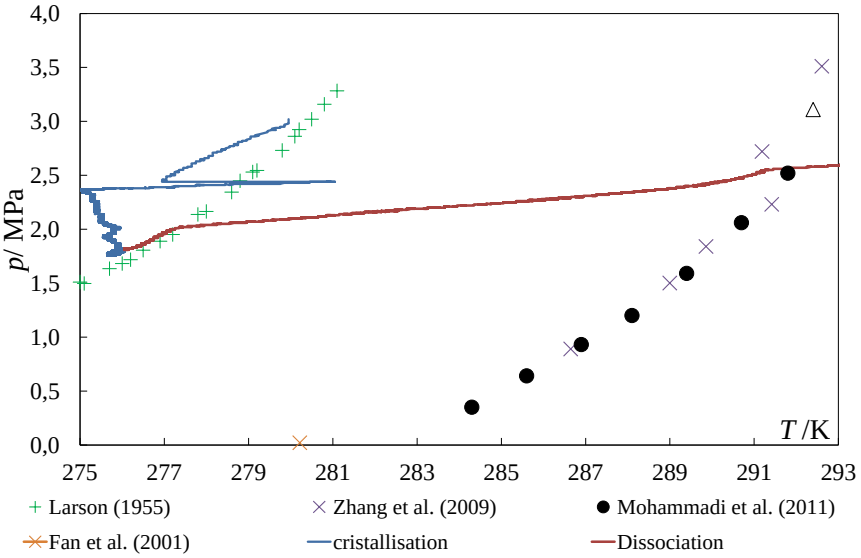


Figure IV.27 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une micro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$ =1,84 % (essai 2)

La Figure IV.28 présente l'essai 4 : les courbes de cristallisation et de dissociation de l'essai 5 sont présentées en annexe VI.9. En présence d'une fraction massique en CP importante et d'une micro émulsion (essais 4 et 5), l'exothermie a été tellement forte que la majorité de la cristallisation s'est alors passée en dehors du domaine (p, T) de formation des hydrates de CO_2 et on peut ainsi supposer qu'aucun hydrate de CO_2 n'a été formé (Figure IV.28). Au cours de ces deux cristallisations, un autre effet a été visualisé : beaucoup d'hydrates de CP + CO_2 (et certainement d'hydrates de CP à basse température) ont été formés en peu de temps : ils ont figé le système et les transferts massiques et de chaleur n'ont pas pu s'effectuer correctement. La vitesse de consommation en gaz s'est alors effondrée.

Dans chaque essai, les présences simultanées des hydrates de CP + CO_2 et des hydrates de CO_2 dans le système ont été confirmées par les courbes de dissociation (Figure IV.25, Figure IV.26, Figure IV.27, Figure IV.28).

La quantité totale d'hydrates n'a pas été estimée expérimentalement puisque les mesures en lithium n'ont pas été effectuées lors de ces expériences et que les taux d'occupation pour chaque type d'hydrate étaient par ailleurs inconnus.

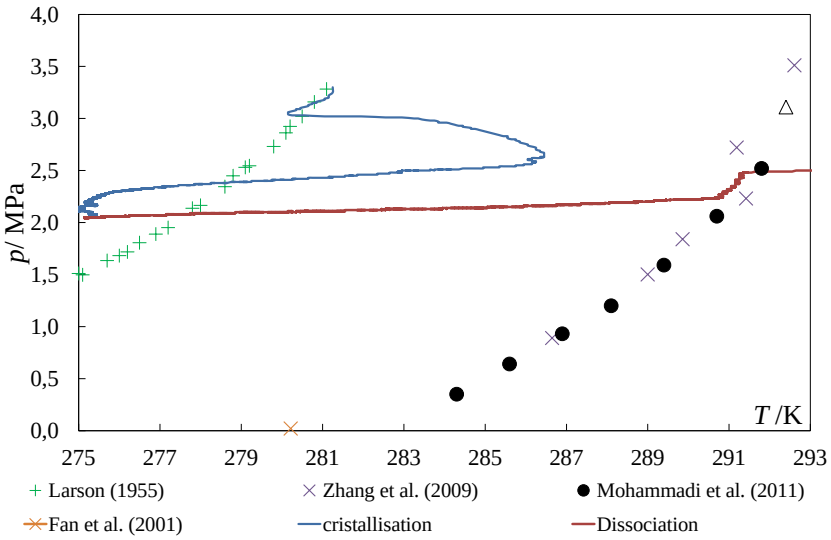


Figure IV.28 Evolution de la pression en fonction de la température liquide lors de la cristallisation et de la dissociation d'une micro émulsion CP/eau à $w_{CP,0}^{EM}$=6,98 % (essai 4)

IV.3.3. Choix de l'équilibre

Pour estimer la constante gloable de transfert de cristallisation par l'équation (4.21), il est nécessaire d'identifier l'équilibre en pression et en température de référence. En effet, en présence de plusieurs types d'hydrates (hydrates de CO_2, hydrates de CP, hydrates de CP+CO_2), cela n'est pas aisée de décrire la force motrice car plusieurs cinétiques de cristallisation en parallèle consomment le gaz. La Figure IV.9 n'est plus valide et le schéma réactionnel (Figure IV.29) doit alors être modifié pour y inclure les deux cinétiques de cristallisation compétitives qui captent du gaz (hydrates de CP+CO_2, hydrates de CO_2).

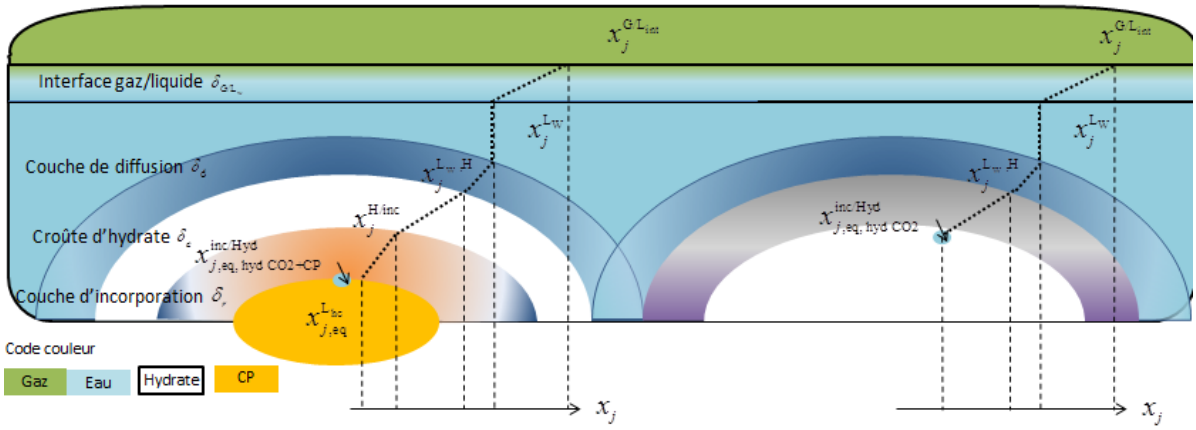


Figure IV.29 Cristallisations compétitives : hydrate mixte de CP + CO_2, hydrate de CO_2

La détermination de l'équilibre est simple pour certains essais. En effet, la formation d'hydrates de CP + CO_2 n'a pas été notée à la dissociation dans le cas de l'essai 1 : seuls les hydrates de CO_2 ont consommé du gaz et l'équilibre est ainsi celui des hydrates de CO_2.

L'équation (4.21) n'est par contre valable que dans les premières minutes de la cristallisation car on suppose que le nombre de moles d'eau liquide est constant. Or l'eau est consommée à la fois par formation d'hydrates de CO_2 mais aussi par formation d'hydrates de CP (sans gaz). La formation d'hydrates de CP sans gaz n'est pas visible sur les courbes de dissociation.

Dans le cas des essais 4 et 5, étant donné que seuls des hydrates de CP + CO_2 ont consommé du gaz, l'équilibre est alors celui des hydrates de CO_2 + CP. La formation d'hydrates de CP doit aussi être prise en compte dans la quantité d'eau consommée. L'équation (4.21) n'est valable que dans les premières minutes de cristallisation.

Dans le cas des essais 6 et 7 en macro émulsion et des essais 2 et 3 en micro émulsion, le choix de l'équilibre devient plus compliqué. Dans les essais 6 et 7, la cristallisation s'est effectuée entièrement dans le domaine en (p, T) de formation des hydrates de CO_2 : les hydrates de CO_2 + CP, les hydrates de CP et les hydrates de CO_2 ont alors pu cristalliser. La consommation en gaz est le résultat de deux cinétiques de cristallisation compétitives en parallèle.

$$-\frac{dn}{dt} = r_{1,CO_2+CP} + r_{2,CO_2} \tag{4.25}$$

La cristallisation est certainement amorcée par la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 ou d'hydrates de CP. Puis, les hydrates de CO_2 sont apparus et se sont librement formés. D'après la courbe de dissociation (Figure IV.26), la quantité de gaz captée par les hydrates de CO_2 est systématiquement plus élevée et nettement supérieure à celle des hydrates de CO_2 + CP. En effet, lors de la formation des hydrates de CO_2, une faible quantité d'hydrate stocke une plus grande quantité de gaz que les hydrates mixtes de CO_2 + CP. Une partie des cavités de l'hydrate mixte de CO_2 + CP est occupée par le cyclopentane tandis qu'une partie des petites cavités reste vide car le CP est un promoteur très stabilisant. Ainsi, la consommation gazeuse n'est quasiment due qu'à la cinétique de cristallisation des hydrates de CO_2 et l'approximation suivante est réalisée :

$$-\frac{dn}{dt} \simeq r_{2,CO_2} \tag{4.26}$$

L'équilibre choisi est donc celui des hydrates de CO_2, ce qui revient à dire que la constante de cristallisation estimée par l'équation (4.21) est surestimée puisque la formation d'hydrates de CP + CO_2 n'est pas prise en compte. De nouveau, l'équation (4.21) n'est valable que dans les premières minutes de cristallisation (faible conversion de l'eau).

Enfin, dans les essais 2 et 3, le choix s'avère plus compliqué. Comme le système est sorti du domaine en (p, T) de formation des hydrates de CO_2 dans les premières minutes de la cristallisation (Figure IV.27) et a atteint une température supérieure à la température de formation des hydrates de CP, les hydrates de CO_2 + CP se sont donc formés en premier. Puis, le système est revenu dans le domaine (p, T) de formation des hydrates de CO_2 où la formation

compétitive d'hydrates de CO_2 a pu s'effectuer. Les essais 2 et 3 sont donc similaires aux essais 6 et 7, une fois que le système est revenu en coordonnées (p, T) dans le domaine de formation des hydrates de CO_2. La consommation du gaz est minoritaire par formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 (dissociation, Figure IV.26), la constante de transfert a donc été tracée en fonction de l'équilibre des hydrates de CO_2 quand le domaine de (p, T) correspondant était atteint en (p, T).

IV.3.4. Evaluation de la constante globale de transfert en micro émulsion

Sur la Figure IV.30 est présentée l'évolution de la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps des essais 1, 2, 3, 4 et 5 réalisés en présence d'une micro émulsion CP/eau (Tableau IV.5). Sur la Figure IV.31 est tracée l'évolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps pour les mêmes essais.

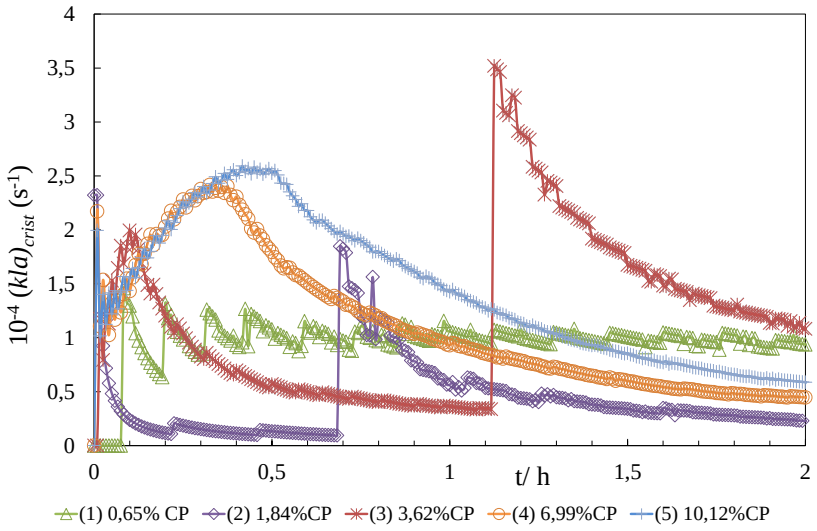


Figure IV.30 Evolution de la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation des essais 1, 2, 3, 4 et 5 (N=400 tr.min^{-1})

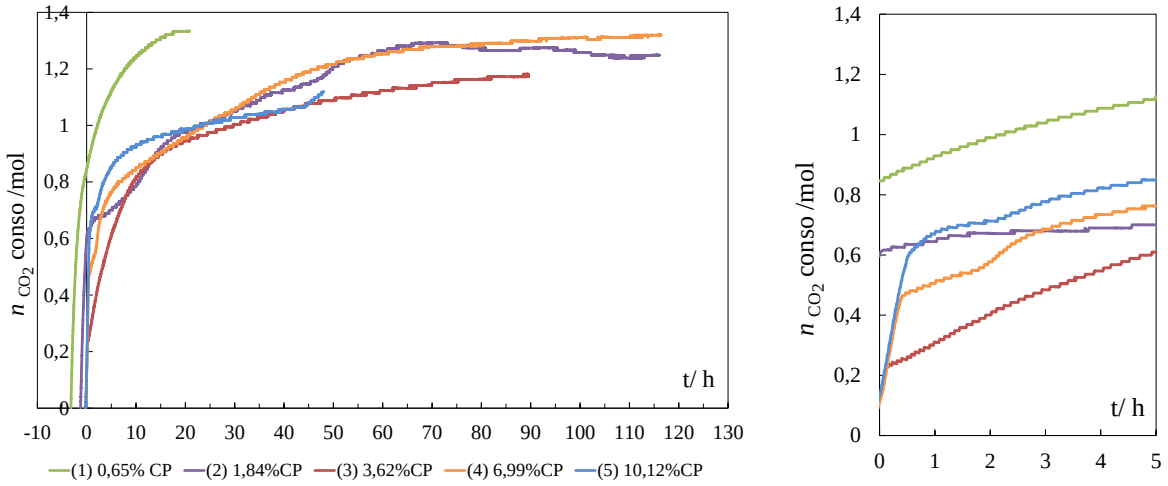


Figure IV.31 Evolution du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps des essais 1, 2, 3, 4 et 5 (N=400 tr.min^{-1})

Sur la Figure IV.30, l'essai 1 présente une constante globale de transfert faible mais proche de la constante de transfert de dissolution à 400 tr.min^{-1} (voir § IV.1.3.) Contrairement aux autres essais, la constante globale de transfert de cristallisation de l'essai 1 reste plutôt constante durant deux heures de cristallisation. La constante de transfert diminue moins rapidement car la surface d'échange interfaciale gaz/liquide est moins encombrée d'hydrates. En effet, seuls les hydrates de CO_2 sont formés. La quantité d'hydrates produite est ici moins importante car l'hydrate de CO_2 stocke comparativement plus de gaz que l'hydrate de CP + CO_2. La surface d'échange est donc moins rapidement saturée d'hydrates. Sur la Figure IV.31, la consommation en gaz dans le temps de l'essai 1 reste linéaire durant de nombreuses heures et ne diminue que lorsque le système se rapproche de l'équilibre thermodynamique.

Les évolutions des constantes de transfert $\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist}$ des essais 2 et 3 montrent deux pics importants. En début de cristallisation, le premier pic atteint quasiment la valeur de la constante de transfert de dissolution (Figure IV.7, située entre 2,5 et 3.10^{-4} s^{-1}). Lorsque le système entre dans le domaine en (p, T) des hydrates de CO_2, un second pic, qui caractérise le changement d'équilibre choisi pour modéliser l'équation (4.21), apparaît et est dans le même ordre de grandeur que la constante de transfert de dissolution gaz/liquide. Ce second pic est théoriquement surestimé car le volume d'hydrates produit par formation d'hydrates de CP n'a pas été pris en compte. Dans l'essai 2, la formation d'hydrates de CP peut expliquer la faible valeur du premier pic de la constante de transfert et l'aspect tortueux de la consommation gazeuse (Figure IV.27 et Figure IV.31). L'essai 3 a produit initialement des hydrates de CO_2 + CP car l'exothermie initiale a entrainé le système au-dessus de la température de formation des hydrates de CP et des hydrates de CO_2. Du gaz a été consommé pour former des hydrates de CO_2 + CP puis des hydrates de CO_2. La consommation gazeuse est ainsi plus importante et se rapproche de celle des essais 4 et 5 en début de cristallisation (Figure IV.31).

Enfin, les constantes globales de transfert $\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist}$ des essais 4 et 5, où uniquement la formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 a été observée, possèdent des évolutions identiques aux essais présentés dans le paragraphe IV.2.3.2. Dans chaque essai, la constante globale de transfert croît en début de cristallisation (Figure IV.31) jusqu'à atteindre la valeur de la constante de transfert de dissolution $k_{\mathrm{Lw}}a$ (Figure IV.7, située entre 2,5 et 3.10^{-4} s^{-1}). Elle diminue ensuite lentement du fait de l'encombrement de l'interface gaz/liquide par les hydrates et de la consommation du cyclopentane. Le point culminant de $\left(k_{\mathrm{Lw}}a\right)_{crist}$ se situe au niveau du pic d'exothermie. Sur la Figure IV.31, la consommation gazeuse au cours du temps des essais 4 et 5 possède une évolution identique en début de cristallisation : les deux systèmes ont cristallisé à des pressions proches (Tableau IV.5) (et évolue ainsi à une vitesse de cristallisation identique).

IV.3.5. Evaluation de la constante de transfert en macro émulsion

Sur la Figure IV.32 est tracée l'évolution de la constante globale de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation des essais 6 et 7 réalisés en macro émulsion CP/eau (Tableau IV.5). Les constantes globales de transfert montrent la même évolution que dans les autres essais présentés (croissance puis décroissance). Leurs valeurs s'avèrent surestimées comme cela était attendu (se reporter au §IV.3.3).

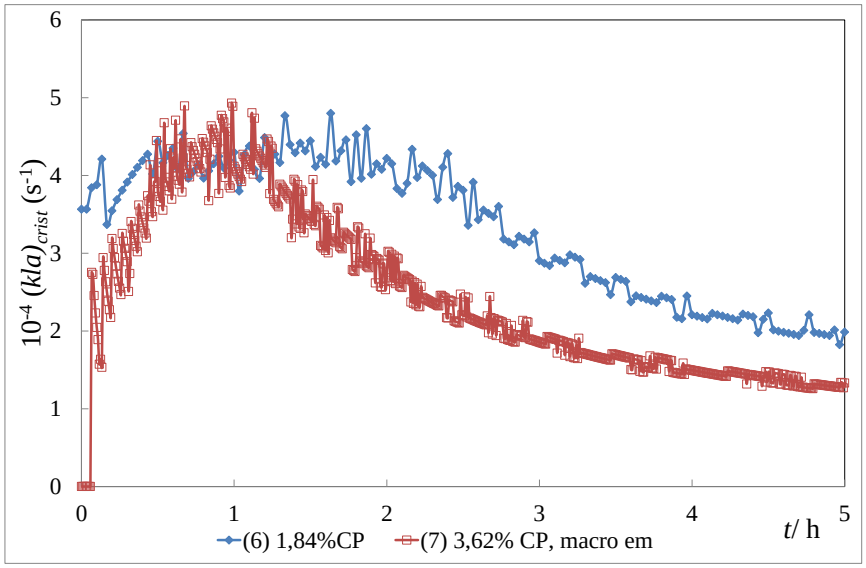


Figure IV.32 Evolution de la constante de transfert $(k_{Lw}a)_{crist}$ en fonction du temps de cristallisation des essais 6 et 7 (N=400 tr.min^{-1})

Sur la Figure IV.33 est tracée l'évolution de la consommation en gaz au cours du temps des essais 2, 3, 6 et 7.

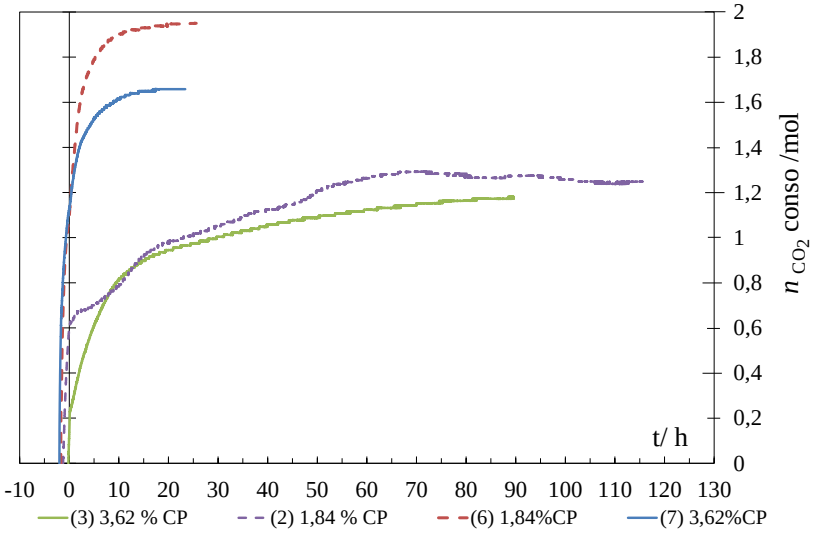


Figure IV.33 Evolutions du nombre de moles de gaz consommé en fonction du temps des essais 2, 3, 6 et 7 (N=400 tr.min^{-1})

En présence de CP, dispersé sous forme d'une macro émulsion, la formation d'hydrates de CO_2 est plus importante et a permis de consommer une plus grande quantité de gaz sur un temps plus court (en 20 h au lieu de 80 h pour les essais en micro émulsion 2 et 3 sur la Figure IV.33). Dans les essais 6 et 7, le CP a ici agi pleinement en tant qu'amorceur de nucléation et a été visiblement moins néfaste au captage du CO_2. La qualité de dispersion du CP a donc un effet sur le type d'hydrates formés et ainsi indirectement sur la quantité de gaz captée.

IV.3.6. Nombre de moles de gaz captés

Le nombre de moles de gaz captés par formation d'hydrates dans les essais présentés est approximativement estimé à l'aide des courbes de dissociation. Cette mesure est moins fiable qu'une analyse au lithium. Le Tableau IV.6 présente les données en fin cristallisation : les pressions et les températures de début et de fin de dissociation de chaque hydrate, les nombres de moles de CO_2 captés dans l'hydrate de CO_2 ($n^{H}_{HydCO_2,CO_2}$) et dans l'hydrate mixte de CP + CO_2 ($n^{H}_{Hyd\,CP+CO_2,CO_2}$). Le nombre de moles de CO_2 capté dans chaque hydrate est calculé à partir de l'équation (3.8) en utilisant l'équation d'état de SRK (eq. (3.1)). Le rapport $n^{H}_{HydCO_2,CO_2} / n^{H}_{Hyd\,CP+CO_2,CO_2}$ montre la proportion de gaz capté par l'hydrate de CO_2 par rapport à l'hydrate mixte de CO_2+CP.

Tableau IV.6 Données en fin de cristallisation

Essais	$p^{dissociation}_{i,HydCO_2} - p^{dissociation}_{f,HydCO_2}$	$T^{dissociation}_{i,HydCO_2} - T^{dissociation}_{i,HydCO_2}$	$p^{dissociation}_{i,HydCO_2+CP} - p^{dissociation}_{f,HydCO_2+CP}$	$T^{dissociation}_{i,HydCO_2+CP} - T^{dissociation}_{f,HydCO_2+CP}$	$n^{H}_{HydCO_2,CO_2}$ /mol	$n^{H}_{Hyd\,CP+CO_2,CO_2}$ /mol	$n^{H}_{HydCO_2,CO_2} / n^{H}_{Hyd\,CP+CO_2,CO_2}$ /%
1	1,74-2,21	278,6 - 282,2	Pas d'hydrate de CO_2 +CP		0,40	0	[-]
2	1,81-2,01	278,6-280,7	2,40-2,53	290,5-292,7	0,17	0,10	1,7
3	1,86-1,99	277,2-278,5	2,33-2,56	290,4-293,5	0,13	0,19	0,7
4	Pas d'hydrate de CO_2		2,02-2,39	288,9-294,3	0	0,28	[-]
5	Pas d'hydrate de CO_2		2,23-2,47	290,7-291,4	0	0,20	[-]
6	1,77-2,47	277,4-279,2	2,91-3,0	291,6-292,7	0,74	0,08	9,6
7	1,72-2,14	278,7-281,9	2,56-2,78	290,7-293,4	0,36	0,18	2,0
Incertitudes relatives standards : $u_r(p) = u_r(p_{ap_em}) = 0,5\%$ (sonde de pression à 0,01 MPa près), $u_r(T) = 0,4\%$, $u_r(n^{H}_{HydCO_2,CO_2}) = 4\%$ et $u_r(n^{H}_{HydCO_2+CP,CO_2}) = 4\%$ (se reporter à l'annexe VI.4)							

Le nombre de moles de gaz capté par les hydrates de CO_2+CP est faible (Tableau IV.6) et est d'autant plus faible que la quantité de CP initiale est importante. La qualité de la dispersion en CP semble avoir peu d'effet sur le nombre de moles de gaz capté par les hydrates de CO_2 + CP (essais 2 et 3, essais 5 et 6). Une température faible (Figure IV.23) est néfaste à la formation d'hydrates de CP + CO_2 puisque la formation d'hydrates de CP devient importante. La macro émulsion a permis de former plus d'hydrates de CO_2 en amorçant la cristallisation par des hydrates de CP+CO_2 en faible quantité (Tableau IV.6).

IV.3.7. Conclusions partielles

La constante globale de transfert $\left(k_{Lw}a\right)_{crist}$ ne semble pas dépendre de la fraction massique initiale en CP ni du type d'hydrates formés. L'hypothèse d'une cristallisation limitée par le transfert gaz/liquide reste confirmée dans cette étude. Le CP n'a aucun effet cinétique, c'est-à-dire qu'il ne permet pas d'augmenter la vitesse de cristallisation, mais permet par contre d'amorcer la cristallisation d'hydrates de CO_2 et de rester proche de la courbe d'équilibre des hydrates de CO_2 (donc de réduire la zone métastable). Le CP agit par ailleurs négativement sur la vitesse de cristallisation en encombrant l'interface gaz/liquide par formation d'hydrates de CP. La formation d'hydrates de CP sans gaz est favorisée à basse température. Le taux d'occupation des hydrates de CO_2 + CP est très faible et d'autant plus faible, que la quantité de CP est importante (plus d'hydrates de CP formés). La qualité de la dispersion en CP semble peu modifier le nombre de moles de gaz capté par les hydrates de CO_2 + CP mais change la force de l'exothermie. La surface des gouttelettes de CP étant supérieure, le transfert de matière de CP vers les lieux réactionnels est potentiellement plus important, la réaction est aussi plus importante. Plus d'hydrates de CO_2 ont été formés lorsque le CP a juste servi à amorcer la cristallisation et que la formation des hydrates de CP + CO_2 est minoritaire. La quantité d'hydrates de CP formés a une influence sur la qualité des transferts massiques et thermiques : plus il y a d'hydrates de CP, plus les transferts massiques et thermiques sont difficiles et plus la cristallisation est longue et laborieuse.

IV.4. Cristallisation des hydrates mixtes de CO_2 + CP à basse pression et basse température

Deux dernières expériences ont été réalisées à basse température (proche de 275 K) et à basse pression (proche de 1 MPa) de manière à se placer dans le domaine de formation des hydrates de CP + CO_2 mais aussi dans celui des hydrates de CP (Figure IV.23). Ces essais ont été conduits à 400 $tr.min^{-1}$ en présence de CO_2 pur. Les conditions de ces essais sont récapitulées dans le Tableau IV.7. Les protocoles de cristallisation puis de dissociation des hydrates restent identiques (voir § II.6.2).

Tableau IV.7 Conditions de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 à basse pression et basse température (275 K)

Essai	$w_{CP,0}^{EM}$ /%	m_0^{EM} /g	t_{ind} /h	p_{max} /MPa	p_1 /MPa	p_f /MPa	ΔT_{exo} /K
1	3,85	833,71	20,96	1,14	0,69	0,46	5,9
2	15,80	816,9	?	1,40	?	0,30	?

Dans le tableau précédent, les symboles p_{max}, p_1, p_f, ΔT_{exo}, sont respectivement la pression maximale de l'essai, la pression opératoire à laquelle le système nuclé, la pression finale obtenue en fin de cristallisation, l'écart de température entre la température initiale au moment de la nucléation et la température maximale d'exothermie. Les symboles m_0^{EM}, $w_{CP,0}^{EM}$ et t_{ind} sont respectivement la masse de l'émulsion, la fraction massique en CP initiale et le temps d'induction. Le logiciel labview s'est arrêté avant la cristallisation de l'essai 2 : le temps d'induction, la pression à laquelle le système a nuclée et l'exothermie sont inconnues. L'expérience a été conservée car elle a permis de mesurer quelques points d'équilibre à basse pression. La Figure IV.34 présente les courbes de dissociation et de cristallisation de l'essai 1, et la courbe de dissociation de l'essai 2.

Ces derniers essais ont capté peu de gaz, de la même façon que dans les essais du paragraphe IV.3. De nouveau, la cristallisation à basse température a favorisé la formation d'hydrates de CP sans gaz.

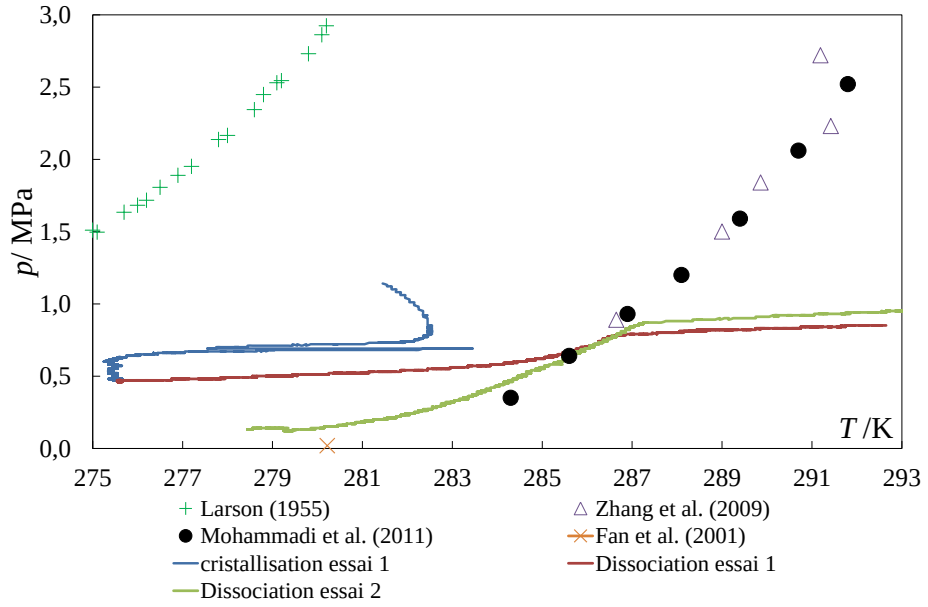


Figure IV.34 Essais 1 et 2 : Courbes de cristallisation et de dissociation en émulsion CP/eau

IV.5. Points d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2

Des points d'équilibres des hydrates de CO_2 + CP ont été mesurés à partir des courbes de dissociation des essais 1 à 7 (§ IV.3) et des essais realisés à basse pression (§IV.4). Certains essais effectués pour mesurer les constantes de Henry (chapitre III.3.2), ont par ailleurs cristallisé à basse température et ont permis de mesurer quelques points d'équilibre. La courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CO_2 + CP (Figure IV.35) est complétée par ces mesures et les points présentés sont en accord avec les données de la littérature. La rampe de dissociation de 1 K/h est ainsi considérée suffisante pour obtenir des données d'équilibre fiables et cohérentes.

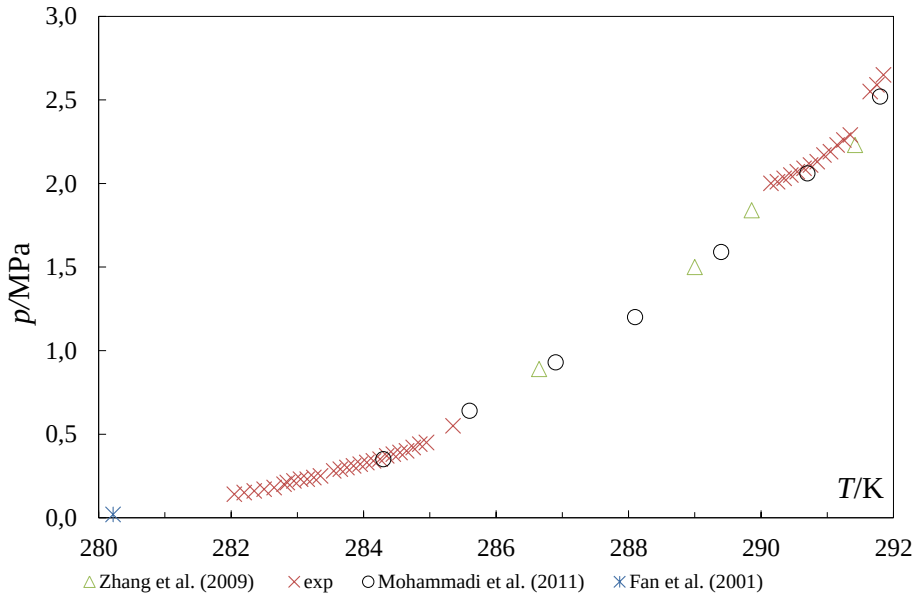


Figure IV.35. Courbe d'équilibre des hydrates mixtes de CP + CO_2

IV.6. Conclusion générale du chapitre

Ce chapitre s'est porté sur l'étude de la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2. Cette étude a révélé que :

- dans une émulsion directe CP/eau, la constante de transfert gaz/liquide $\left(k_{Lw}a\right)$ ne dépend par de la fraction massique initiale en CP ni du type d'hydrates formés. Le transfert de matière s'effectue en série par diffusion du gaz au sein de la phase aqueuse continue puis dans les gouttes de CP,
- la cinétique de cristallisation des hydrates de CP + gaz s'avère limitée par le transfert gaz/liquide, ce qui rejoint les conclusions de Herri (1996) et de Skovborg et Rasmussen (1994),

- le cyclopentane n'a aucun effet cinétique sur la cinétique de cristallisation des hydrates de CO_2. Il peut servir d'amorceur à la cristallisation des hydrates de CO_2 mais agit aussi négativement en encombrant l'interface gaz/liquide par formation d'hydrates de CP.
- la formation compétitive d'hydrates de CP sans gaz est observée à basse température. Il est donc néfaste pour le volume de gaz stocké (GSC) de se placer à basse température.

Chapitre V. Interprétation du signal de la sonde FBRM

La formation d'hydrates mixtes de CP + CO_2 a été étudiée en présence de la sonde FBRM ('Focused Beam Reflectance Measurement'). Les différents mécanismes de la cristallisation ont été mis en évidence de façon qualitative. Trois parties se distinguent dans ce chapitre.

La première partie propose un complément bibliographique sur la sonde FBRM et met en évidence l'intérêt de son utilisation et ses limites.

La seconde partie propose une étude de l'émulsion directe CP + eau. Les phénomènes de séparation sont mis en évidence à partir du signal de la sonde FBRM en faisant varier la vitesse d'agitation du réacteur. Pour augmenter la stabilité de l'émulsion, sa composition a été modifiée et la sonde FBRM a permis de mettre en exergue le changement de comportement de l'émulsion.

La dernière partie de ce chapitre concerne l'étude de la cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 en présence de la sonde FBRM. Une analyse qualitative et quantitative du signal est proposée. Des CLDs (distribution en longueurs de corde) simulées sont présentées : en comparant les CLDs expérimentales et simulées, l'existence d'une cristallisation à cœur rétrécissant des gouttelettes de l'émulsion est mise en évidence.

V.1. Complément bibliographique

V.1.1. Avant-propos

Le fonctionnement de la sonde FBRM est présenté dans le paragraphe II.3.4. La sonde FBRM permet de suivre *in-situ* et en continu l'évolution de la distribution en longueurs de cordes (CLD) d'une émulsion et/ou de particules. Dans la littérature, en cristallisation, deux types d'études sont généralement réalisées. La première catégorie concerne la compréhension du mode de fonctionnement de la sonde FBRM et compare ses résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques de mesure granulométrique (Heath *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2005; Pons *et al.*, 2006 ; Greaves *et al.*, (2008a, 2008b)…). La seconde catégorie d'études se porte sur les analyses qualitative et quantitative du signal de longueurs de corde pour identifier le comportement des particules en suspension (Clarke et Bishnoi, 2005, 2004 ; Turner *et al.,* 2009 ; Greaves *et al.*, 2008a, 2008b, Leba *et al.* (2010)). Dans ce qui suit, une revue bibliographique de quelques travaux de la littérature est effectuée.

V.1.2. Revue bibliographique

Les travaux de Heath *et al.* (2002) se portèrent sur l'analyse du signal de la sonde FBRM sur des particules d'aluminium tamisées et des particules de calcite. Ils étudièrent en premier lieu l'influence de la position du point focal de la sonde. Leurs principales conclusions étaient :

- en augmentant la distance focale (de 0 à + 100 μm), le nombre de longueurs de corde détectées dans la solution diminuait mais les longueurs de corde plus importantes étaient mieux visibles ; en diminuant la distance focale (-100 μm à 0), le phénomène inverse se produisait ;
- l'intensité des pics de la CLD pondérée en surface variait en fonction de la position du point focal mais ne modifiait par la taille des particules détectées.

Les auteurs placèrent ensuite le point focal à 0 μm. Ils observèrent alors l'influence de la vitesse d'agitation. A basse vitesse (<500 $tr.min^{-1}$), une diminution des plus grandes longueurs de corde de la CLD pondérée en surface a été constatée mais ils exclurent tout effet de sédimentation des particules. Ils comparèrent ensuite la CLD pondérée en surface à des mesures de taille caractéristique obtenues par le biais d'autres techniques d'analyse granulométrique (diffraction laser, Coulter Multisizer II et tamisage) et conclurent que :

- en présence de particules d'aluminium, tamisées et séparées en différentes classes, les plus grandes classes de longueurs de corde correspondaient aux plus grandes classes de particules (Figure V.1) ;
- la CLD pondérée en surface s'avéra proche de la distribution en tailles de particule (PSD) mesurée par diffraction laser (Figure V.1) pour de l'aluminium tamisé (45-53 μm).

- en présence d'aluminium tamisé, en faisant varier la fraction massique en solide dans la suspension, la CLD en nombre s'avéra dépendante de la fraction de solide en suspension et les plus petites longueurs de corde étaient surestimées ; la CLD pondérée en surface n'était pas par contre affectée par la fraction massique de solide ;
- la CLD pondérée en nombre était par ailleurs modifiée selon la forme de la particule : plus elles étaient sphériques, plus le pic était gaussien.

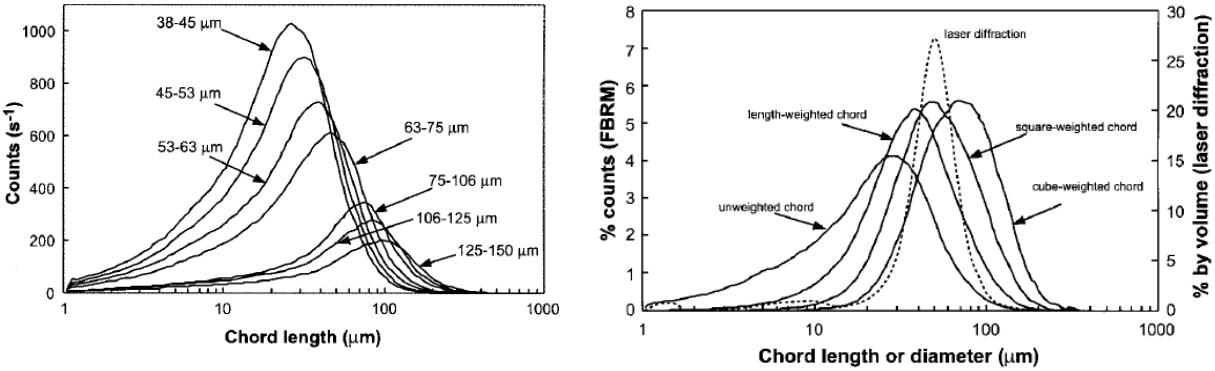


Figure V.1 Evolution de la CLD de particules d'aluminium tamisées (à gauche). Evolution des CLD non pondérées et pondérées en longueur, surface et volume et comparaison des signaux à la PSD par diffraction laser (à droite) (Heath *et al.*, 2002)

Clarke et Bishnoi (2005, 2004) étudièrent les cinétiques de cristallisation et de dissociation des hydrates de CO_2 dans un réacteur semi-ouvert comprenant une sonde FBRM. Sur la Figure V.2, le nombre de longueurs de corde détectées par seconde est reporté pour une expérience typique. D'après les auteurs, avant la nucléation, la constance du signal caractérise, sur la Figure V.2, la présence d'impuretés en solution. Puis, à t = 1870 s, la nucléation apparaît et le nombre de longueurs de corde détectées augmente soudainement jusqu'à t = 2300 s. Enfin, le plateau final caractérise l'équilibre entre l'apparition des cristaux et le début de l'agglomération des cristaux. L'agglomération des particules se visualise ensuite par une diminution soudaine du nombre de particules dans la suspension (non visible sur la Figure V.2). Lorsque les particules ont commencé à s'agglomérer, l'expérience a été stoppée. Les auteurs transformèrent ensuite les CLDs obtenues en PSDs. Plusieurs conclusions ont été émises :

-la nucléation s'est avérée instantanée : en effet, les auteurs observèrent que le nombre de petites particules diminuait après le début de la turbidité alors que le nombre de grandes particules augmentait.

-le gaz est essentiellement consommé par la croissance de l'hydrate et non par la nucléation car la nucléation produit très peu de particules (maximum 6 %) et le nombre de grandes particules augmente.

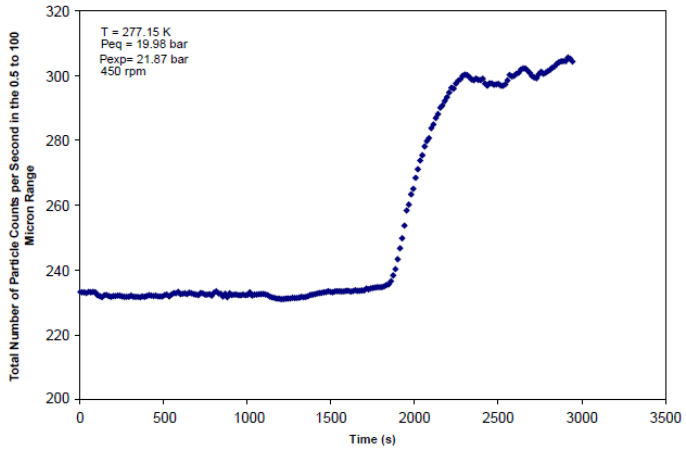


Figure V.2 Evolution du nombre total de longueurs de corde détectées au cours de la cristallisation d'hydrates de CO_2 (Clarke et Bishnoi, 2005)

Greaves *et al.* (2008a) étudièrent des particules de silicate d'aluminium tamisés en trois classes de particules (25-45 µm, 45-75 µm, 125-250 µm) ainsi que les cristallisations d'hydrates de THF puis de la glace dans une émulsion inverse eau + huile en présence d'une sonde FBRM et d'une sonde PVM ('*Particule Vision and Measurement*'). La sonde PVM comporte 6 lasers proche de l'infrarouge qui permettent d'obtenir des images du milieu dans une fenêtre de vue 826 µm x 619 µm. Des particules ou des gouttelettes de taille supérieure à 20 µm peuvent alors être clairement identifiées. Les mesures de la sonde PVM obtenues par traitement d'images sur des particules calibrées ont été comparées avec les images obtenues à l'aide d'un microscope afin de vérifier la qualité des mesures PVM. Puis, les mesures de la PVM et de la FBRM ont été ensuite comparées. Il s'avéra que les mesures CLD de la sonde FBRM sous-estimaient systématiquement la taille des particules calibrées et mesuraient par ailleurs des longueurs de corde à une taille supérieure au diamètre maximal de particules (effet de masque, Figure II.9). En présence d'émulsion, les mesures de la sonde FBRM sous-estimèrent de nouveau la taille des gouttes par rapport aux mesures PVM (mesures PVM transformées en CLD pour effectuer la comparaison). Les CLD de la sonde FBRM dépendaient par ailleurs de l'indice de réfraction de la solution, de la position du point focal et de la quantité de phase dispersée. En étudiant deux classes de particules simultanément, les auteurs montrèrent que le nombre de particules détectées par la sonde FBRM diminuait (au lieu de croître) en ajoutant des particules de taille supérieure et que les mesures FBRM privilégiaient les particules de petite taille. L'étude de la formation d'hydrate de THF puis de glace (la glace était formée en émulsion de type eau dans l'huile) en présence des deux sondes montra que la sonde FBRM détectait parfaitement les apparitions de la nucléation, de la croissance et de l'agglomération. Elle ne permettait pas d'estimer la taille des agglomérats aussi bien que la sonde PVM. Poursuivant leurs travaux, Greaves *et al.* (2008b) étudièrent ensuite l'inversion d'une émulsion à partir d'une émulsion directe huile + eau par formation puis dissociation d'hydrates de méthane. La sonde PVM

permit aux auteurs d'identifier la formation de la croûte d'hydrate, des particules d'hydrate et d'agglomérats dans le réacteur. La sonde FBRM a quant à elle été utile à la détection des changements du système (apparition de la nucléation, croissance des cristaux et agglomération). L'augmentation de la taille des gouttes entre la phase avant nucléation et la phase après dissociation a été aussi clairement visible par mesure des CLD. Le type d'émulsion (émulsion directe ou inverse) n'a pas pu être déterminé à partir des mesures de la sonde FBRM. Les mesures CLD échouèrent à caractériser la taille des agglomérats de grande taille. Les auteurs préconisèrent ainsi dans cet article l'utilisation simultanée des deux sondes pour effectuer l'analyse quantitative et qualitative de la cristallisation d'hydrates.

Devarakonda *et al.* (1999) conduisirent des essais de cristallisation d'hydrates de THF en présence de 5,9 % mol de THF et d'une sonde FRBM. La CLD des particules a été enregistrée durant la croissance des cristaux. Les auteurs observèrent qu'à la nucléation, la taille moyenne des CLD augmentait rapidement et que des cristaux de petites tailles apparaissaient. Ces cristaux augmentaient de taille tout au long de la croissance. A partir des CLD prises à deux temps différents où seule la croissance des cristaux a été identifiée, la vitesse de croissance des cristaux a été estimée à 144,3 $\mu m.h^{-1}$.

Turner *et al.* (2009) utilisèrent la sonde FBRM pour étudier la formation d'hydrates de CH_4 à partir d'une émulsion d'eau dans un pétrole brut dans un réacteur agité puis en écoulement dans une boucle expérimentale d'Exxon Mobil à Houston (Etats Unis). Les auteurs déduisirent que la cristallisation s'effectuait par cœur rétrécissant en montrant que les CLD mesurées avant et après cristallisation restaient inchangées quel que soit le dispositif expérimental utilisé. Un léger épaulement de la distribution des CLD vers les plus grandes tailles fut interprété comme l'apparition de particules de taille supérieure. Ces particules se forment par collision et mouillage de la particule d'hydrate avec une goutte d'eau non convertie et par l'apparition de l'agglomération (collision et collage entre deux particules d'hydrate).

Leba *et al.* (2010) effectuèrent la cristallisation d'hydrates de méthane en présence d'une sonde FBRM dans deux pilotes expérimentaux : la boucle « Archimède » de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (Saint-Etienne, France) et la boucle « Lyre » de l'IFPEN (Solaize, France)). Chaque boucle représente à l'échelle pilote une installisation industrielle de forage en haute mer comprenant des canalisations en profondeur et un riser. Leur objectif était de reproduire les conditions d'agglomération des hydrates de gaz formés dans une émulsion inverse (de type gouttes d'eau dans une phase continue d'huile) dans les conditions de (p, T) obtenues en profondeur. Les particules agglomérées étaient ensuite modélisées sous forme d'agrégats fractals. A partir des CLDs, les auteurs mirent en exergue que la taille initiale des particules d'hydrate (équivalente à celles des gouttes d'eau) ne variait pas jusqu'à l'apparition de l'agglomération où des CLD bimodales voire trimodales apparaissaient. L'attrition des agglomérats a aussi été mise en évidence par la diminution de la taille moyenne des CLD en fin

de cristallisation. Les paramètres des agrégats fractals modélisés (nombre de particules et dimension fractale) ont pu être calculés à partir des CLDs expérimentales. Les agrégats fractals sont constitués de particules de taille primaire supposées sphériques. La CLD modélisée présentait systématiquement un pic très fin qui correspondait au diamètre des particules primaires (Figure V.3).

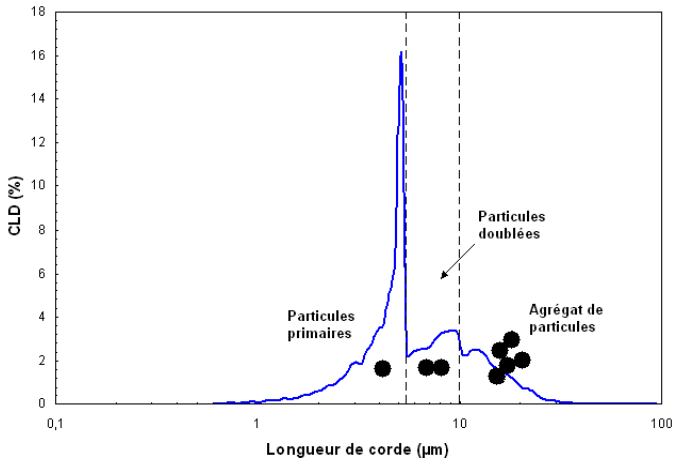


Figure V.3 Décomposition d'une CLD obtenue à partir d'un agrégat monodisperse modélisé (Le Ba, 2009)

Plus l'agrégat s'avérait compact (c'est-à-dire plus la dimension fractale était élevée), plus le poids des pics secondaires de la CLD modélisée (et donc expérimentale) devenait important. Poursuivant ces travaux, Cameirao *et al.* (2012) ajustèrent les CLDs calculées aux CLDs expérimentales en prenant également en compte la polydispersité de l'émulsion lors de la modélisation des agrégats fractals.

Enfin, les travaux de Boxall *et al.* (2012) se portèrent sur l'étude d'une émulsion inverse de type eau dns l'huile comportant 15 % de phase dispersée en présence d'une sonde FBRM et d'une sonde PVM. La distribution en tailles des gouttes d'eau a été estimée à partir des images de la sonde PVM et a été construite sur la base de 150 à 400 gouttes. La distribution en tailles des gouttes a été par ailleurs mesurée à l'aide de la sonde FBRM en utilisant la méthode de Turner *et al.* (2009). L'objectif de cette étude était d'identifier le passage d'un écoulement inertiel à un écoulement visqueux en modifiant deux paramètres : la viscosité de la phase continue et la vitesse d'agitation.

Li *et al.* (2005) étudièrent l'influence des propriétés optiques des particules sur la CLD. Les CLD transformées en PSD (Li et Wilkinson, 2005) (§V.2.2) ont été ensuite comparées aux distributions de taille de particules obtenues à partir d'analyse d'images par microscopie optique. En présence de particules transparentes (billes de verre), la CLD obtenue sous-estimait la taille des particules. La transparence de la particule a donc un impact sur la CLD.

V.1.3. Conclusions

La sonde FBRM permet de caractériser de façon qualitative un système en cristallisation. Elle détecte la nucléation, la croissance, l'agglomération, voire l'attrition des particules. L'interprétation quantitative des CLD s'avère souvent difficile car le signal dépend de nombreux paramètres (géométrie des particules, concentration et taille des particules, position du point focal, propriétés optiques de la suspension…). La CLD pondérée en surface (§ II.3.4 pour le calcul) s'est avérée être la meilleure représentation de la PSD pour quelques auteurs.

V.2. Passage de la PSD à la CLD, et inversement

De nombreux articles se sont portés sur la transformation mathématique d'une distribution en longueurs de cordes (CLD) en distribution en tailles de particules (PSD). La plupart de ces études ont supposé que la mesure CLD correspondait exactement à la distribution de CLD de la population de particules (pas d'effet d'ombre, de masque, de propriétés optiques…). Pour simplifier les calculs, les auteurs se sont en premier lieu penchés sur l'obtention de la solution analytique inverse (transformation d'une PSD en CLD) pour des particules sphériques ou au mieux, de forme elliptique (Langston *et al.*, 2001; Li et Wilkinson, 2005; Liu *et al.*, 1998). Puis, la solution analytique a été élargie et a été développée pour des particules non-ellipsoïdales projetées en 2D (Langston *et al.*, 2001; Pons *et al.*, 2006 ; Ruf *et al.*, 2000). Enfin, Li et Wilkinson (2005) ont développé la solution analytique pour toute forme de particule régulière en 3D. La solution analytique a été obtenue en appliquant la méthode de répartition des probabilités (ou théorie de Bayes) à la population de particules (Langston *et al.*, 2001 ; Langston, 2002 ; Li et Wilkinson, 2005). Une fois que la transformation PSD en CLD a été correctement décrite, la transition CLD en PSD a été ensuite traitée à partir d'une inversion matricielle par les différents auteurs de la littérature. Les calculs pour transformer une PSD en CLD et une CLD en PSD sont présentés dans les paragraphes ci-dessous pour des particules sphériques. Ces paragraphes sont largement inspirés des travaux de Li et Wilkinson (2005).

V.2.1. Transition PSD à CLD

Considérons une population de particules sphériques de diamètre D se trouvant dans le l'intervalle $D_{\min} < D < D_{\max}$, le nombre de particules $N_i(D)$ de diamètre D compris dans la classe de particules $[D_i - D_{i+1}]$, est estimé par l'équation :

$$N_i(D) = N_{\overline{D_i}} = N_p \int_{D_i}^{D_{i+1}} n(D)dD = N_p \cdot n_i \quad i = 1, 2, ..., N \tag{5.1}$$

où N_p est le nombre total de particules, $n(D)$ est la fonction de répartition des particules de taille D normée entre 0 et 1 et N est le nombre total de classes de particules. Chaque classe de taille est découpée de façon linéaire ou logarithmique et le diamètre moyenne des particules $\overline{D_i}$

dans la classe de particules $[D_i - D_{i+1}]$ est alors $\overline{D_i} = (D_i + D_{i+1})/2$ pour une représentation linéaire ou $\overline{D_i} = \sqrt{D_i D_{i+1}}$ dans le cas logarithmique.

De la même façon, le nombre de longueurs de corde $M_j(L)$ compris dans la classe $[L_j - L_{j+1}]$ et défini dans la population de longueurs de corde compris entre $L_{\min} < L < L_{\max}$ est :

$$M_j(L) = M_{\overline{L_j}} = M_p \int_{L_j}^{L_{j+1}} m(L)dL = M_p \cdot m_j \quad j = 1, 2, ..., M \tag{5.2}$$

où M_p est le nombre total de cordes détectées, $m(L)$ est la fonction de répartition des longueurs de cordes de taille L normée entre 0 et 1 et M est le nombre total de classes de longueurs de corde. Chaque classe de longueurs de corde est découpée de façon linéaire ou logarithmique et le diamètre moyen des longueurs de corde $\overline{L_j}$ dans chaque classe de cordes $[L_j - L_{j+1}]$ est alors $\overline{L_j} = (L_j + L_{j+1})/2$ pour une représentation linéaire ou $\overline{L_j} = \sqrt{L_j L_{j+1}}$ dans le cas logarithmique.

Pour une particule de diamètre $\overline{D_i}$, la probabilité de mesurer une longueur de corde dans l'intervalle $[L_j - L_{j+1}]$ est :

$$p_{\overline{D_i}}(L_j, L_{j+1}) = p_{\overline{D_i}}(L_j) - p_{\overline{D_i}}(L_{j+1}) \tag{5.3}$$

Quelle que soit son orientation, la projection d'une particule sphérique de diamètre $\overline{D_i}$ formera un disque de même diamètre. Une corde L est ainsi un segment de droite reliant deux points de contour du disque (Figure V.4).

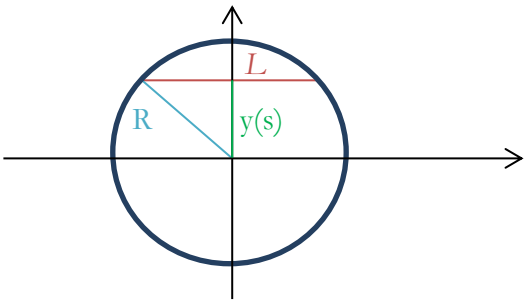


Figure V.4 Projection d'une particule sphérique

En supposant que le laser peut couper la particule sphérique $\overline{D_i}$ en tout point de coordonnée y de façon équiprobable, alors la probabilité de mesurer une longueur de corde inférieure ou égale à L_j est :

$$\begin{cases} p_{\overline{D_i}}(L_j \le s) = \sqrt{1 - \left(\dfrac{L_j}{\overline{D_i}}\right)^2} & L_j \le \overline{D_i} \\ p_{\overline{D_i}}(L_j \le s) = 0 & L_j > \overline{D_i} \end{cases} \tag{5.4}$$

La probabilité de mesurer une longueur de corde dans l'intervalle $[L_j - L_{j+1}]$ sur une particule de diamètre $\overline{D_i}$ est alors :

$$\begin{cases} p_{\overline{D_i}}(L_j, L_{j+1}) = \sqrt{1-\left(\dfrac{L_j}{\overline{D_i}}\right)^2} - \sqrt{1-\left(\dfrac{L_{j+1}}{\overline{D_i}}\right)^2} & L_j < L_{j+1} \le \overline{D_i} \\ p_{\overline{D_i}}(L_j, L_{j+1}) = \sqrt{1-\left(\dfrac{L_j}{\overline{D_i}}\right)^2} & L_j \le \overline{D_i} < L_{j+1} \\ p_{\overline{D_i}}(L_j, L_{j+1}) = 0 & \overline{D_i} < L_j < L_{j+1} \end{cases} \quad (5.5)$$

La probabilité de mesurer une longueur de corde comprise dans l'intervalle $[L_j - L_{j+1}]$ pour toutes les particules de la population (caractérisées par des diamètres moyens $\overline{D_i}$) est alors calculée selon l'équation (5.5). Le nombre de longueurs de corde $M_j(L)$ compris dans la classe $[L_j - L_{j+1}]$ pour l'ensemble des particules dans la population étudiée est alors défini selon :

$$M_j(L) = \sum_{i=1}^{N} N_{\overline{D_i}} p_{\overline{D_i}}(L_j, L_{j+1}) \quad (5.6)$$

$$Y = \frac{N_p}{M_p} A_j X = A' X \quad (5.7)$$

où $A_j = \left[a_{j,i}\right]_{j=1,2,...,M;\, i=1,2,...,N}$, est une matrice $M \cdot N$ dont les coefficients $a_{j,i} = p_{\overline{D_i}}(L_j, L_{j+1})$ correspondent à la probabilité de mesurer une longueur de corde dans l'intervalle $[L_j - L_{j+1}]$ sachant que la particule a une taille comprise entre $[D_i - D_{i+1}]$. $X = [n_1, n_2, n_i, ..., n_N]^T$ et $Y = [m_1, m_2, m_j ..., m_M]$ sont les vecteurs normés de la distribution de particules et de la distribution de longueurs de cordes, respectivement.

V.2.2. Transition CLD à PSD

Dans le cas où une solution exacte existe (matrice A' inversible) alors $\hat{X}$ vérifie l'égalité : $A'\hat{X} - Y = 0$. En pratique, la différence n'est pas nulle et le résidu normé $\|r\|^2 = \left\|A'\hat{X} - Y\right\|^2$ est minimisé pour obtenir une solution approchée de $\hat{X}$. En utilisant la méthode d'optimisation des moindres carrés, comme défini dans l'article de Li et Wilkinson (2005), la solution approchée de $\hat{X}$ est :

$$\hat{X} = \left[\left(A'^T A'\right)^{-1} A'^T\right] Y \quad (5.8)$$

où $\left(A'^T A'\right)^{-1} A'^T$ est la pseudo-matrice inverse de Moore-Penrose de A'. Cette méthode classique conduit souvent à des oscillations dans le résultat car un problème de matrice mal conditionnée survient. Pour réduire les oscillations, une méthode des moindres carrés sous contrainte est appliquée. La contrainte de lissage suivante est alors imposée $\min\left\{\left\|A'\hat{X} - Y\right\|^2 - \gamma q\left(\hat{X}\right)\right\}$ pour

réduire les irrégularités (Herri, 1996 ; Le Ba, 2009). Selon Li et Wilkinson (2005), la méthode NNLS (*non-negative least squares problem*) est la plus adaptée pour obtenir une solution stable. Elle impose que la solution recherchée ne contienne aucune valeur négative (il s'agit d'une loi de probabilité). Cet algorithme de résolution est en accès libre sur le forum des utilisateurs de Matlab® (algorithme écrit par Ramus Bro, 2003) (Le Ba, 2009). Dans notre étude, la transformation CLD→PSD (et inversement) est réalisée à l'aide d'un programme sur Matlab®. La CLD ou PSD est récupérée ainsi que les classes de calcul. Les bornes de l'intervalle sont spécifiées dans le programme et le type de représentation (linéaire ou logarithmique) est choisi par l'utilisateur. La PSD transformée est par ailleurs lissée pour réduire le bruit (Ruan *et al.*, 1988).

V.3. Etude de l'émulsion

Des émulsions directes CP + eau à différentes fractions massiques en CP et de Tween80® ont été étudiées en présence de la sonde FBRM. Les émulsions testées sont récapitulées dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 Emulsions testées

Essai	w_{CP}^{EM} /%	Taux de Tween80® /g. kg^{-1} d'eau	m^{EM} /g
1	6,98	0,40	1068,65
2	3,20	0,40	1014,81
3	3,67	1,0	1044,09
4	3,35	2,0	1043,64
5	3,31	10,0	1029,36
6	3,68	13,5	1045,78

Les CLD sont répartis de façon logarithmique et la CLD de l'émulsion est enregistrée toutes les 10 secondes. Les CLD présentées sur les figures suivantes sont moyennées sur 3 signaux (donc 30 s). Leurs CLD sont systématiquement stables sur de nombreuses heures (voire jours) en maintenant le système agité à 400 tr.min^{-1} (Figure V.5). Aucun phénomène de séparation ou de rupture (floculation, coalescence, crémage…) de l'émulsion n'est observé (Figure V.5, courbes verte et bleue) à cette vitesse d'agitation. Ce n'est que quand l'agitation est stoppée sur de nombreuses heures (courbe rouge) qu'une légère coalescence des gouttes est observée (Figure V.5).

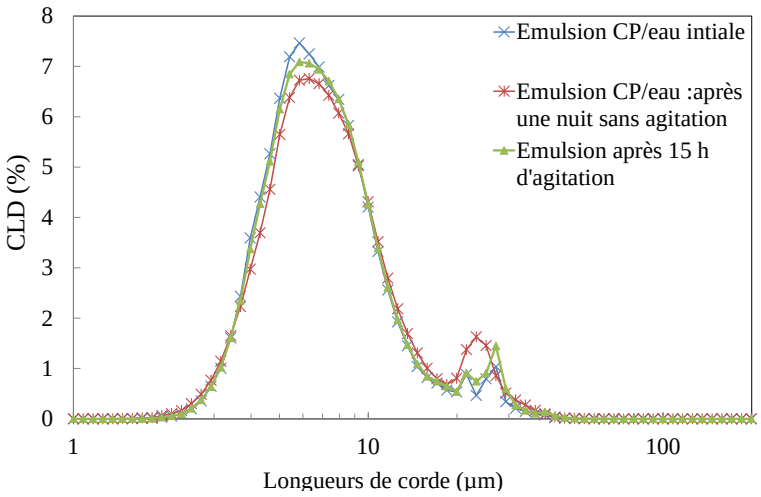


Figure V.5 CLD d'une émulsion CP + eau à w_{CP}^{EM} =6,98 % et 0,40 g Tween80®.kg d'eau^{-1}

En diminuant ou en augmentant la vitesse d'agitation, des phénomènes de séparation sont observées (Figure V.7). Au-delà d'une vitesse de 600 tr.min^{-1}, la coalescence des gouttelettes est visualisée et s'effectue alors sur de nombreux jours (Figure V.7). En deçà de 200 tr.min^{-1}, un crémage est observé (Figure V.7). Le retour à une vitesse d'agitation de 400 tr.min^{-1} permet de supprimer ce crémage et de retrouver une distribution de gouttelettes intacte.

Lors du crémage, les gouttelettes de CP subissent à la fois la gravité et l'entraînement apporté par l'agitation : un profil de concentration de gouttelettes s'établit ainsi au sein de la phase continue aqueuse et est fonction de la distribution en taille des gouttelettes et de la hauteur de liquide Z (Robins, 2000). Compte tenu de la faible densité du CP, les plus grosses gouttes sont dans la partie haute du liquide tandis que les plus petites gouttes de CP se retrouvent dans une partie plus basse et de façon concentrée. Une répartition des gouttelettes, représentée sur la Figure V.6 de façon très schématique, peut ainsi s'effectuer. Lors du crémage, la sonde FBRM visualise un échantillon de gouttelettes qui n'est pas représentatif de l'émulsion dans sa globalité.

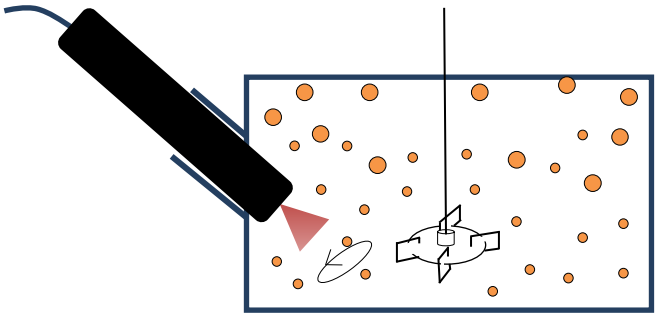


Figure V.6 Illustration du phénomène de crémage

Ainsi, les CLD observées par la sonde FBRM lors du crémage à 100 tr.min^{-1} ne sont pas représentatives de l'émulsion dans sa globalité et caractérisent une distribution de gouttelettes sur une hauteur donnée de réacteur (Figure V.7). Au travers des hublots du réacteur, une seule phase laiteuse d'émulsion est pourtant visible : il n'y a donc pas de séparation distincte entre

deux phases. Par analyse des CLD, le crémage est observé par l'augmentation importante du nombre de longueurs de corde détectées (=accumulation des gouttelettes en haut du liquide, Figure V.7, b) et par la diminution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre (=plus de petites gouttes observées, Figure V.7, a). La CLD à 100 tr.min^{-1} est représentée sur la Figure V.8 : elle est légèrement décalée sur les petites longueurs de corde et plus faible en intensité sur les grandes longueurs de corde. Ainsi, à 100 tr. min^{-1}, les plus grandes gouttes ont échappé en partie à l'analyse de la sonde FBRM ou bien le signal des plus grandes gouttes est « écrasé » par une présence importante de petites gouttes. A 200 tr.min^{-1}, une redistribution des gouttelettes dans le milieu s'est effectuée et de plus grandes longueurs de corde sont apparues (Figure V.8). Un retour des plus grosses gouttes devant le faisceau de la sonde FBRM et/ou une diminution en intensité de la présence des petites gouttes peuvent expliquer ces observations. Comme le nombre de longueurs de corde détectées est bien moins important à 200 tr.min^{-1} sur Figure V.7, b, la seconde hypothèse est très plausible. De 300 à 500 tr.min^{-1}, le crémage semble terminé puisque les CLD sont quasiment identiques pour ces vitesses (Figure V.8) et que les nombres de longueurs de cordes mesurées et les longueurs de corde moyenne pondérées en nombre s'avèrent identiques (Figure V.7). La coalescence s'observe ensuite à 600 tr.min^{-1} par l'augmentation de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et du nombre de longueurs de corde détectées (Figure V.8). Sur la Figure V.8, la CLD en fin de coalescence à 600 tr.min^{-1} illustre la présence majeure de grosses gouttes. Après retour à une vitesse d'agitation plus faible (400 tr.min^{-1}) ou en l'augmentant brusquement et fortement, la CLD avant coalescence n'est pas retrouvée : c'est pourquoi l'hypothèse d'une floculation est supprimée.

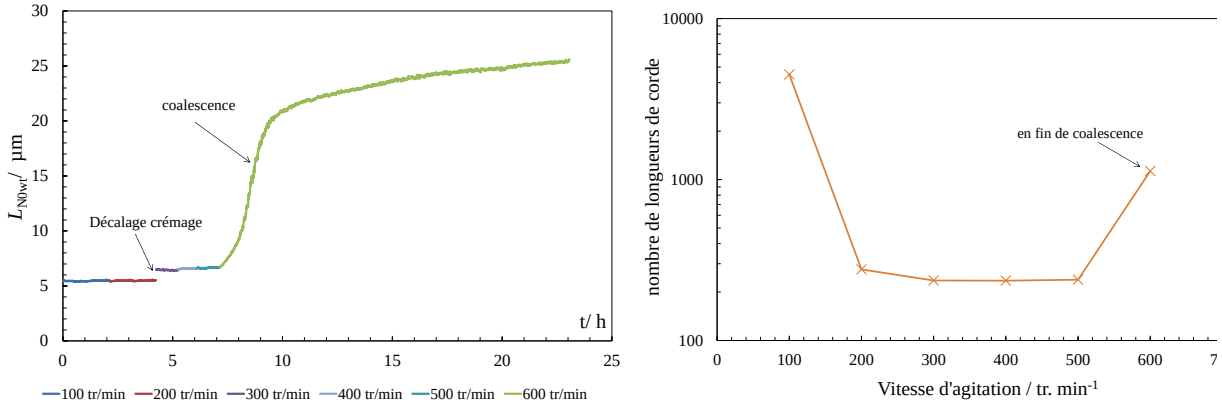


Figure V.7 Evolutions de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et du nombre de longueurs de corde en fonction du temps (a) et de la vitesse d'agitation (b) de l'essai 2.

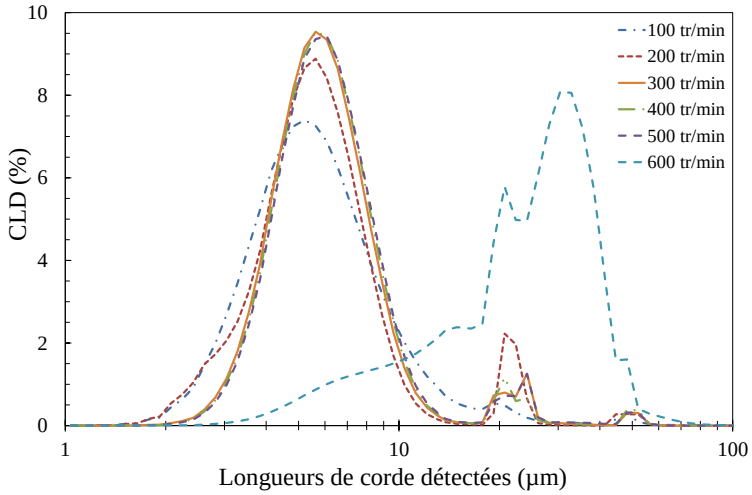


Figure V.8 Evolution de la CLD en fonction de la vitesse d'agitation d'une émulsion à 3,2 % de CP et 0,4 g de Tween80®.kg^{-1} d'eau (essai 2)

Sur la Figure V.8, les CLD de 100 à 500 tr.min^{-1} sont moyennées sur le temps total de mesure. La CLD à 600 tr.min^{-1} est celle en fin de coalescence. Les CLDs moyennées sont identiques aux CLDs à l'instant *t*.

Afin d'effectuer l'étude cinétique (présentée dans le paragraphe IV.2) dans les mêmes conditions d'émulsification quelle que soit la vitesse d'agitation et de pouvoir analyser la CLD du système (émulsion + cristaux) sans qu'un processus de coalescence biaise l'interprétation, l'émulsion a été modifiée. D'après le paragraphe I.3.3, pour augmenter la stabilité de l'émulsion, trois paramètres peuvent être changés : la proportion de phase dispersée, la quantité de tensioactif et la taille moyenne des gouttelettes. Pour diminuer la taille des gouttelettes de CP, la vitesse d'agitation de l'Ultra-turax a donc été dans un premier temps modifiée mais cela n'a eu aucun effet sur la taille moyenne des gouttelettes et a entrainé une perte en CP importante par évaporation(voir chapitre 2, § II.5.3). La vitesse d'agitation a donc été laissée à 6400 tr.min^{-1}. La proportion de phase dispersée a été ensuite fixée à une faible valeur (proche de 3,2 % pour travailler à 600 tr. min^{-1}) pour augmenter la stabilité de l'émulsion et avoir suffisamment de CP en solution pour étudier la cristallisation. Seule la quantité de Tween80® a été ensuite modifiée. Des tests ont été conduits en présence de [0,4 ; 1 ; 2 ; 10 ; 13,5] g de Tween80®.kg^{-1} d'eau (essais 2 à 6, Tableau V.1). Sur la Figure V.10 sont tracées les longueurs de corde moyennes pondérée en nombre pour chaque taux en Tween80® en fonction du temps et de la vitesse d'agitation. En augmentant nettement le taux en Tween80®, la coalescence n'est pas supprimée mais est fortement réduite. Le crémage est toutefois resté présent bien que moins visible à 200 tr.min^{-1} (Figure V.10). Le taux en Tween80® est fixé à 10 g de Tween80®.kg^{-1}d'eau afin d'étudier l'émulsion en cristallisation (voir paragraphe IV.2). Plusieurs points ont conduit à faire ce choix :

- en présence d'un taux important en Tween80® (13,5 g), une mousse importante est constatée,

- à 10 g de Tween80®.kg d'eau^{-1}, la coalescence est nettement diminuée (Figure V.10) pour un temps inférieur à 4 h et est devenue « acceptable » pour effectuer l'étude de la cinétique de la cristallisation (effectuée sur moins de deux heures, voire quelques minutes au niveau de la sonde FBRM).

L'évolution de la CLD au cours du temps de l'essai 5 possédant un taux en Tween80® de 10 g. kg^{-1}d'eau en présence d'une émulsion CP + eau à 3,31 % de CP est tracée sur la Figure V.9. La coalescence des gouttes est nettement visible au bout de nombreuses heures d'agitation. L'interprétation des CLDs de 100 à 500 tr.min^{-1} reste identique. Les CLDs de 100 à 500 tr.min^{-1} sont les CLDs moyennées. Les CLDs de 100 à 500 tr.min^{-1} n'évoluent pas dans le temps. La CLD à 600 rpm est la CLD en fin de coalescence.

Au niveau de la cristallisation, la quantité de Tween80® introduite est sans conséquence visible sur le temps d'induction, la cinétique de la cristallisation et la conversion du CP (voir § III et IV.2).

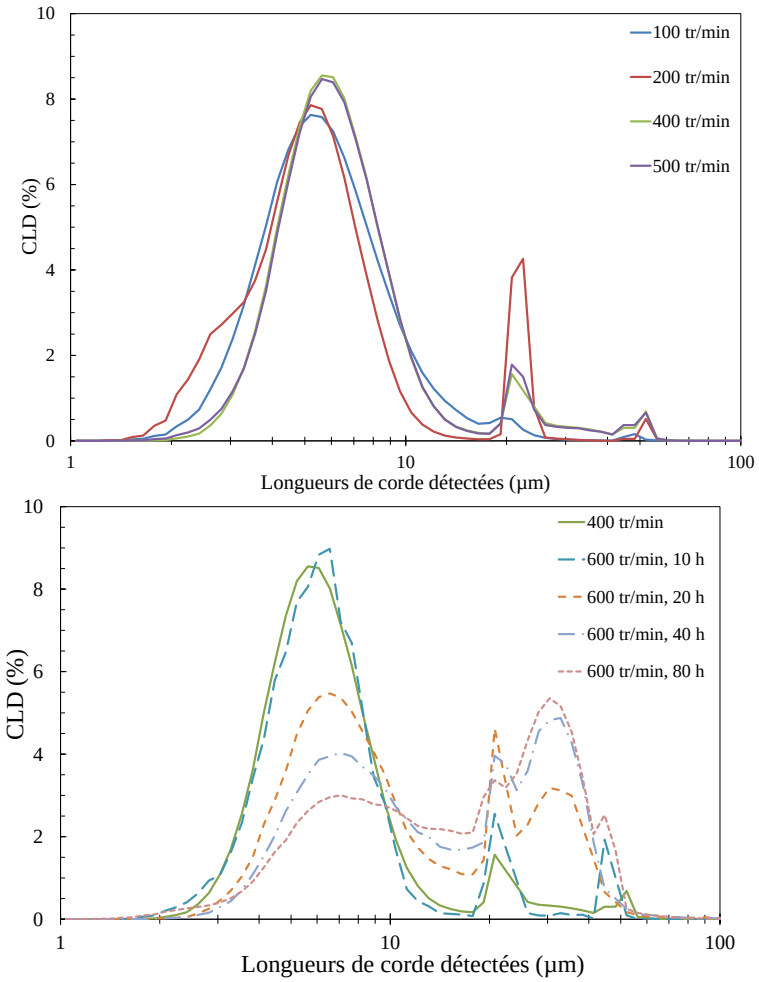
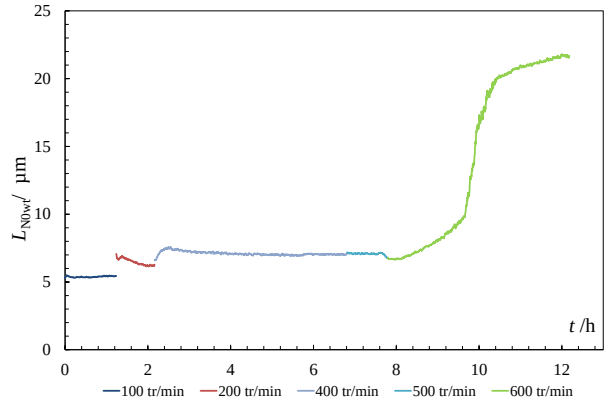
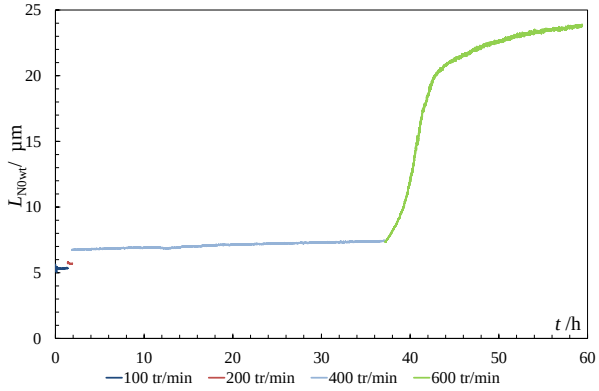


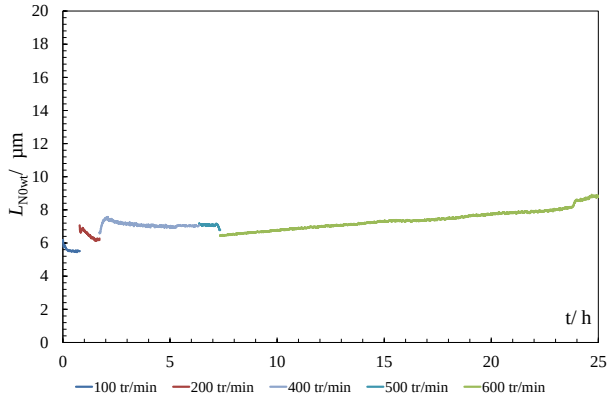
Figure V.9 Evolution de la CLD en fonction de la vitesse d'agitation de l'essai 5

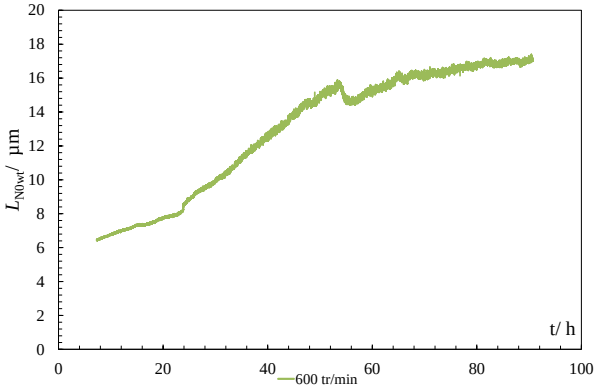


Essai 3 : coalescence en 4 h

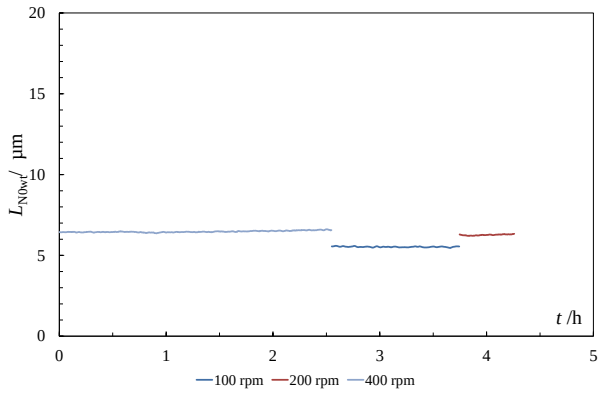


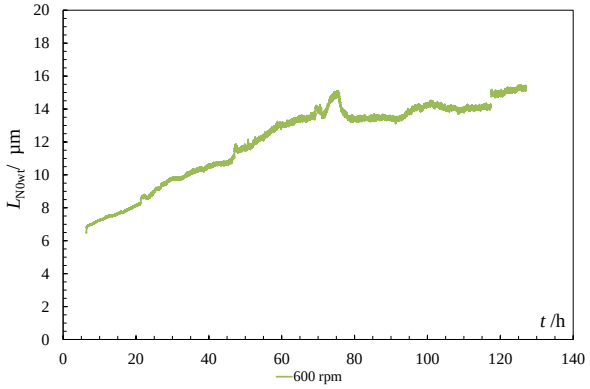
Essai 4 : coalescence en 15 h





Essai 5 : coalescence en 83,6 h





Essai 6 : coalescence en 120,5 h

Figure V.10 Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre en fonction du temps et de la vitesse d'agitation d'une émulsion à 3,2 % et x g de Tween80®.kg d'eau^{-1}

Enfin, un changement du régime hydrodynamique s'opère à l'intérieur du réacteur à une vitesse supérieure à 400 tr.min^{-1} (voir §IV.1.3). D'après nos résultats expérimentaux, cette valeur correspondrait à l'apparition d'un vortex avec possibilité d'entraînement de bulles de gaz : ces bulles de gaz ne sont pas visualisées par la sonde FBRM. On fera ainsi l'hypothèse qu'elles ne sont pas présentes dans le milieu sur les CLD présentées.

V.4. Etude de la cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 en présence de la sonde FBRM

L'étude de la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 (§ IV.2) a été réalisée en présence de la sonde FBRM. Pour rappel, dans cette étude, deux cas de cristallisations ont été rencontrés. La cristallisation est, soit survenue en l'espace de quelques minutes (essais 1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 14 avec t_{ind} <=1 h (Tableau IV.2)), soit au bout de nombreuses heures de dissolution gazeuse (essais 4, 5, 6, 9, 12, 13 avec t_{ind} >1 h (Tableau IV.2)). Trois vitesses d'agitation ont été testées (400, 500 et 600 tr.min^{-1}) en présence d'émulsion CP + eau à différentes fractions massiques en CP et de dioxyde de carbone. Au total, 14 essais ont été réalisés. Ils sont présentés dans le paragraphe IV.2. Les conditions opératoires de ces essais sont détaillées dans le Tableau IV.2. Sur l'ensemble de ces essais, les CLDs de trois essais (7, 9, 11) n'ont pas pu être exploitées car la sonde FBRM s'est arrêtée de façon inexpliquée. Deux autres essais (1, 8) n'ont pas montré de résultats satisfaisants. L'essai 1, réalisé en présence de 1,53 % de CP, présente des pics d'hydrates de hauteur trop faible pour être analysés. La faible fraction massique de CP introduite peut être la cause de cet échec. Le signal de l'essai 8 est pour sa part incohérent : une anomalie a empêché d'observer le signal durant 5 heures de cristallisation. Seuls 9 essais sont présentés dans ce chapitre.

L'observation de l'évolution de la CLD de chaque essai montre que plusieurs cas de cristallisation se sont de nouveau distingués et confirment les conclusions du paragraphe IV.2. Les CLDs de ces expériences sont de nouveau regroupées et discutées en fonction de la cristallisation rencontrée.

Rappel du chapitre IV.2 : La plupart des essais expérimentaux (1→9), à 400 tr.min^{-1}, ont été accomplis en présence d'un taux en Tween80® de 0,4 g. kg^{-1} d'eau. A cette vitesse, aucune coalescence n'a été détectée (voir paragraphe V.3). Le taux en Tween80® a été ensuite fixé à 10 g. kg^{-1} d'eau pour modérer la coalescence des gouttelettes des essais 12 à 14 réalisés à 600 tr.min^{-1}. Pour comparer les résultats cinétiques des essais réalisés à 400 et 500 tr.min^{-1} dans les mêmes proportions de CP, le taux en Tween80® a été fixé à 10 g. kg^{-1} d'eau pour les essais 10 et 11 (paragraphe IV.2).

V.4.1. Cristallisation après un temps d'induction court

Les CLDs expérimentales sont prises comme étant représentatives de l'état du milieu à chaque instant *t*. Dans ce paragraphe, les essais 2, 3, 10, 14 possédant un temps d'induction faible t_{ind} <1 h sont présentés. Les essais 2 et 3 ont cristallisé avec une faible exothermie et la cristallisation s'est terminée en l'espace de quelques heures. Les essais 10 et 14 ont montré une forte exothermie qui a, dans un premier temps, perturbé la cristallisation. Dans ce qui suit, les essais 2 et 14 sont illustrés à titre d'exemple. Les CLD des autres essais sont présentés en annexe

VI.8. Pour rappel, l'essai 2 a cristallisé à la vitesse de 400 tr. min^{-1} et comportait 2,41 % de CP et 0,4 g de Tween 80®. kg^{-1} d'eau. L'essai 14 a quant à lui cristallisé à 600 $tr.min^{-1}$ et contenait initialement 2,60 % de CP. Le signal de l'essai 3 est très proche de celui de l'essai 2 tandis que celui de l'essai 10 se rapproche de l'essai 14.

V.4.1.1. Etat de l'émulsion avant cristallisation

La cristallisation apparaît ici au bout de quelques minutes de dissolution gazeuse (voir Tableau IV.3). Le signal FBRM avant la cristallisation, bien que court dans le temps, est suffisamment stable pour avoir une bonne représentabilité de l'état de l'émulsion. En effet, connaître la CLD de l'émulsion avant cristallisation est primordial pour analyser l'évolution de la CLD à différents *t* de la cristallisation. La CLD initiale de l'émulsion sert alors de référence. Les essais 2 et 14 ont cristallisé en 0,26 h et 0,12 h (Tableau IV.3), respectivement. Les CLDs des émulsions de ces deux essais sont tracées sur la Figure V.11.

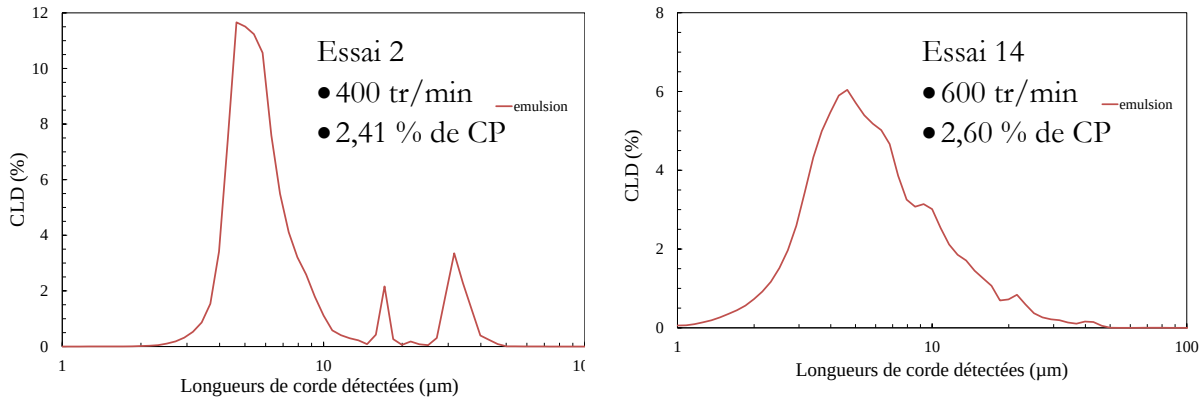


Figure V.11 Essais 2 et 14 : CLD de l'émulsion CP + eau avant cristallisation

V.4.1.2. Signal avant et durant la cristallisation

Dans chaque essai, la distribution en longueurs de corde est mesurée toutes les 10 secondes. Sur les Figure V.12 et Figure V.13, les évolutions des longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps sont tracées pour les essais 2 et 14. Le taux de conversion du CP, estimé à partir des mesures en lithium, est indiqué en haut de la Figure V.12 et la Figure V.13. Son calcul est présenté dans le paragraphe III.4.4. Des étoiles sont par ailleurs présentes sur ces figures. Elles correspondent aux CLDs analysées dans le paragraphe V.4.1.3. Enfin, le temps t =0 indique la nucléation des hydrates mixtes de CP + CO_2. Sur les Figure V.12 et Figure V.13, trois zones, notées a, b et c, se distinguent :

-La zone a. correspond au signal de l'émulsion avant cristallisation. Bien que le signal soit court, les longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface ainsi que le nombre total de longueurs de corde détectées sont stables (Figure V.12 et Figure V.13).

- La zone b. met en évidence l'apparition de la cristallisation. D'après les mesures en lithium, la majeure partie de la conversion du CP en hydrates se passe dans cette zone. La sonde FBRM

ne détecte pas immédiatement la nucléation mais la détecte lorsque le pic d'exothermie atteint son maximum (au bout de 0,1 h environ de cristallisation, indiquée par une flèche sur chaque figure). Dans l'essai 2 (Figure V.12), la longueur de corde moyenne pondérée en surface augmente dès que l'exothermie maximale est atteinte. Elle est ensuite ponctuée de nombreuses variations mais conserve une certaine stabilité. La longueur de corde moyenne pondérée en nombre reste quant à elle plutôt constante. Les variations des deux longueurs de corde moyennes pondérées traduisent l'apparition dans le signal de longueurs de cordes de plus grandes tailles en faible quantité. Les longueurs de corde de plus grandes tailles sont plus facilement visibles sur la longueur de corde moyenne pondérée en surface, c'est pourquoi cette donnée est présentée dans cette étude. D'après Le Ba (2009), ces longueurs de corde plus grandes appartiennent à des particules agglomérées qui apparaissent en faible quantité dans la zone b. Pour notre part, il semble apparaître que ces particules sont, soit des agglomérats, soit des particules d'hydrates mixtes de CP + CO_2 non agglomérées (voir paragraphe V.4.1.5). Ces particules deviennent difficiles à distinguer au bout d'un certain temps de cristallisation. La zone b est plus ou moins longue et fluctuante selon l'essai. En effet, l'essai 14, représenté sur la Figure V.13, ne montre pas un signal comportant des variations aussi importantes que l'essai 2 jusqu'à l'apparition d'une grande variation proche de la zone c. L'essai 10 possède la même allure que l'essai 14. Deux interprétations peuvent expliquer cette différence :

- la quantité de Tween 80® introduite a une influence sur l'apparition de l'agglomération,
- le cisaillement important (cas de l'essai 14 à 600 $tr.min^{-1}$) et le faible taux de CP cumulés permettent d'éviter la formation d'agglomérats dans un premier temps.

-Enfin, dans la zone c., les longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface augmentent brusquement et subissent de larges variations. D'après Le Ba (2009), cela caractérise l'apparition de nombreuses et imposantes particules (agglomérats ?). Ces particules subissent le cisaillement et se cassent (attrition) pour ensuite de nouveau s'agglomérer (d'où les larges variations). Dans cette zone, le signal FBRM devient difficilement interprétable car la présence importante de cristaux perturbe la réponse de la sonde dans la majorité des essais.

Les longueurs de corde moyennes pondérées en nombre (situées entre 5 et 20 μm) sont comparables entre les essais. Par contre, les longueurs de corde moyennes pondérées en surface sont très différentes. En effet, cette donnée amplifie le signal des longueurs de corde plus grandes et celles-ci sont plus ou moins présentes dans le système selon la polydispersité de l'émulsion initiale et le degré de cristallisation (voire d'agglomération) dans la zone b.

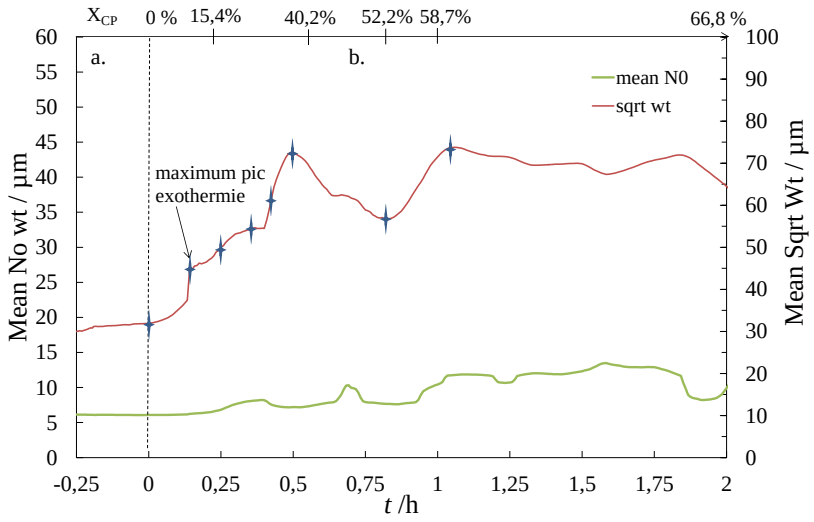


Figure V.12 Essai 2 : Longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps

Remarques : la zone c. se trouve après 7 h de cristallisation dans le cas de l'essai 2 et n'est pas tracée sur la Figure V.12.

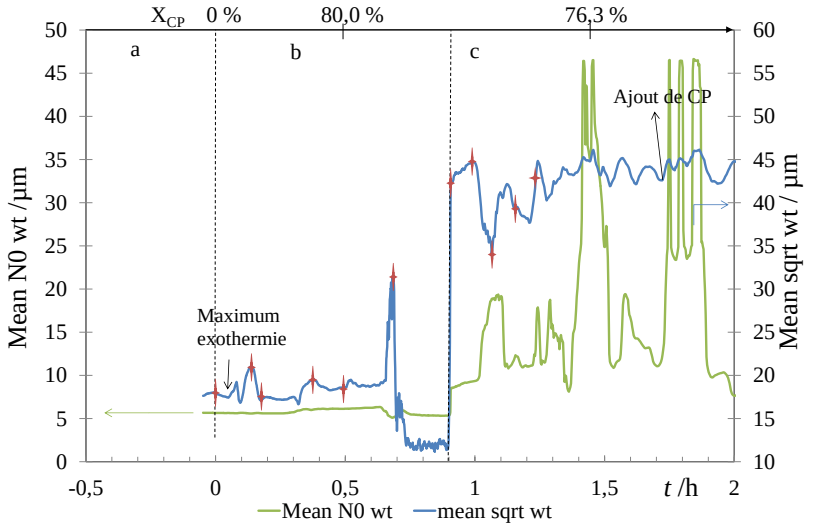


Figure V.13 Essai 14 : Longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps

Les Figure V.12 et Figure V.13 permettent d'avoir une vision globale de la cristallisation. La nucléation, la croissance, l'agglomération et l'attrition des particules sont facilement détectées par la sonde FBRM. Greaves *et al.* (2008a) ont rencontré le même type de signal dans le cas de la cristallisation de la glace dans une émulsion d'eau dans de l'huile. Les variations du signal (longueurs de corde moyennes pondérées en surface et nombre total de longueurs de corde détectées) s'avèrent ici semblables à leurs travaux. Leurs signaux sont toutefois moins fluctuants, certainement parce que la fréquence d'enregistrement du signal est plus faible (toutes les 30 s).

Dans l'article de Greaves *et al.* (2008a), les fluctuations des CLDs ont été uniquement attribuées à l'agglomération des particules. L'analyse suivante propose une interprétation différente.

V.4.1.3. CLDs à différents temps de cristallisation

Afin d'étudier la croissance, l'agglomération et l'attrition des cristaux de façon plus approfondie, les CLDs de la zone b. et c. des essais 2 et 14 sont tracées à différents temps de cristallisation (symbolisés par des étoiles sur la Figure V.12 et la Figure V.13). L'analyse des longueurs de corde moyennes pondérées proposée dans le paragraphe V.4.1.2 concorde avec l'observation des CLDs. Plusieurs points se distinguent sur la Figure V.14 et la Figure V.15 :

-la CLD de l'émulsion puis du mélange d'émulsion et de particules ne conserve pas son allure,

-le(s) pic(s) caractéristique(s) de l'émulsion disparaisse(nt) au fur et à mesure de la cristallisation,

-des pics secondaires de longueurs de corde plus importantes apparaissent ; ces derniers sont des pics d'agglomération mais aussi de nouveaux « pics hydrates », c'est-à-dire des pics de gouttes d'émulsion converties (voir paragraphe V.4.1.4),

-au bout d'un certain temps de cristallisation, des pics de longueurs de corde plus faible que ceux de l'émulsion se distinguent et peuvent être dus à de l'attrition des cristaux,

-le signal FBRM devient difficilement interprétable au bout de quelques minutes de cristallisation puisqu'il est difficile de distinguer les pics d'hydrates, des pics d'agglomérats, d'émulsion, d'attrition…

Dans l'essai 2 (Figure V.14), l'agglomération apparaît nettement au bout de 30 min et l'allure de l'émulsion est conservée jusqu'à l'exothermie maximale (9 min) où des pics « hydrates ou d'agglomérats » se distinguent ensuite (entre 9 et 25 min). L'attrition apparaît visiblement après 30 min de cristallisation.

Dans l'essai 14 (Figure V.15), l'émulsion conserve son allure durant 40 min puis des pics secondaires apparaissent et sont suivis d'une agglomération forte qui perturbe le signal. L'attrition fait suite à l'agglomération et est nettement visible sur les CLDs après une heure de cristallisation. Le signal après 1 h 30 de cristallisation n'est pas exploitable (faisceau de la sonde bloqué par des hydrates). Ainsi, l'effet de l'ajout du CP (après 1 h 30) n'est pas visible par la sonde.

Afin de relier les CLDs expérimentales au taux de conversion du CP et observer si les gouttes de CP cristallisent en conservant leur intégrité sphérique avant l'apparition de l'agglomération, des simulations de CLDs ont été réalisées et sont présentées dans le paragraphe V.4.1.4.

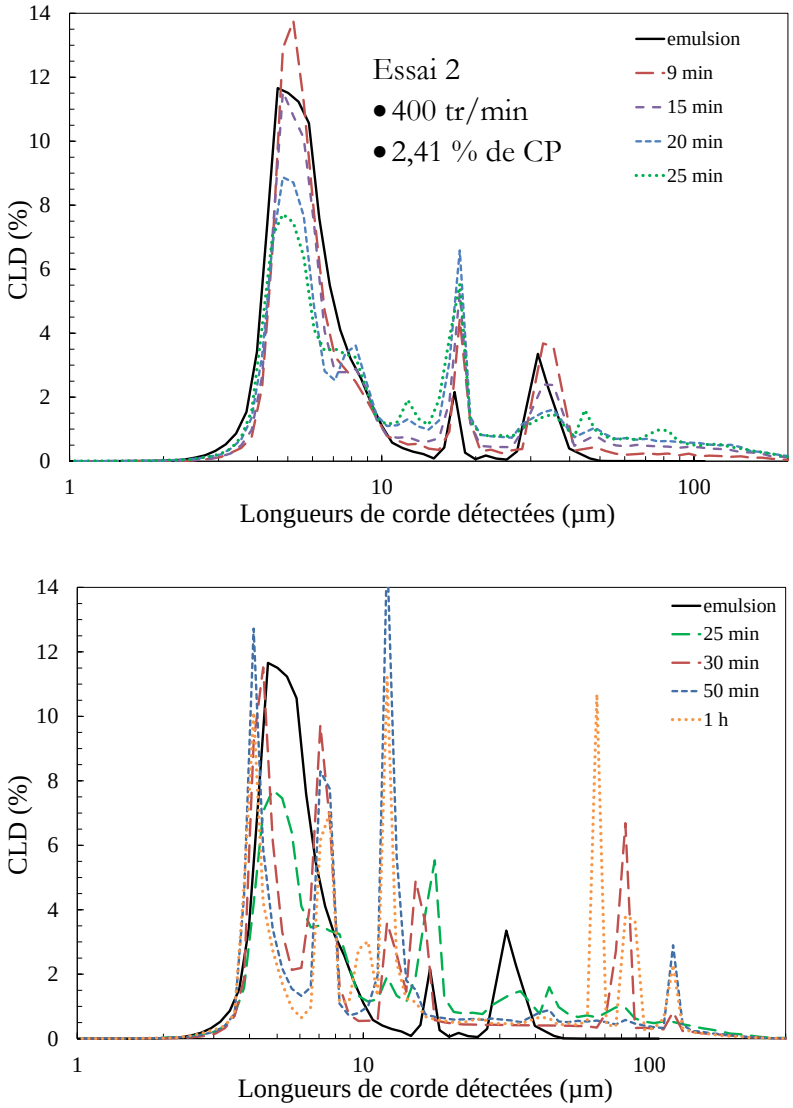
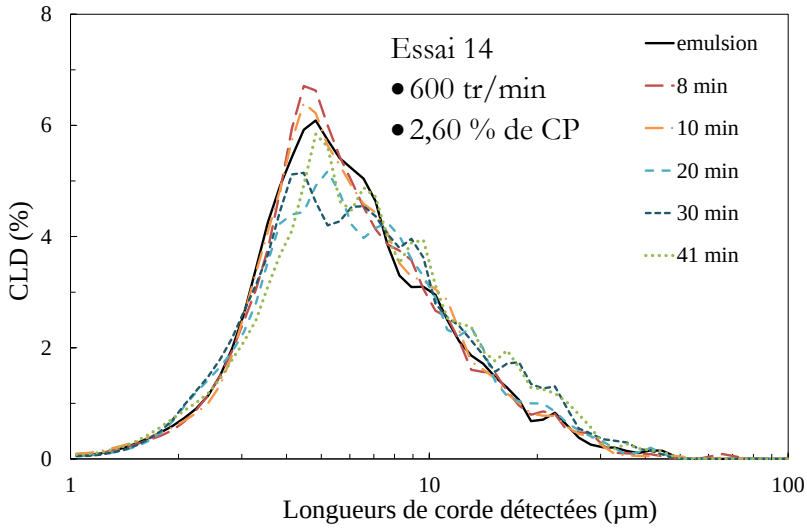


Figure V.14 CLDs de l'essai 2 à différents temps *t* de cristallisation



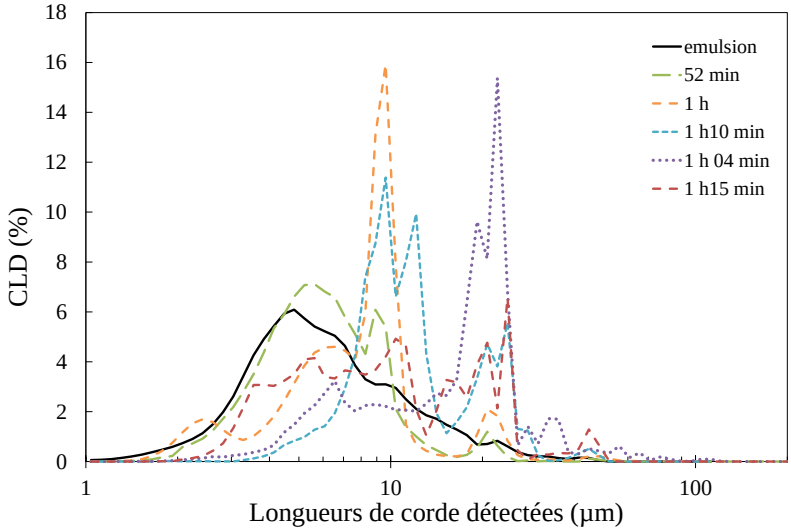


Figure V.15 CLDs de l'essai 14 à différents temps *t* de cristallisation

V.4.1.4. Simulation de CLD

En présence d'une émulsion (généralement eau dans l'huile), de nombreux auteurs ont supposé (Dalmazzone *et al.*, 2009; Gong *et al.*, 2010; Turner *et al.*, 2009) l'existence d'une cristallisation par cœur rétrécissant où l'hydrate croît radialement à l'intérieur des gouttes de manière à former une croûte. Dans le cas du cyclopentane, peu d'études ont été effectuées mais les travaux recensés évoquent aussi l'occurrence d'une cristallisation par cœur rétrécissant (§ I.2.2.1). L'hypothèse d'une cristallisation par cœur croissant ne peut être toutefois exclue.

Selon Turner *et al.* (2009), l'invariance des CLDs dans une cristallisation d'hydrates de méthane en émulsion eau dans l'huile justifie l'existence d'une cristallisation par cœur rétrécissant. Selon notre analyse, la cristallisation de gouttes de CP ne devrait pas montrer de CLDs invariantes. En effet, prenons l'hypothèse qu'une goutte de CP de 10 µm se transforme en hydrates mixtes de CP + CO_2 tout en gardant son individualité et par cœur rétrécissant. En supposant que le CP occupe totalement les grandes cavités de l'hydrate de structure s_{II} et que le gaz possède un taux d'occupation des petites cavités de 46 % (moyenne estimée dans le chapitre III), la masse de l'hydrate de CP + CO_2 et sa masse volumique (§I.1.6.3) peuvent être estimées. Le volume de l'hydrate est alors facilement déductible ainsi que son diamètre en supposant que la sphéricité et l'intégrité de la goutte initiale soient conservées. Le diamètre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 serait alors proche de 18,6 µm. En prenant les mêmes hypothèses de calcul mais cette fois-ci en considérant qu'une goutte d'eau de 10 µm se transforme en hydrates mixtes de CP + CO_2, le diamètre de l'hydrate serait alors de 11,9 µm. Ainsi, la CLD d'une émulsion inverse d'eau dans de l'huile aurait tendance comme Turner *et al.* (2009) l'ont observée dans le cas des hydrates de méthane à conserver son allure tant que d'autres phénomènes de cristallisation ne s'ajoutent pas à la croissance. Or, dans le cas d'une cristallisation d'hydrates mixtes de CP + CO_2, la taille des gouttes de CP converties en hydrates (et donc la CLD) va

nécessairement varier puisque l'hydrate possède un volume plus imposant que la goutte de CP initiale.

Connaissant la CLD de l'émulsion, il est possible de la transformer mathématiquement en PSD (voir les équations de calcul dans le paragraphe V.2). La taille des gouttelettes est ainsi calculée en supposant que le faisceau de la sonde FBRM donne une bonne représentabilité de l'émulsion, ce qui est discutable pour des gouttes de taille importante (voir §V.1.2). A partir de la PSD de l'émulsion, la CLD simulée de l'émulsion est calculée (voir les équations de calcul dans le § V.2.1). Les CLD expérimentales et simulées de l'émulsion initiale de l'essai 2 sont présentées à gauche de la Figure V.16. La PSD correspondant à la CLD simulée de l'émulsion est illustrée à droite de la Figure V.16. L'essai 14 est présenté sur la Figure V.17. Les CLD et PSD des autres essais sont présentées en annexe VI.8.

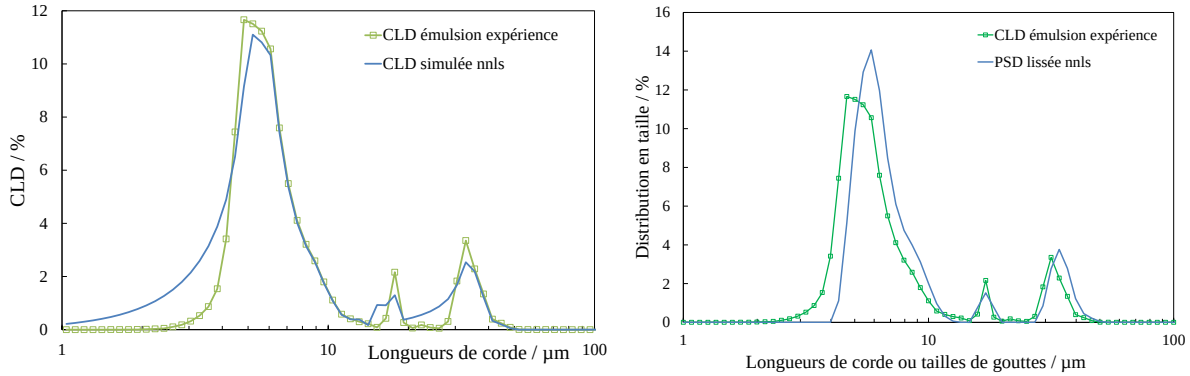


Figure V.16 Essai 2 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD

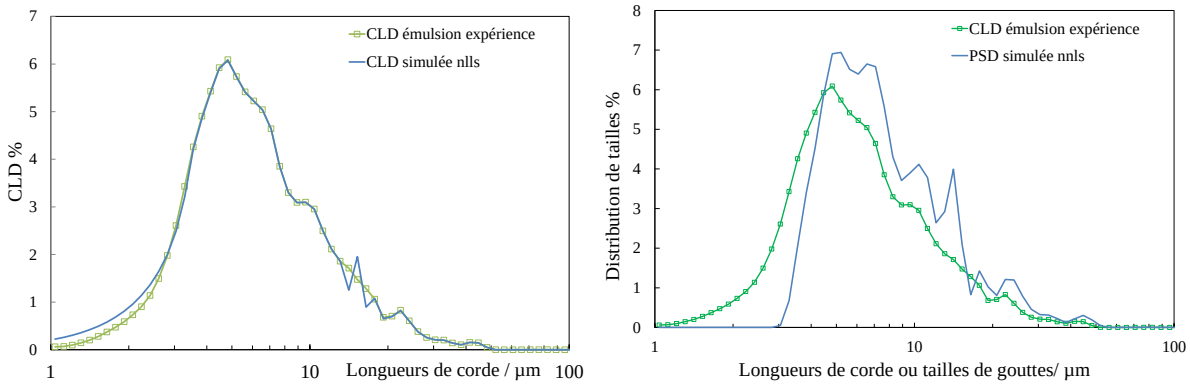


Figure V.17 Essai 14 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD

Les CLDs simulées des émulsions initiales des essais 2 et 14 reproduisent correctement les CLDs expérimentales. Dans l'essai 2, la CLD simulée possède toutefois des petites longueurs de corde non présentes sur la CLD expérimentale : la distribution en tailles des gouttes (PSD simulée) est ainsi légèrement sous-estimée. Dans l'essai 14, quelques instabilités, bien que réduites par le lissage, apparaissent sur la Figure V.17. La PSD simulée de l'émulsion de l'essai 14 montre l'existence d'une émulsion très polydisperse.

A partir de la PSD, il est possible de construire la distribution en tailles de particules d'hydrates en supposant que chaque goutte d'émulsion cristallise en conservant son intégrité sphérique. Le calcul, présenté ci-dessus pour le cas d'une goutte de 10 µm, est appliqué pour chaque taille de gouttes. La PSD des hydrates est ensuite retransformée en CLD en rangeant chaque taille de particules dans la classe de longueurs de cordes à laquelle elle appartient (voir § V.2.1). Par exemple, une goutte de CP de 10 µm se transforme en un hydrate de 18,6 µm. La probabilité d'avoir un hydrate de 18,6 µm est identique à la probabilité de rencontrer une goutte de 10 µm. Cette probabilité est classée dans la classe de particules [18,45-19,95 µm] de l'intervalle de calcul [1-1000 µm]. Le raisonnement est appliqué à chaque taille de gouttes : la PSD de l'hydrate est alors construite et la CLD de l'hydrate est finalement recalculée (voir § V.2.1). En prenant un taux de conversion du CP de 100 %, les CLDs de l'hydrate illustrées sur la Figure V.18 se dessinent.

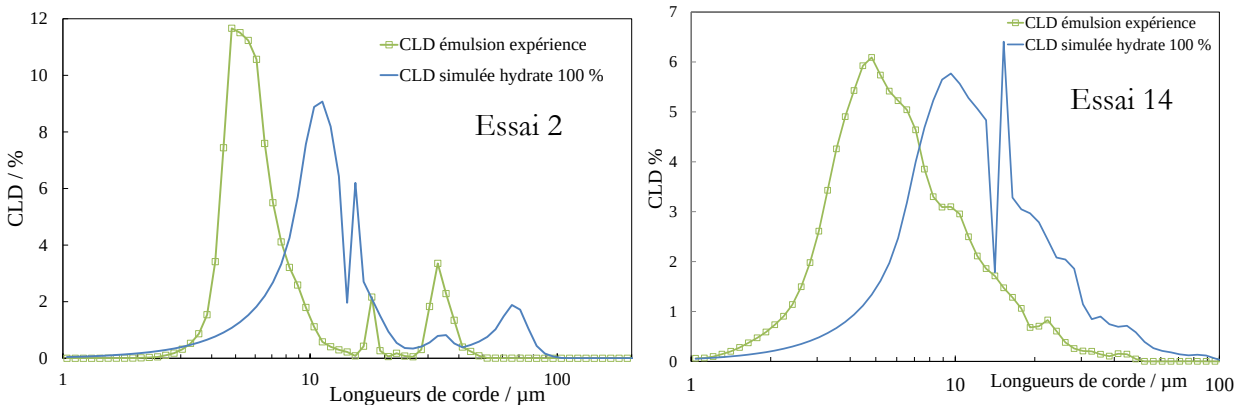


Figure V.18 Essais 2 et 14 : CLD expérimentale de l'émulsion et CLD de l'hydate à X_{CP}=100 %

Les CLDs simulées de la phase hydrate de la Figure V.18 représentent l'état idéal du système lorsque toutes les gouttes de CP sont converties en hydrate sans qu'aucun autre phénomène (agglomération, attrition, …) ne soit apparu. Ces courbes peuvent être aussi tracées en considérant une conversion incomplète de la goutte. En effet, en supposant qu'une cristallisation par cœur rétrécissant s'effectue et qu'une couche d'hydrate entoure la goutte de CP non convertie, il est possible de représenter la CLD simulée de la phase hydrate à divers taux de conversion du CP. Cette CLD simulée possède la même allure que celle représentée sur la Figure V.18 mais se décale jusqu'à se superposer sur la CLD de l'émulsion pour une faible conversion de gouttelettes.

Pour interpréter le signal, une dernière simulation doit être réalisée pour rendre compte de l'état du système à un instant *t* de cristallisation. En supposant qu'une cristallisation par cœur rétrécissant s'effectue, il est nécessaire de se demander si la nucléation est spontanée et que chaque goutte est recouverte d'un film d'hydrate au même instant *t* ou si une répartition de la nucléation à différents *t* sur la distribution de gouttelettes s'effectue. D'après Kashchiev *et al.* (1998), dans une émulsion polydispersée, chaque goutte nucléée comme un réacteur

indépendant et les plus grandes gouttes sont les premières à cristalliser. Ainsi, dans les premiers temps de l'exothermie, seulement une partie de l'émulsion nucléée et croît. Dalmazzone *et al.* (2009), dans leur étude sur une émulsion polydispersée d'eau dans de l'huile ont de leur côté considéré que chaque goutte possédait un temps d'induction propre sans considération de taille de gouttes. Le nombre de gouttelettes cristallisant à un instant *t* était alors estimé par l'utilisation d'une distribution normale des temps d'induction. Une nucléation spontanée dans le cas de l'émulsion CP + eau, qui est très polydispersée, est peu probable (d'autant plus que des secondes exothermies sont observées, voir paragraphe IV.2). Il est pourtant difficile de relier la répartition du temps d'induction à la distribution de gouttes de chaque essai. En considérant que chaque goutte de réactif (CP ou eau) est un réacteur nucléant et cristallisant de façon indépendante et de façon équiprobable quelle que soit la taille des gouttes, les distributions en longueurs de corde représentatives d'un mélange de gouttes et d'hydrates totalement converties peuvent être simulées théoriquement pour chaque essai. La Figure V.19 illustre le schéma de cristallisation.

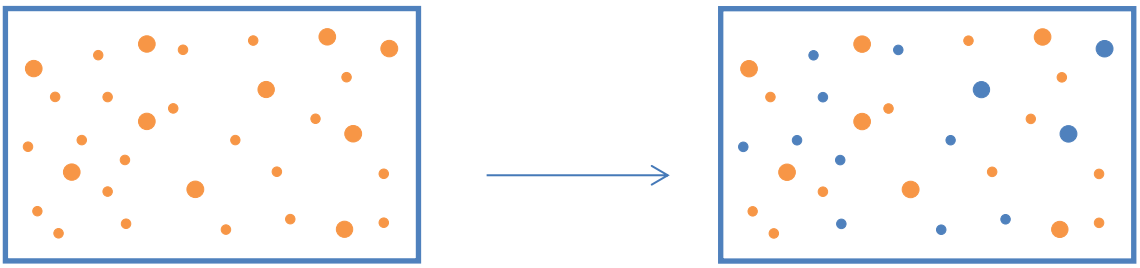


Figure V.19 Schéma de la cristallisation à X % de conversion de l'émulsion CP + eau

Les CLDs des essais 2 et 4 ont été simulées. Elles représentent l'état du système lorsque 10 % à 100 % des gouttes de l'émulsion sont converties en hydrate. Les CLDs sont tracées sur la Figure V.20 et la Figure V.21. Sur ces courbes, l'émulsion disparaît au profit de l'hydrate.

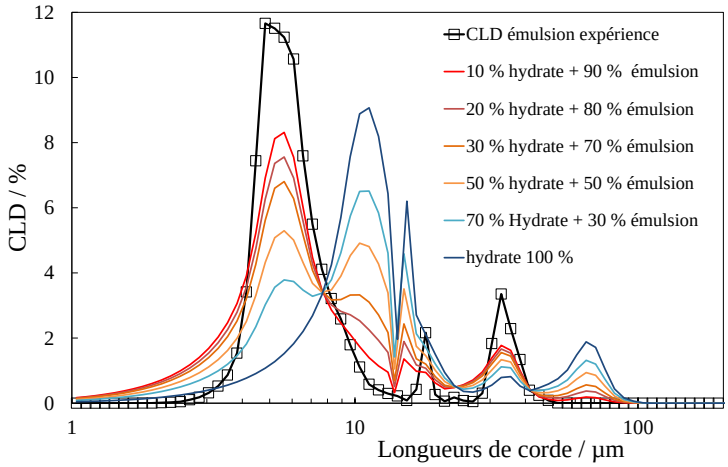


Figure V.20 Essai 2 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à un taux de conversion X

Le même principe est appliqué pour chaque essai et notamment l'essai 14 (Figure V.21).

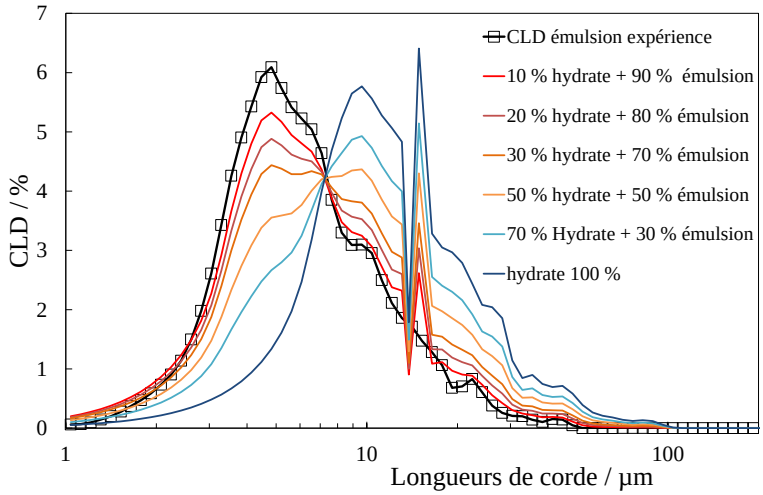


Figure V.21 Essais 14 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à un taux de conversion X

Remarques :

- Une instabilité se retrouve systématiquement à 15 µm sur les CLDs simulées. Il s'agit d'un saut de classe de particules.

- Dans l'émulsion, les gouttes qui ont nucléées peuvent ne pas être totalement converties en hydrate à un instant *t*. Cette hypothèse n'a pas été prise en compte dans la construction des CLDs simulées du système en cristallisation.

- La différence entre une cristallisation par cœur rétrécissant et par cœur croissant est peu détectable au niveau de la CLD. C'est pourquoi ce cas n'est pas présenté. En effet, si la cristallisation s'effectue par cœur croissant, alors le diamètre de l'hydrate est de 19,7 µm en supposant que la zone creuse de la goutte conserve le même diamètre que la goutte de CP. Par cœur rétrécissant, le diamètre est de 18,6 µm. Il serait difficile à partir de la sonde FBRM de distinguer une différence entre une cristallisation par cœur croissant ou par cœur rétrécissant.

V.4.1.5. Comparaison des CLDs expérimentales et simulées

Les CLD expérimentales et simulées sont comparées lorsque l'agglomération est encore peu présente pour ne pas fausser l'analyse. Dans l'essai 2, pour t <30 min de cristallisation, le taux de conversion du CP en hydrates mixtes de CP + CO_2 est inférieure à 40 % d'après la Figure V.12 et supérieure à 15,2 % à partir de $t \approx 14$ min. Les CLD simulées sont comparées avec les CLDs expérimentales en fonction du taux de conversion de l'émulsion. 10 % de conversion de l'émulsion correspond ici à 10 % de conversion en hydrates de CP + CO_2.

Sur la Figure V.22, les pics des longueurs de corde simulées et expérimentales sont proches. Cependant, elles ne superposent pas. L'intensité des pics n'est pas retrouvée par les CLDs simulées, notamment au niveau des plus grandes longueurs de corde.

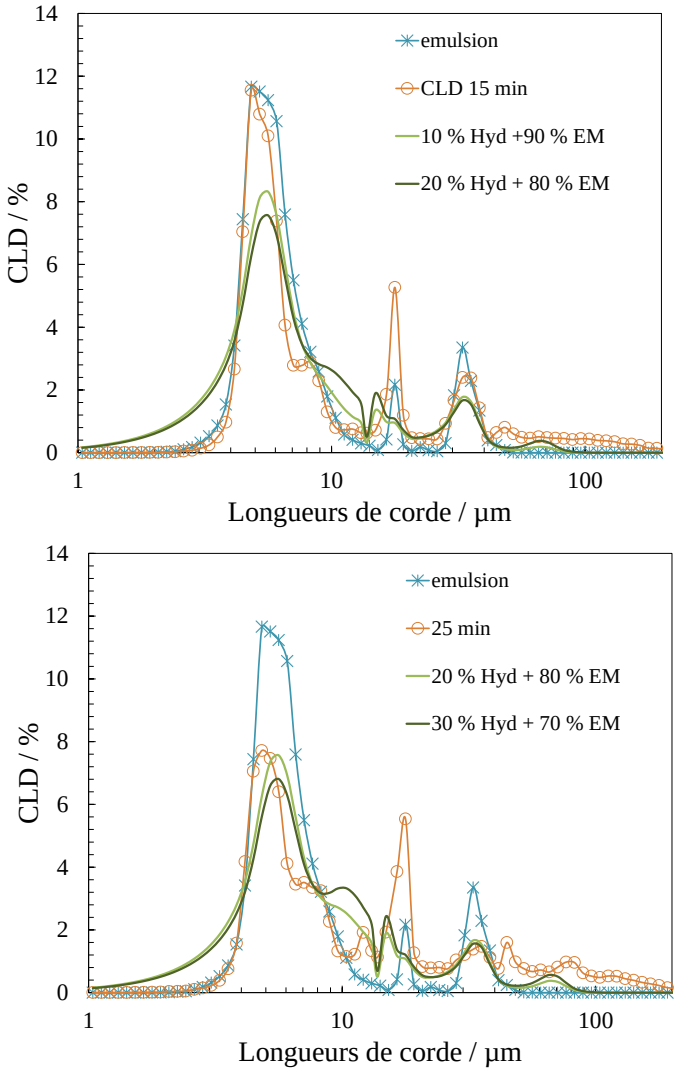


Figure V.22 Essai 2 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales

La Figure V.23 présente les CLDs expérimentales et simulées de l'essai 14. Les CLDs présentées sont simulées à un taux de conversion du CP en hydrates de 20, 30 et 50 %. Les CLDs simulées sont proches des CLDs expérimentales (Figure V.23) obtenues à un temps de cristallisation t <30 min. D'après les mesures en lithium, le taux de conversion en CP expérimental à t <30 min est supérieur et est de 80 %. Il est donc plus élevé que celui des CLDs simulées. Donc :

- Soit le taux de conversion expérimental en CP est faux,
- Soient les pics expérimentaux ne sont pas des gouttes de CP converties en hydrates mais des pics d'agglomérats. Les courbes simulées et expérimentales ne sont alors pas comparables par la méthode proposée.

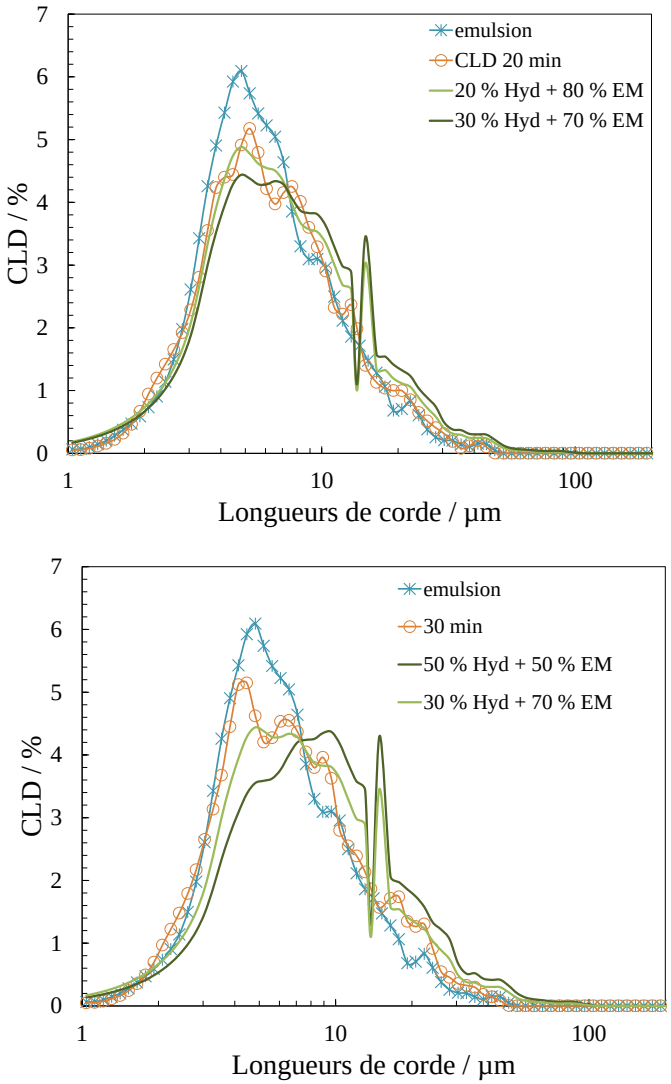


Figure V.23 Essai 14 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales

Les CLDs simulées de l'essai 3 (présenté en annexe VI.8) se rapprochent remarquablement bien des CLDs expérimentales. Les CLDs de l'essai 10 sont difficiles à interpréter de la même façon que l'essai 14 puisque le milieu ne semble pas sensiblement se modifier durant la première heure de cristallisation. Lors de l'essai 10, un taux de conversion expérimental de 70 % est atteint au bout d'une heure de cristallisation. Les CLDs simulées se rapprochent des CLDs expérimentales pour ce taux de conversion mais il est difficile de statuer sur la part de l'agglomération dans le signal (voir annexe VI.8).

L'hypothèse d'une nucléation non instantanée de l'émulsion accompagnée d'une cristallisation des gouttes conservant leur intégrité semble être plausible mais le nombre d'éléments avancés reste cependant insuffisant pour définitivement conclure. En effet, dans tous les essais, l'agglomération survient en l'espace de quelques minutes et perturbe le signal quel que soit le taux en CP. Il est alors difficile de distinguer un agglomérat d'une gouttelette convertie en hydrates.

V.4.2. Cristallisation après un temps d'induction long

Dans ce paragraphe, les essais 4, 5, 6, 12 et 13 possédant un temps d'induction long t_{ind} >1 h sont présentés Les données de ces essais sont présentées dans le Tableau IV.3. Les essais 5, 6 et 13 sont illustrés à titre d'exemple. Les essais 4 et 12 sont présentés en annexe VI.8. Le signal CLD de l'essai 12 est similaire à l'essai 13 tandis que le signal CLD de l'essai 5 est proche de l'essai 4.

Pour rappel, les essais 5 et 6 ont cristallisés à la vitesse de 400 tr. min^{-1} en présence de 0,4 g de Tween 80. kg^{-1} d'eau. Ils comportaient initialement 3,62 % et 4,96 % de CP, respectivement. Les essais 5 et 6 ont cristallisés dans des conditions de (p, T) similaires. L'essai 5 est comparable à l'essai 6. L'essai 13 a quant à lui cristallisé à 600 tr/min en présence de 10 g de Tween 80. kg^{-1} d'eau et contenait initialement 3,76% de CP.

V.4.2.1. Etat de l'émulsion avant cristallisation

Avant la cristallisation, la CLD de l'émulsion, quel que soit le taux en CP, reste constante à 400 tr. min^{-1} sur de nombreuses heures et est représentative de la polydispersité des gouttes. Les CLDs d'émulsion CP + eau sont illustrées sur la Figure V.24. L'essai 5 a cristallisé au bout d'un temps d'induction de 28,7 h tandis que l'essai 6 a cristallisé après 27,3 h (Tableau IV.3).

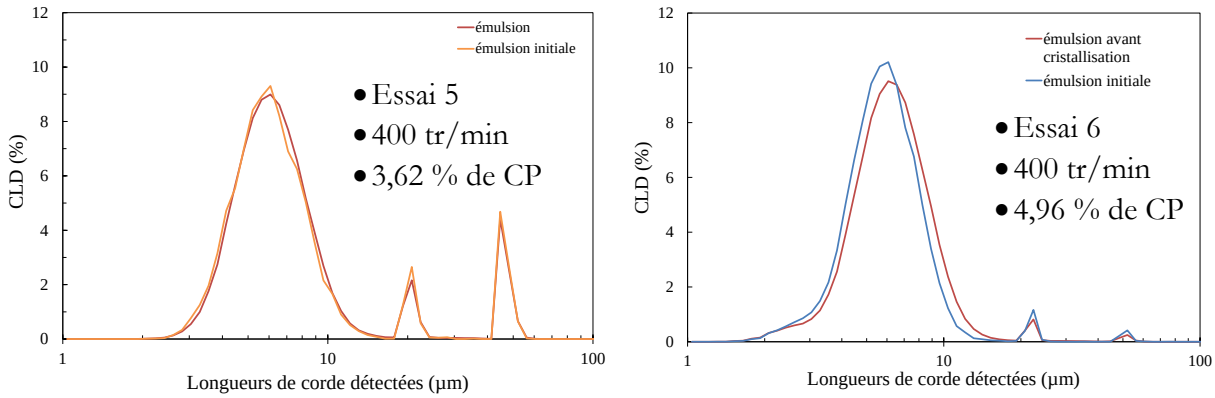


Figure V.24 Essais 5 et 6 : Evolution de la CLD de l'émulsion CP + eau avant cristallisation

La CLD de l'émulsion de l'essai 13 est présentée sur la Figure V.25. Le signal de l'émulsion évolue dans le temps. L'émulsion coalesce. A 600 tr. min^{-1}, bien que le taux en Tween80® soit de 10 g. kg^{-1} d'eau, la coalescence de l'émulsion est apparue à une vitesse lente. La coalescence s'est arrêtée avant la cristallisation (Figure V.28 à t <0 h). La cristallisation est survenue au bout de nombreuses heures d'agitation et des longueurs de corde proches de 20 µm (essais 12, 13) sont nettement visibles (Figure V.25).

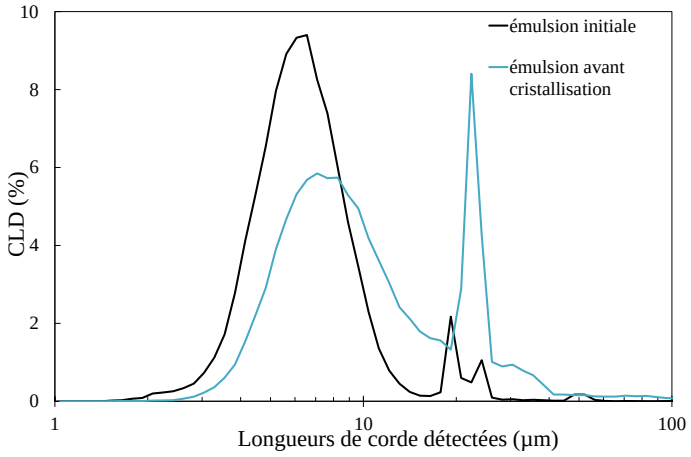


Figure V.25 Essais 13 : Evolution de la CLD de l'émulsion CP + eau avant cristallisation

V.4.2.2. Signal durant la cristallisation

Les signaux des essais 4, 6 et 13 sont illustrés sur la Figure V.26, la Figure V.27 et la Figure V.28, respectivement. Trois zones, nommées a, b, c, se distinguent sur le signal. Les signaux des autres essais sont présentés en annexe VI.8.

-La zone a. correspond au signal de l'émulsion avant cristallisation. Il est enregistré sur de nombreuses heures. Les longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface et le nombre total de longueurs de corde détectées sont stables. La fin de la coalescence de l'émulsion de l'essai 13 est visible par la stabilisation du signal (Figure V.28).

-La zone b. met en évidence l'apparition d'une cristallisation très puissante dont l'intensité peut être évaluée par l'analyse du signal des CLDs. En effet, dans le paragraphe IV.2.3.3, nous avons identifié que dans ce type de cristallisation, la chute de pression (Figure IV.11) était quasiment nulle en début de cristallisation bien que le pic d'exothermie réactionnelle soit très important (Tableau IV.3). L'analyse du signal FBRM permet ici de traduire la puissance de la cristallisation car les mesures en lithium n'ont pas pu être réalisées sur l'ensemble des essais. Dans chaque essai, les courbes du signal FBRM s'avèrent assez semblables (Figure V.26, Figure V.27 et Figure V.28). La sonde FBRM détecte parfaitement la nucléation et le signal coïncide avec l'apparition de l'exothermie réactionnelle. Au moment de la nucléation, le nombre total de longueurs de corde détectées augmente brusquement et subit ensuite de nombreuses variations traduisant l'hétérogénéité du milieu. Il atteint ensuite une valeur quasi constante. La longueur de corde moyenne pondérée en surface s'effondre à la nucléation puis est ponctuée d'importantes variations. La longueur de corde moyenne pondérée en nombre est de la même façon très variable durant toute la cristallisation. Ces variations traduisent de nouveau l'apparition de longueurs de cordes de plus grande taille (agglomérats ou pics d'hydrates importants).

-Dans la zone c., les longueurs de corde moyenne pondérées en nombre et en surface augmentent brusquement. Cela traduit l'apparition de cristaux de taille importante. Le signal est

perdu dans l'essai 5 (hydrate sur la fenêtre de la sonde) et s'avère complexe dans les essais 6 et 13.

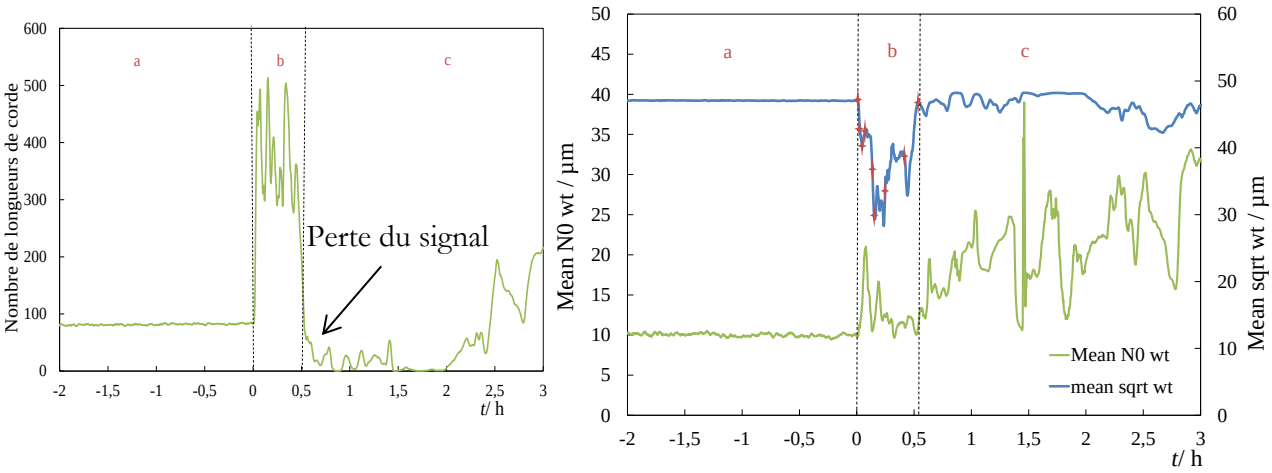


Figure V.26 Essai 5 : Nombre total de longueurs de corde détectées et longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps

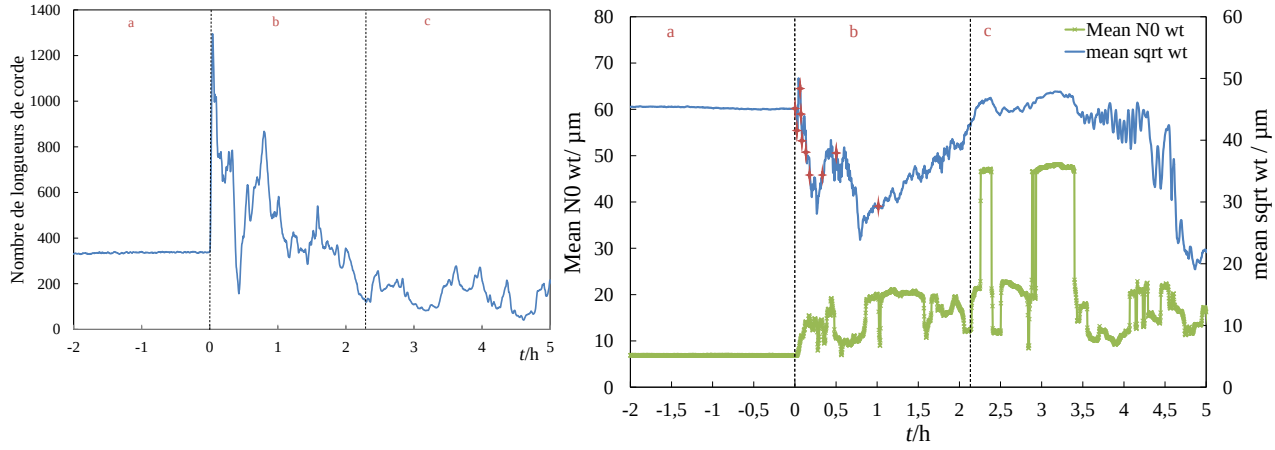


Figure V.27 Essai 6 : Nombre total de longueurs de corde détectées et longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps

Quel que soit l'essai, le signal de la sonde FBRM possède une allure similaire. La fraction massique en CP, le taux en Tween80® et la vitesse d'agitation (allant de 400 à 600 tr.min^{-1}) n'ont pas eu de véritable influence sur l'allure générale du signal après cristallisation. La durée de la zone b. est cependant plus longue dans les essais 12 et 13. Il est difficile toutefois de réellement distinguer une influence d'un paramètre (vitesse d'agitation ou taux en Tween80®). Dans l'essai 13, l'ajout de CP dans le milieu de cristallisation passe inaperçu au niveau du signal. En effet, l'augmentation des ondulations du signal (Figure V.28) ne peut être totalement attribuée à l'ajout du CP car les phénomènes d'agglomération et d'attrition sont tellement importants que le signal est difficilement interprétable (voir paragraphe V.4.2.3). Enfin, ce type de signal FBRM a été rencontré dans les travaux de Greaves *et al.* (2008a) dans le cas d'une cristallisation puissante de

THF et d'une cristallisation de glace en émulsion eau dans l'huile. L'analyse proposée dans le paragraphe V.4.1.4 est reprise ici pour interpréter les CLDs.

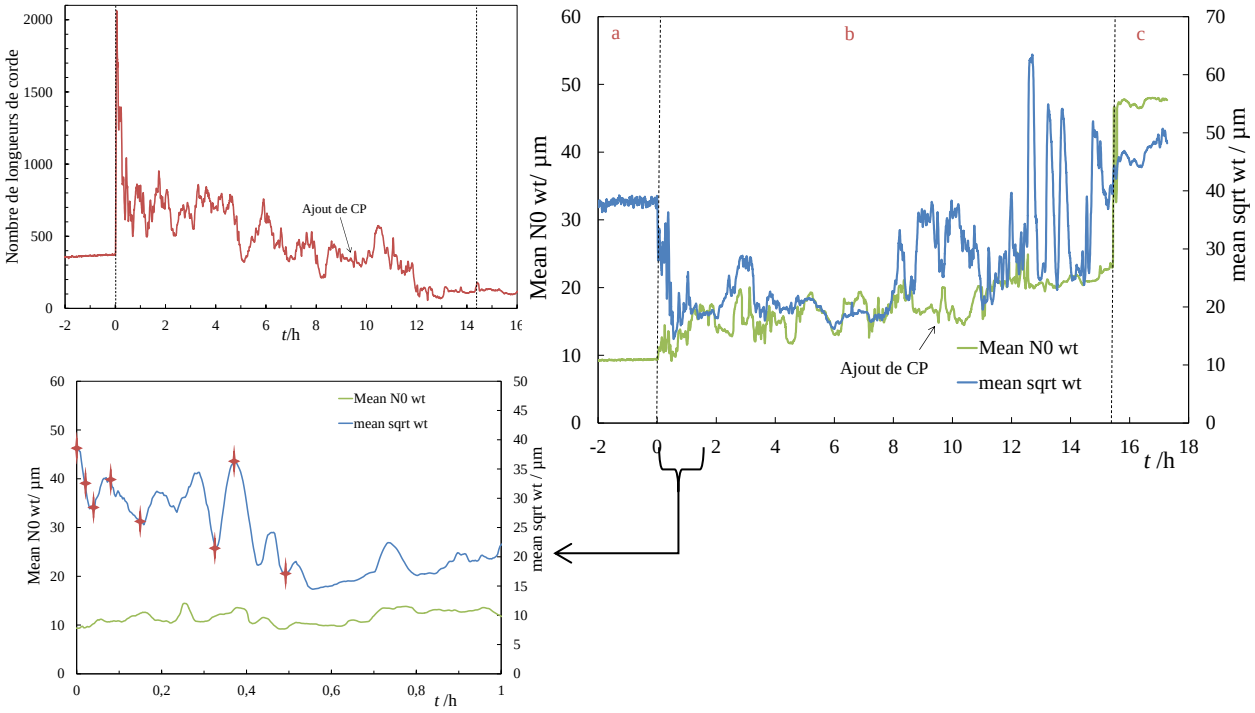


Figure V.28 Essai 13 : Nombre total de longueurs de corde détectées et longueurs de corde moyennes pondérées en nombre et en surface au cours du temps

V.4.2.3. CLDs sur quelques minutes de cristallisation

De la même façon que dans le paragraphe V.4.1.3, les CLDs des différents essais sont tracées à différents temps de cristallisation (symbolisés par des étoiles sur la Figure V.26, la Figure V.27 et la Figure V.28). L'analyse des CLDs (apparition de la croissance des hydrates, disparition de l'émulsion, agglomération et attrition) est identique au paragraphe V.4.1.3. La conversion de l'émulsion est toutefois plus rapide et les phénomènes d'agglomération sont visibles en l'espace de quelques minutes de cristallisation quelle que soit la vitesse d'agitation.

Dans l'essai 5 (Figure V.29), l'émulsion est rapidement consommée et des pics « hydrates », c'est-à-dire des gouttes de CP converties en hydrates, et/ou des agglomérats se distinguent dès les premières minutes de cristallisation. L'agglomération apparaît visiblement rapidement et l'attrition fait suite à l'agglomération (signaux 8 min et suivants). Le signal est ensuite perdu après 30 minutes de cristallisation : le signal ne bouge plus jusqu'à deux heures de cristallisation.

Dans l'essai 6 (Figure V.30), l'émulsion est rapidement consommée et des pics « hydrates » et visiblement des agglomérats se distinguent dès le début de cristallisation. L'agglomération et l'attrition rythment ensuite le signal à partir de 10 minutes de cristallisation.

Enfin, durant l'essai 13 (Figure V.31), les « pics hydrates » semblent se distinguer nettement durant les 10 premières minutes de cristallisation puis l'agglomération et l'attrition surviennent et de nouveau rythment le signal.

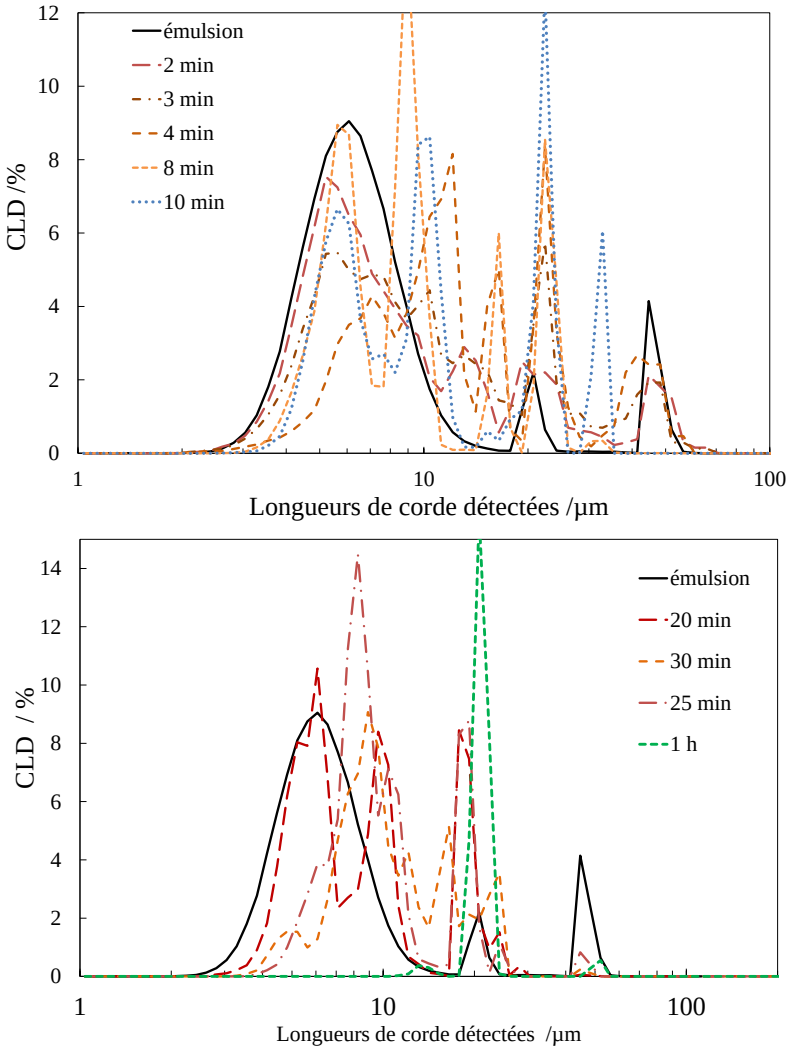
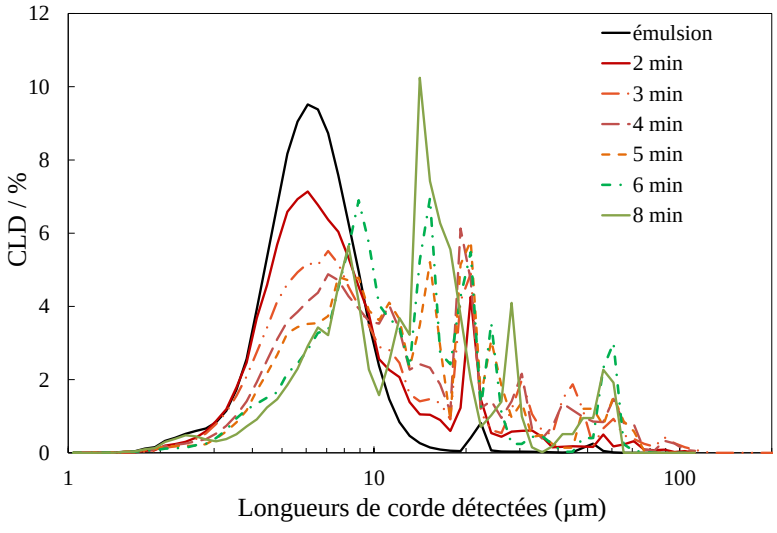


Figure V.29 CLDs de l'essai 5 à différents temps *t* de cristallisation



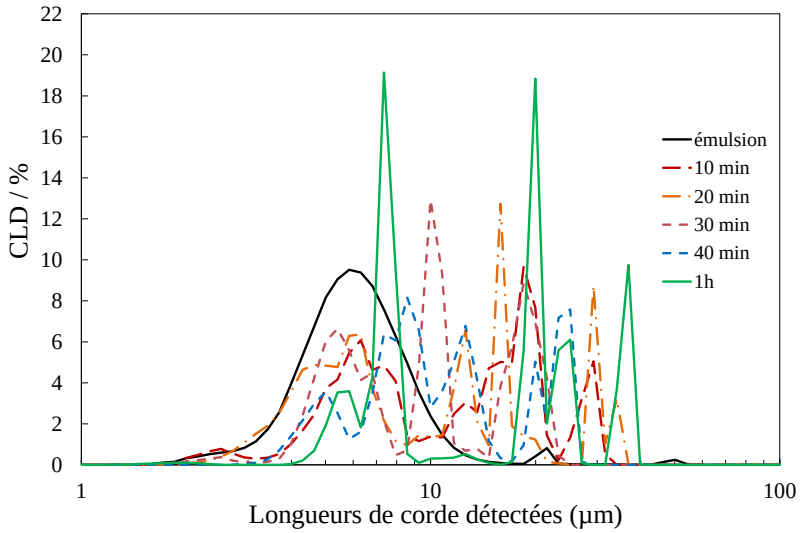


Figure V.30 CLDs de l'essai 6 à différents temps *t* de cristallisation

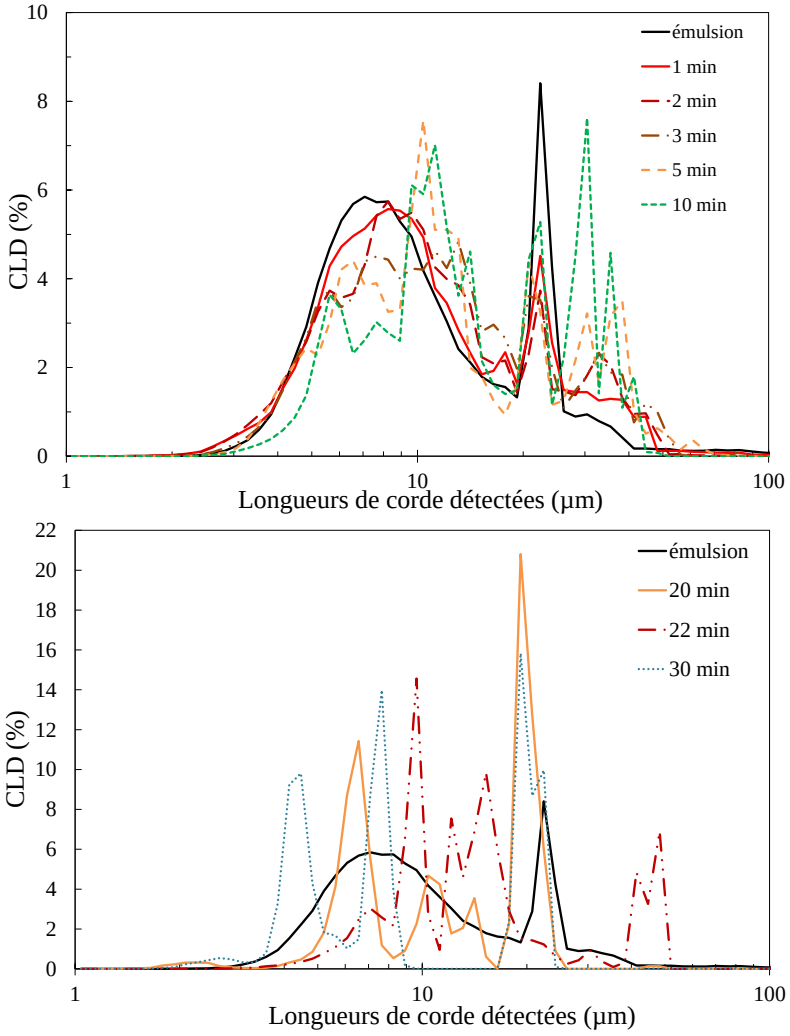


Figure V.31 CLDs de l'essai 13 à différents temps *t* de cristallisation

V.4.2.4. Simulation de CLD

Dans chaque essai étudié, la transformation mathématique de la CLD expérimentale en PSD simulée a été effectuée pour accéder à la distribution en tailles de gouttelettes de CP (voir § V.2.2). La PSD simulée est ensuite transformée mathématiquement en CLD simulée (voir § V.2.1). Les CLDs expérimentales et simulées des essais 5, 6 et 13 sont présentées à gauche (Figure V.32, Figure V.33 et Figure V.34). Les PSD correspondants aux CLDs simulées sont illustrées à droite des figures. Les CLDs et PSD des autres essais sont présentées en annexe VI.8.

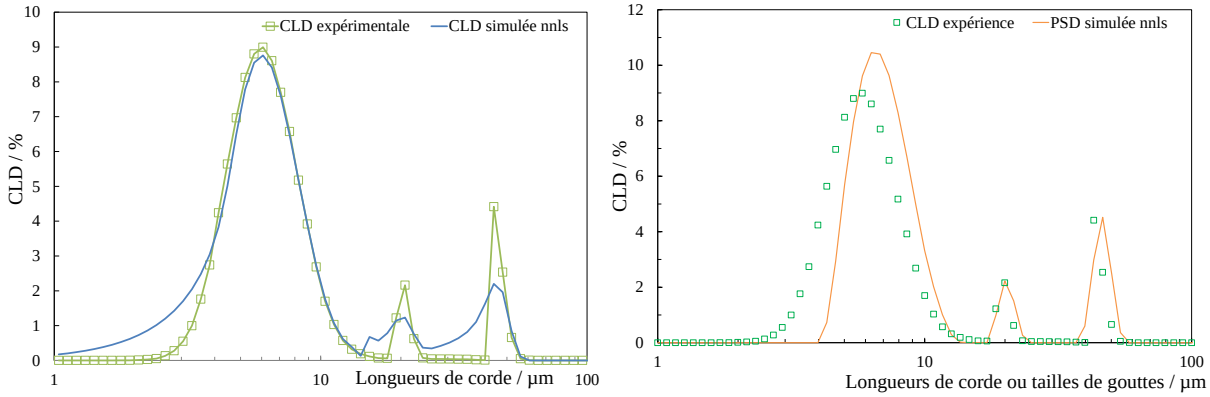


Figure V.32 Essai 5 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD

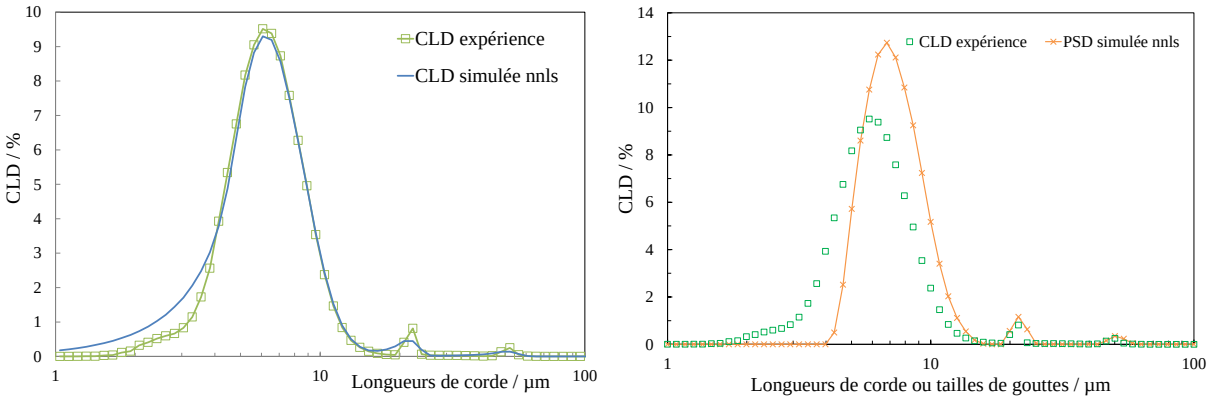


Figure V.33 Essai 6 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD

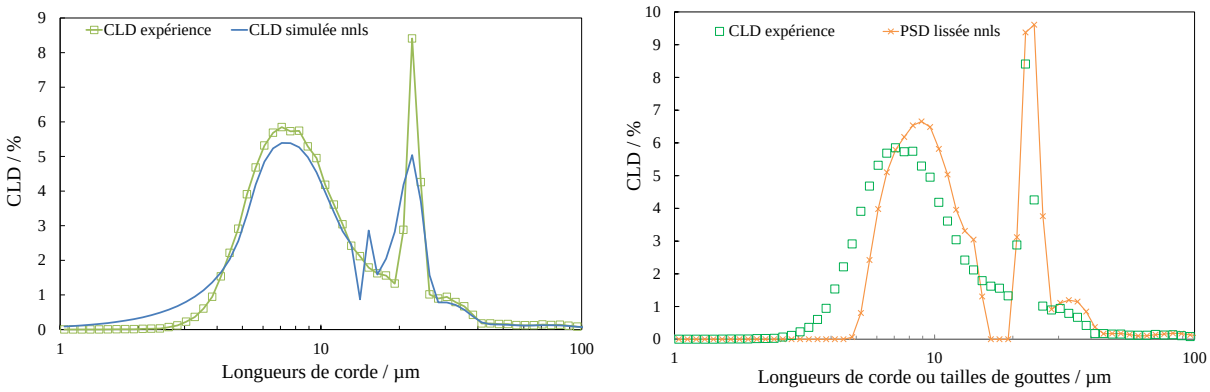


Figure V.34 Essai 13 : Transformation de la CLD expérimentale de l'émulsion en PSD

Les CLDs simulées reproduisent correctement les CLDs expérimentales des émulsions. Dans l'essai 13, quelques instabilités, bien que réduites par le lissage, apparaissent sur la Figure V.34.

Reproduisant le schéma de cristallisation présenté sur la Figure V.19, les CLDs simulées des essais 5, 6 et 13 pour 10 % à 100 % de conversion des gouttes de CP de l'émulsion ont été calculées et sont tracées sur la Figure V.35 et la Figure V.36 (se reporter au paragraphe V.4.1.4). Sur ces figures, la disparition de l'émulsion au profit de l'hydrate est nettement visible au fur et à mesure que les gouttes de CP sont transformées en hydrate. Dans les CLDs simulées, la taille des gouttes non cristallisées après la nucléation ne se modifie plus.

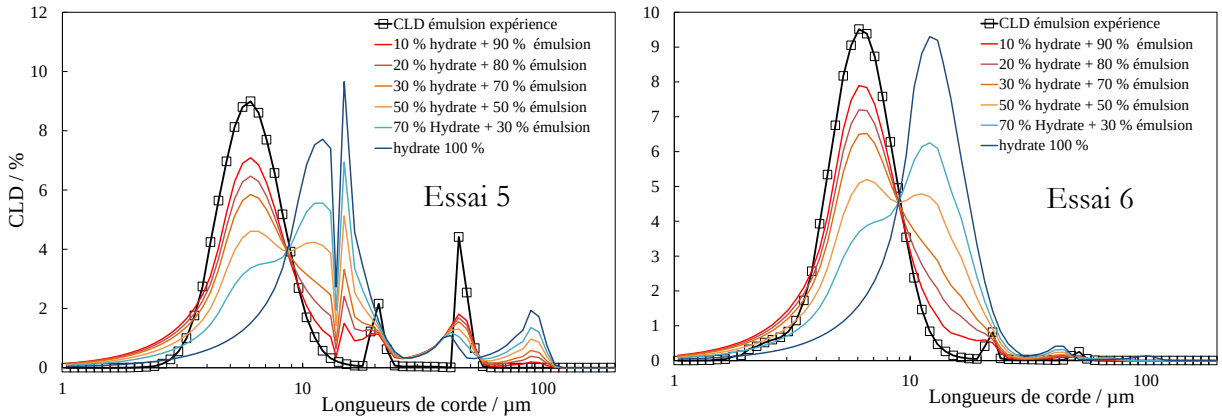


Figure V.35 Essais 5 et 6 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à X %

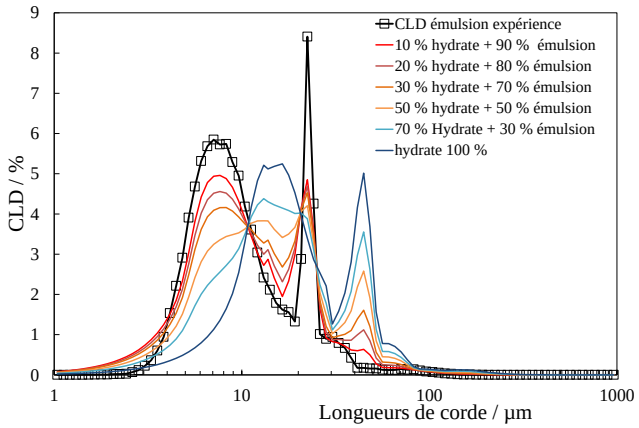


Figure V.36 Essais 13 : CLD de l'émulsion et CLDs simulées d'un mélange de gouttes et d'hydrates à X %

V.4.2.5. Comparaison des CLDs expérimentales et simulées

Les CLDs expérimentales sont comparées aux CLDs simulées lorsque l'agglomération est encore peu présente dans le système. Dans ces essais, la cristallisation est puissante dès les premières minutes et l'agglomération apparaît en l'espace de quelques minutes. Chaque essai présente une agglomération nette après 10 minutes de cristallisation et les CLDs simulées ne

peuvent être alors comparées aux CLDs expérimentales. Les CLDs simulées sont comparées aux CLDs expérimentales lorsque le temps de cristallisation est inférieur à 10 min. Ne connaissant pas le taux de conversion (pas de mesure en lithium), les CLD expérimentales sont encadrées par les CLDs simulées qui s'en rapprochent.

La Figure V.37 présente les CLDs expérimentales et simulées de l'essai 5. De nombreuses correspondances se distinguent entre les CLDs simulées et expérimentales. La disparition de l'émulsion au profit de l'hydrate est nettement visible sur la Figure V.37. Théoriquement, d'après les CLDs simulées, une conversion de l'émulsion à hauteur de 100 % s'approche dès 4 min de cristallisation. D'après la courbe de cristallisation de l'essai 5 (Figure IV.11), la cristallisation n'est pas teminée en l'espace de quelques minutes et du gaz est toujours consommé pour former des hydrates. La CLD expérimentale comporte donc des agglomérats et il est donc difficile de faire la part dans le signal entre les cristaux agglomérés, les gouttes converties et les gouttes d'émulsion encore présentes. L'attrition et l'agglomération sont donc ici présentes. Les pics à 20 µm et 50 µm correspondent à des hydrates convertis mais peuvent être aussi des agglomérats sur les signaux à 2, 3 et 4 min. Ce sont les premiers à disparaître à l'apparition de l'attrition.

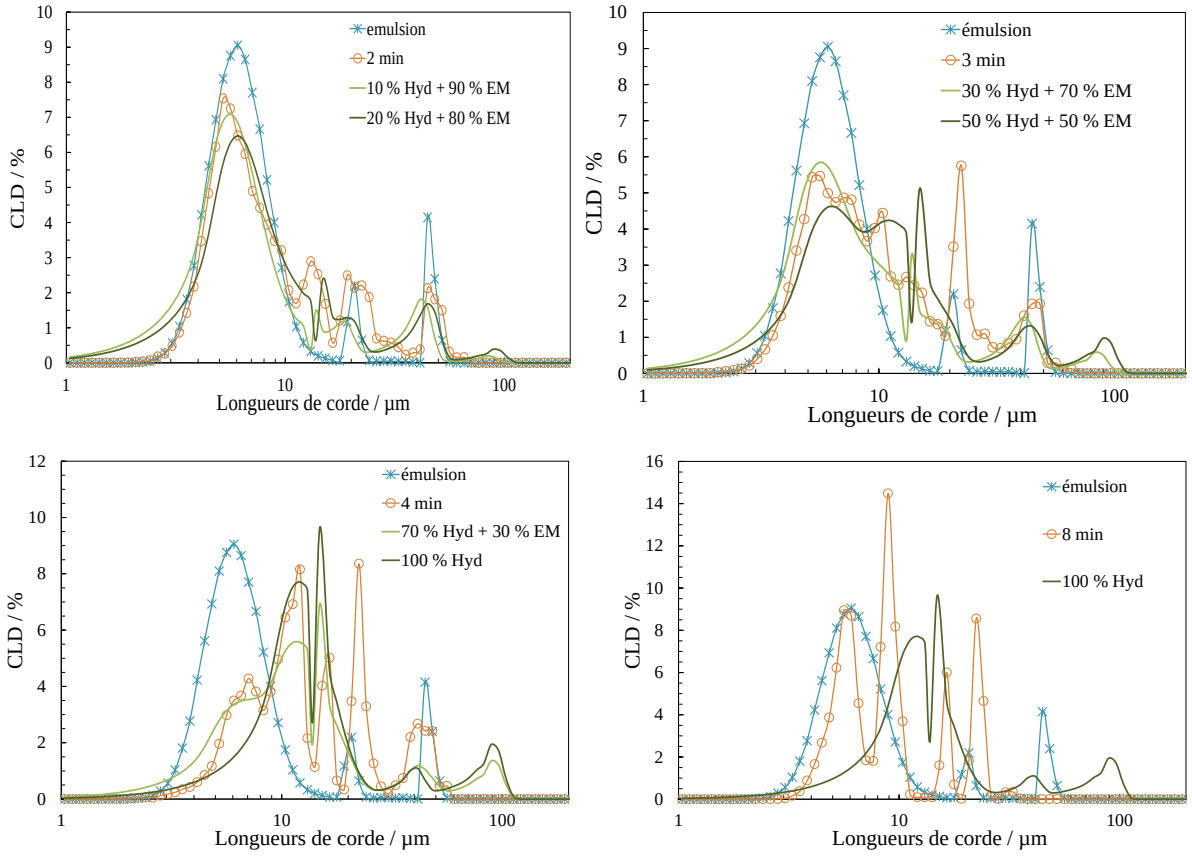


Figure V.37 Essai 5 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales

Les CLDs simulées et expérimentales de l'essai 6 sont présentées sur la Figure V.38. Les CLDs simulées et expérimentales coïncident sur de nombreux pics. L'épaulement dû à la formation des gouttes converties hydrates est bien distinct. A partir de 4 min, de nombreux

agglomérats biaisent l'interprétation mais la CLD simulée coïncide sur de nombreux points avec la CLD expérimentale. Puis, l'attrition des particules et l'agglomération deviennent conséquents.

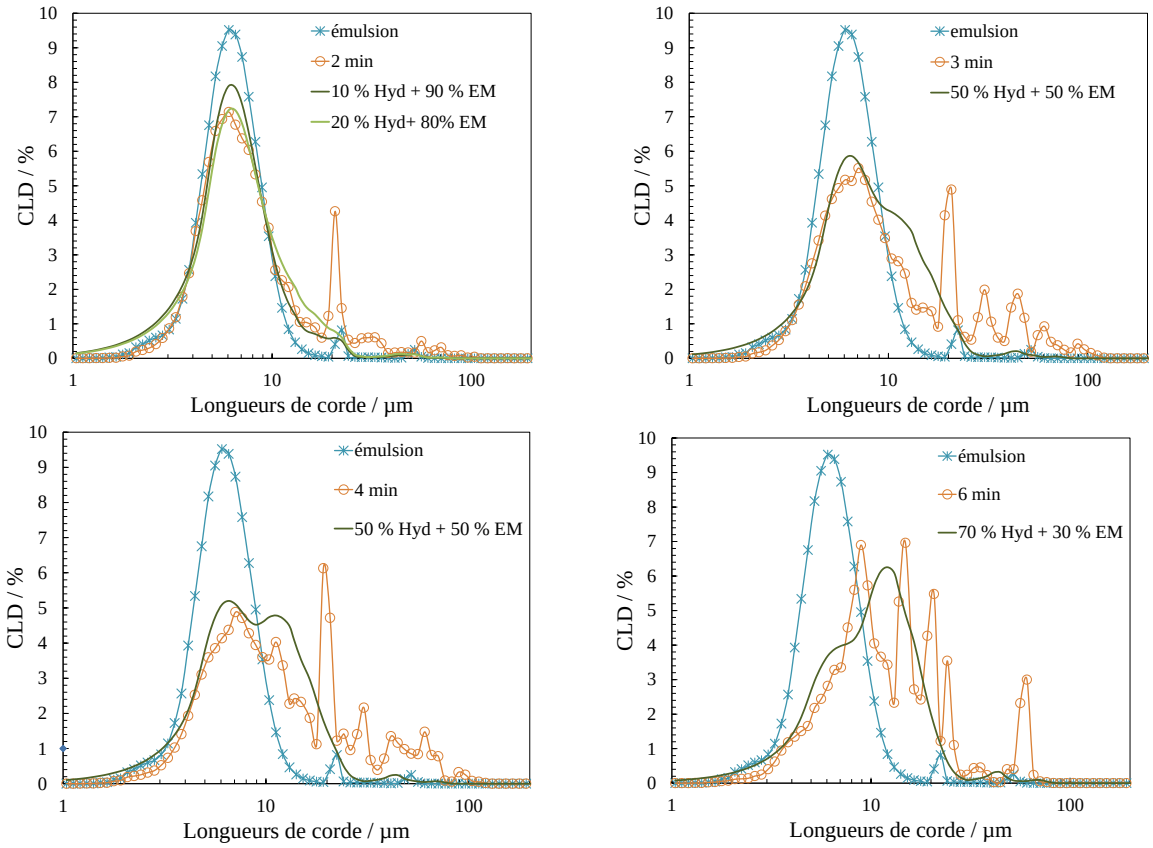
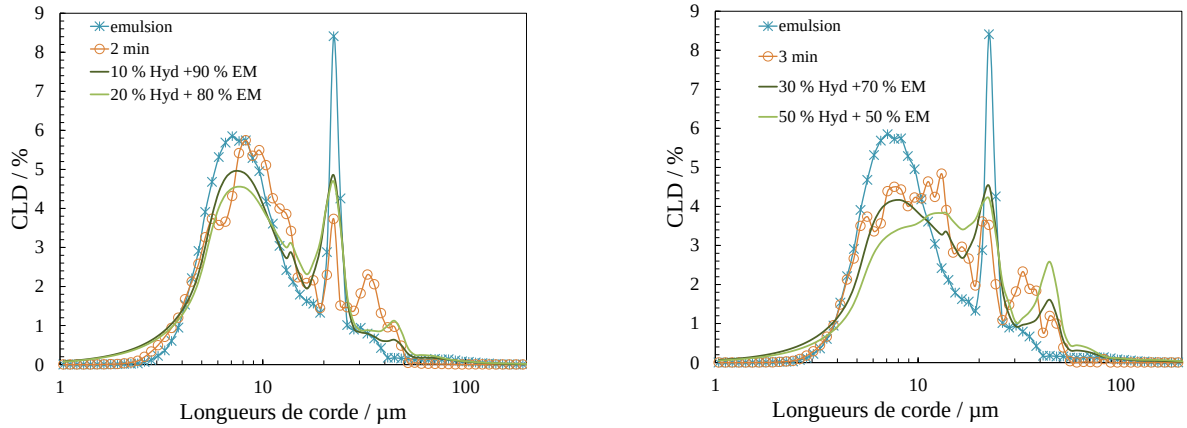


Figure V.38 Essai 6 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales

Enfin, la Figure V.39 présente les CLDs simulées et expérimentales de l'essai 13. Les CLDs simulées et expérimentales correspondent en deux nombreux pics. Par contre, l'intensité des pics ne se retrouve pas. Après 5 min de cristallisation, de nombreux pics (d'agglomération, d'attrition, d'hydrates…) se distinguent et le signal devient difficilement interprétable.



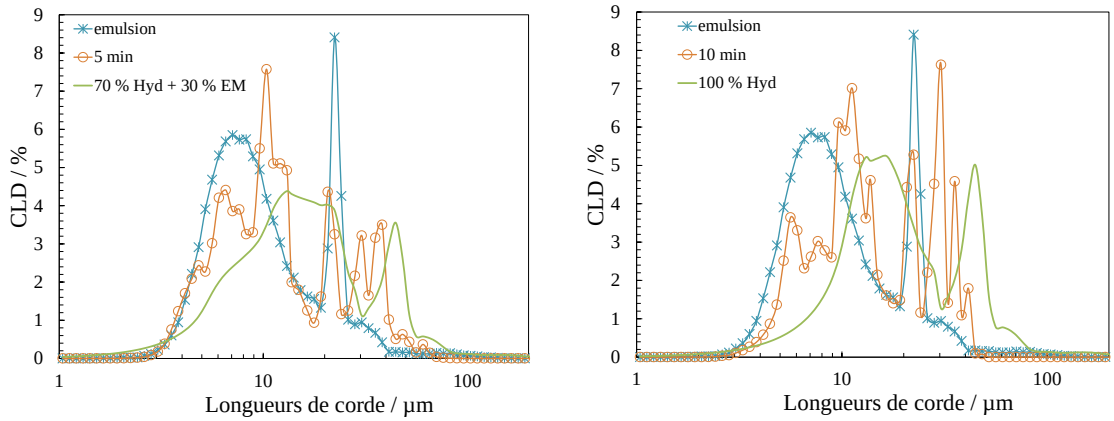


Figure V.39 Essai 13 : Comparaison entre les CLDs simulées et expérimentales

Pour les essais non exposés ici, les CLDs simulées de l'essai 4 (présenté en annexe VI.8) se rapprochent remarquablement bien des CLDs expérimentales en début de cristallisation. Les CLDs de l'essai 12 ont un comportement identique à celles de l'essai 13.

L'hypothèse d'une nucléation non instantanée de l'émulsion accompagnée d'une cristallisation par cœur rétrécissant de ses gouttes semble être plausible. L'agglomération survient en l'espace de quelques minutes et perturbe l'analyse du signal quel que soit le taux en CP et la vitesse d'agitation. Les CLDs simulées de la cristallisation sont d'autant plus proches des CLDs expérimentales quand l'émulsion est moins polydispersée. La sonde FBRM détecte parfaitement bien la puissance de la cristallisation.

V.5. Conclusion

La sonde FBRM permet de caractériser de façon qualitative et quantitative un système en cristallisation et en coalescence.

- L'étude en émulsion a mis en exergue qu'il était important d'analyser le signal de l'émulsion pour mettre en évidence les phénomènes de séparation. La représentabilité du milieu étudié dépend de l'homogénéité de la suspension analysée.
- La sonde FBRM détecte parfaitement la nucléation, l'agglomération et l'attrition des particules. Elle met en évidence la puissance de la cristallisation. Il est par contre plus difficile de distinguer distinctement dans le signal les pics hydrates, qui correspondent à des gouttes d'émulsion converties, et les agglomérats. C'est pourquoi l'utilisation simultanée d'une sonde PVM est recommandée (Greaves *et al.*, 2008a). Il est par ailleurs difficile de relier le taux de conversion du CP à la CLD expérimentale mais dans quelques essais, de bons accords ont été trouvés.

Conclusion et perspectives

L'objet de cette thèse était d'étudier le captage du CO_2 par cristallisation d'hydrates mixtes de CP + gaz. Dans une première partie, les conditions d'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 ont été étudiées. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- la sélectivité de captage en CO_2 de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est nettement plus importante que celle de l'hydrate mixte de CO_2 + N_2,
- la pression à l'équilibre de l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est réduite de 95 à 97 % par rapport à celle de l'hydrate mixte de CO_2 + N_2,
- le volume de gaz stocké dans l'hydrate, nommé GSC, approche 40 m^3 gaz/m^3 hydrate, ce qui est relativement faible. Cela représente une perte de volume de gaz stocké de 77 % par rapport à l'hydrate mixte de CO_2 + N_2.

Le faible volume de gaz capté est lié au fait que :

- le cyclopentane est un additif très stabilisant qui nécessite très peu de gaz pour rendre l'hydrate stable,
- la pression d'équilibre étant faible, le taux de gaz capté chute fortement.

La seconde partie de cette thèse s'est portée sur l'étude de la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2. Cette étude a révélé que :

- dans une émulsion directe CP/eau, la constante de transfert gaz/liquide $\left(k_{Lw}a\right)$ ne dépend par de la fraction massique initiale en CP ni du type d'hydrates formés. Le transfert de matière s'effectue en série par diffusion du gaz au sein de la phase aqueuse continue puis dans les gouttes de CP,
- la cinétique de cristallisation des hydrates de CP + gaz s'avère limitée par le transfert gaz/liquide, ce qui rejoint les conclusions de Herri (1996) et de Skovborg et Rasmussen (1994),
- le cyclopentane n'a aucun effet cinétique sur la cristallisation d'hydrates de CO_2. Il peut servir d'amorceur à la cristallisation d'hydrates de CO_2 mais agit aussi négativement en encombrant l'interface gaz/liquide par formation d'hydrates de CP.
- la formation compétitive d'hydrates de CP sans gaz et d'hydrates de CP + gaz est observée à basse température (< 280 K). Il est donc néfaste de se placer à basse température pour capter un volume de gaz important.

La dernière partie de cette thèse s'est portée sur l'analyse d'un système en cristallisation et en coalescence par l'intermédiaire d'une sonde FBRM. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- la sonde FBRM permet de visualiser la coalescence de l'émulsion. Elle apparaît à haute vitesse d'agitation (600 tr/min). La coalescence a été réduite en adaptant la concentration du tensioactif dans l'émulsion,
- la sonde FBRM permet de détecter parfaitement la nucléation, l'agglomération et l'attrition des particules d'hydrates,
- la disparition de l'émulsion au profit des hydrates est nettement visible sur l'allure de la CLD du système en cristallisation. Il est cependant difficile de distinguer clairement dans le signal les pics hydrates, qui correspondent à des gouttes d'émulsion converties, et les agglomérats. La cristallisation par cœur rétrécissant des gouttes de CP ne peut être uniquement confirmée par analyse de la CLD.

L'un des objectifs de cette thèse était de trouver un promoteur de cristallisation permettant de réduire la pression d'équilibre des hydrates de gaz. Or, bien que cet objectif soit atteint, l'action stabilisante du promoteur de cristallisation couplée à l'utilisation d'une basse pression a reduit considérablement le volume de gaz capté dans l'hydrate. Le procédé de captage par formation de clathrates hydrates devient alors difficile à mettre en œuvre. En effet, en considérant que la cinétique de cristallisation est limitée par le transfert gaz liquide, le volume de l'installation serait alors conséquent pour capter le dioxyde de carbone contenu dans les fumées.

En perspectives de ces travaux, il est nécessaire d'identifier un promoteur de cristallisation qui non seulement effectuera une formation de clathrates hydrates à basse pression avec une bonne sélectivité de captage, et simultanément stockera un volume de gaz important. Dans ces travaux sur les sels de peralkylammonium (TBAB, TBACl, TBAF) et de bromure de tetra-butylphosphonium (TBPB), Freire Brântuas (2013) a identifié que les semi clathrates de TBPB + CO_2 présentaient un volume de gaz stocké intéressant. Il serait judicieux d'étudier les conditions d'équilibre et le volume de gaz stocké des semi clathrates de TBPB + CO_2 + N_2 à basse pression.

L'étude de la cinétique de cristallisation a été réalisée en réacteur batch : l'échange interfacial gaz/liquide était limité. Travailler dans une colonne à bulles, par exemple, permettrait de travailler dans des conditions hydrodynamiques différentes.

Enfin, étudier les mécanismes de la cristallisation en présence d'une sonde PVM et d'une sonde FBRM permettrait de distinguer les agglomérats des gouttes d'hydrates converties et de valider visuellement l'occurrence d'une cristallisation par cœur rétrécissant. Ajouter un antiagglomérant au système permettrait de ralentir l'agglomération et de distinguer les pics de gouttes converties en hydrate des pics d'agglomérats. Il faudrait alors étudier l'impact de l'antiagglomérant sur la cinétique de la cristallisation.

Bibliographie

Agilent, 2013. URL http://www.home.agilent.com/agilent/

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 & Engineering Data (52), 2153–2158.

Baillon, F., Espitalier, F., Cournil, M., Gruy, F., Cameirao, A., Gaunand, A., Schwartzentruber, J., David, R., 2011. Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation. - Bases physico-chimiques de la cristallisation. Cours ENSMSE

Belandria, V., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., 2011. Gas Hydrate Formation in Carbon Dioxide + Nitrogen + Water System: Compositional Analysis of Equilibrium Phases. Ind. Eng. Chem. Res. (50), 4722–4730.

Bonnefoy, O., 2005. Influence de cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux (PhD Thesis). ENSMSE.

Bouchemoua, A., 2012. Etude du captage du CO_2 par la cristallisation des hydrates de gaz : Application au mélange CO_2-N_2 (PhD Thesis). ENSMSE

Boxall, J.A., Koh, C.A., Sloan, E.D., Sum, A.K., Wu, D.T., 2012. Droplet Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions under Turbulent Flow. Langmuir (28), 104–110.

Brown, C.J., Ni, X., 2010. Evaluation of rate of cyclopentane hydrate formation in an oscillatory baffled column using laser induced fluorescence and energy balance. Chemical Engineering Journal (157), 131–139.

Bruining, W.J., Joosten, G.E.H., Beenackers, A.A.C.M., Hofman, H., 1986. Enhancement of gas-liquid mass transfer by a dispersed second liquid phae. Chemical Engineering Science 41, 1873–1877.

Bruusgaard, H., Beltrán, J.G., Servio, P., 2008. Vapor−Liquid Water−Hydrate Equilibrium Data for the System N_2 + CO_2 + H_2O. J. Chem. Eng. Data (53), 2594–2597.

Cameirao, A., Le Ba, H., Darbouret, M., Herri, J.-M., Peytavy, J.-L., Glénat, P., 2012. Chord length distributions interpretation using a polydispersed population: Modeling and experiments. Journal of Crystal Growth (342), 65–71.

Canselier, J.P., Poux, M., 2004. Procédés d'émulsification - Mécanismes de formation des émulsions. Techniques de l'ingénieur n°J2152, consulté en janvier 2013.

Carroll, J., 2009. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers.

Caude, M., Jardy, A., 1994. Chromatographie en phase liquide - Théorie et méthodes de séparation. Techniques de l'ingénieur.

Chambolle, T., Meaux, F., 2004. Rapport sur les nouvelles technologies de l'énergie.

Chatti, I., Delahaye, A., Fournaison, L., Petitet, J.-P., 2005. Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest. Energy Conversion and Management (46), 1333–1343.

Christiansen, Sloan, E.., 1994. Mechanism and kinetics of hydrate formation. Ann.NY Acd.Sci. (715), p283–305.

Clarke, M.A., Bishnoi, P.R., 2004. Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO_2 gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis. Chemical Engineering Science (59), 2983–2993.

Clarke, M.A., Bishnoi, P.R., 2005. Determination of the intrinsic kinetics of CO_2 gas hydrate formation using in situ particle size analysis. Chemical Engineering Science (60), 695–709.

Corak, D., Barth, T., Høiland, S., Skodvin, T., Larsen, R., Skjetne, T., 2011. Effect of subcooling and amount of hydrate former on formation of cyclopentane hydrates in brine. Desalination (278), 268–274.

Dalmazzone, D., Hamed, N., Dalmazzone, C., 2009. DSC measurements and modeling of the kinetics of methane hydrate formation in water-in-oil emulsion. Chemical Engineering Science (64), 2020–2026.

Davidson, D.W., 1971. The Motion of Guest Molecules in Clathrate Hydrates. Canadian Journal of Chemistry (49), 1224–1242.

Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S., Chatti, I., Petitet, J.P., Dalmazzone, D., Fürst, W., 2006. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO2 hydrates applied to secondary refrigeration. Industrial & engineering chemistry research (45), 391–397.

Devarakonda, S., Groysman, A., Myerson, A.S., 1999. THF–water hydrate crystallization: an experimental investigation. Journal of Crystal Growth (204), 525–538.

Diamond, L.W., 1994. Salinity of multi-volatile fluid inclusions determined from clathrate hydrate stability. Geochimica et Cosmochimica Acta 58 58, 19–41.

Diamond, L.W., Akinfiev, 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.

Dionex, 2013. URL http://www.dionex.com/en-us/

Douzet, J., 2011. Conception, construction, experimentation et modelisation d'un banc d'essais grandeur nature de climatisation utilisant un fluide frigoporteur diphasique a base d'hydrates de TBAB (PhD Thesis).ENSMSE

Du, J., Liang, D., Li, dongliang, Li, X., 2010. Experimental Determination of the Equilibrium Conditions of Binary Gas Hydrates of Cyclopentane plus Oxygen, Cyclopentane plus Nitrogen, and Cyclopentane plus Hydrogen. Industrial and Engineering chemistry research(49), 11797–11800.

Duc, N.H., Chauvy, F., Herri, J.-M., 2007. CO_2 capture by hydrate crystallization - A potential solution for gas emission of steelmaking industry. Energy Conversion and Management (48), 1313–1322.

Dumont, E., Delmas, H., 2003. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification (42), 419–438.

Dyadin, Y.A., Udachin, K.A., 1984. Clathrate formation in water-peralkylonium salts systems. Journal of Inclusion Phenomena (2), 61–72.

Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., 1987. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. Chemical Engineering Science (42), 2659–2666.

Englezos, P., Lee, J.D., 2005. Gas hydrates: A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies. Korean Journal of Chemical Engineering (22), 671–681.

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. The Journal of Chemical Thermodynamics (46), 62–71.

Fan, S.-S., Guo, T.-M., 1999. Hydrate formation of CO2 rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions. Journal of Chemical & Engineering Data (44), 829–832.

Fan, S.S., Liang, D., Guo, K., 2001. Hydrate Equilibrium Conditions for Cyclopentane and a Quaternary Cyclopentane-Rich Mixture. Journal of chemical engineering Data(46),p 930–932.

Fidel-Dufour, A., 2004. Influence d'additifs anti-agglomérants sur l'agrégation et les propriétés de transport des hydrates de méthane cristallisant dans des émulsions eau/dodécane (PhD Thesis). ENSMSE

Freire Brântuas, P., 2013. Captage du dioxyde de carbone par des semiclathrates hydrates : modélisation, expérimentation et dimensionnement d'une unité pilote (PhD Thesis). ENSMSE

Gong, J., Shi, B., Zhao, J., 2010. Natural gas hydrate shell model in gas-slurry pipeline flow. Journal of Natural Gas Chemistry (19), 261–266.

Greaves, D., Boxall, J., Mulligan, J., Montesi, A., Creek, J., Dendy Sloan, E., Koh, C.A., 2008a. Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique. Chemical Engineering Science (63), 5410–5419.

Greaves, D., Boxall, J., Mulligan, J., Sloan, E.D., Koh, C.A., 2008b. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions. Chemical Engineering Science (63), 4570–4579.

Hamed, N., 2006. Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression. ENSMP.

Hammerschmidt, E.G., 1934. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. Industrial & Engineering Chemistry (26), 851–855.

Heath, A.R., Fawell, P.D., Bahri, P.A., Swift, J.D., 2002. Estimating Average Particle Size by Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM). Particle & Particle Systems Characterization (19), 84–95.

Herri, J.-M. , Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Brantuas, P., Galfré, A., Douzet, J., Ouabbas, Y., Cameirao, A., 2013. Enhanced selectivity of the separation of CO_2 from N_2 during crystallisation of semi clathrates from quaternary ammonium solutions, Oil and Gas

Herri, J.-M., 1996. Etude de la formation de l'hydrate du méthane par turbidimétrie in situ (PhD Thesis). France. ENSPM et Université Pierre et Marie Curie.

Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A., 2011. Gas hydrate equilibria for CO2-N2 and CO2-CH4 gas mixtures--Experimental studies and thermodynamic modelling. Fluid Phase Equilibria (301), 171–190.

Herri, J.-M., Kwaterski, M., 2012. Derivation of a Langmuir type of model to describe the intrinsic growth rate of gas hydrates during crystallisation from gas mixtures. Chemical Engineering Science (81), 28–37.

Herri, J.M., Pic, J.S., Gruy, F., Cournil, M., 1999. Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing. AIChE Journal (45), 590–602.

Herslund, P.J., Thomsen, K., Abildskov, J., Solms, N.V., Galfré, A., Brântuas, P., Kwaterski, M., Herri, J.M., 2013. Thermodynamic promotion of carbon dioxide-clathrate hydrate formation by tetrahydrofuran, cyclopentane and their mixtures. International Journal of Greenhouse Gas Control (17), 397-410

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.

IPCC Working Group I, 2013. URL http://www.climatechange2013.org/

Jeffrey, G.A., 1984. Hydrate inclusion compounds. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry (1), 211–222.

Jeffrey, G.A., Mak, T.C.W., 1965. Hexamethylenetetramine Hexahydrate: A New Type of Clathrate Hydrate. Science (149), 178–179.

Jeffrey, G.A., McMullan, R.K., 1967. The Clathrate Hydrates, in: Cotton, F.A. (Ed.), Progress in Inorganic Chemistry., pp. 43–108. John Wiley & Sons, Inc.

Kang, S.-P., Lee, H., 2000. Recovery of CO_2 from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements. Environ. Sci. Technol.(34), 4397–4400.

Kang, S.P., Lee, H., Lee, C.S., Sung, W.M., 2001. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO2, N2 and tetrahydrofuran. Fluid Phase Equilibria (185), 101–109.

Karanjkar, P.U., Lee, J.W., Morris, J.F., 2012a. Calorimetric investigation of cyclopentane hydrate formation in an emulsion. Chemical Engineering Science (68), 481–491.

Karanjkar, P.U., Lee, J.W., Morris, J.F., 2012b. Surfactant Effects on Hydrate Crystallization at the Water–Oil Interface: Hollow-Conical Crystals. Crystal Growth & Design (12), 3817–3824.

Kashchiev, D., Firoozabadi, A., 2002a. Driving force for crystallization of gas hydrates. Journal of Crystal Growth (241), 220–230.

Kashchiev, D., Firoozabadi, A., 2002b. Nucleation of gas hydrates. Journal of Crystal Growth (243), 476–489.

Kashchiev, D., Firoozabadi, A., 2003. Induction time in crystallization of gas hydrates. Journal of Crystal Growth (250), 499–515.

Kashchiev, D., Kaneko, N., Sato, K., 1998. Kinetics of Crystallization in Polydisperse Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science (208), 167–177.

Koenhen, D.., Smolders, C.A., 1975. The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. Journal of applied polymer science (19) 1163–1179.

Kumar, R., 2009. Separation of carbon dioxide from flue gas ("precombustion capture") via hydrate crystallization (PhD Thesis). Uinversity of British columbia.

Langston, P., Burbidge, A., Jones, T., Simmons, M.J., 2001. Particle and droplet size analysis from chord measurements using Bayes' theorem. Powder Technology (116), 33–42.

Langston, P.A., 2002. Comparison of least-squares method and Bayes' theorem for deconvolution of mixture composition. Chemical Engineering Science (57), 2371–2379.

Larpent, C., 1995. Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur.

Le Ba, H., 2009. Formation et agglomération de particules d'hydrate de gaz dans une émulsion eau dans huile : Etude expérimentale et modélisation (PhD Thesis).ENSMSE

Leba, H., Cameirao, A., Herri, J.-M., Darbouret, M., Peytavy, J.-L., Glénat, P., 2010. Chord length distributions measurements during crystallization and agglomeration of gas hydrate in a water-in-oil emulsion: Simulation and experimentation. Chemical Engineering Science (65), 1185–1200.

Lecomte, F., Broutin, P., Lebas, E., 2009. Le captage du CO_2: Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Editions TECHNIP.

Lewis, W.K., Whitman, W.G., 1924. Principles of Gas Absorption. Ind. Eng. Chem. (16), 1215–1220.

Li, M., Wilkinson, D., 2005. Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 1: Theoretical analysis. Chemical Engineering Science (60), 3251–3265.

Li, M., Wilkinson, D., Patchigolla, K., 2005. Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 2: Experimental validation. Chemical Engineering Science (60), 4992–5003.

Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, X., Wang, Y., 2010. Clathrate Hydrate Capture of CO_2 from Simulated Flue Gas with Cyclopentane/Water Emulsion. Chinese Journal of Chemical Engineering (18), 202–206.

Li, X.-S., Xu, C.-G., Chen, Z.-Y., Cai, J., 2012. Synergic effect of cyclopentane and tetra-n-butyl ammonium bromide on hydrate-based carbon dioxide separation from fuel gas mixture by measurements of gas uptake and X-ray diffraction patterns. International Journal of Hydrogen Energy (37), 720–727.

Li, X.-S., Xu, C.-G., Chen, Z.-Y., Wu, H.-J., 2011. Hydrate-based pre-combustion carbon dioxide capture process in the system with tetra-n-butyl ammonium bromide solution in the presence of cyclopentane. Energy (36), 1394–1403.

Linek, V., Beneš, P., 1976. A study of the mechanism of gas absorption into oil-water emulsions. Chemical Engineering Science (31), 1037–1046.

Linga, P., 2009. Separation of carbon dioxide from flue gas (post-combustion capture) via gas hydrate crystallization (PhD Thesis). University of British Columbia, Vancouver.

Linga, P., Kumar, R., Englezos, P., 2007a. Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures. Chemical engineering science (62), 4268–4276.

Linga, P., Kumar, R., Englezos, P., 2007b. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. Journal of hazardous materials (149), 625–629.

Linga, P., Kumar, R., Lee, J.D., Ripmeester, J., Englezos, P., 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.

Liu, W., Clark, N.N., Karamavruç, A.I., 1998. Relationship between bubble size distributions and chord-length distribution in heterogeneously bubbling systems. Chemical Engineering Science (53), 1267–1276.

Lo, C., Zhang, J., Somasundaran, P., Lee, J.W., 2010. Raman Spectroscopic Studies of Surfactant Effect on the Water Structure around Hydrate Guest Molecules. J. Phys. Chem. Lett. (1), 2676–2679.

Lv, Q.-N., Li, X.-S., Xu, C.-G., Chen, Z.-Y., 2012. Experimental Investigation of the Formation of Cyclopentane-Methane Hydrate in a Novel and Large-Size Bubble Column Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. (51), 5967–5975.

Mayoufi, N., 2010. Caractérisation de coulis d'hydrates contenant du CO2 appliqués à des systèmes frigorifiques. ENSTA, Paris.

McMullan, R.K., Jeffrey, G.A., 1965. Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate. The Journal of Chemical Physics (42), 2725–2732.

Mersmann, A., 2001. Crystallization Technology Handbook. CRC Press.

Mettler Toledo, 2013.. http://fr.mt.com/fr.

Mohammadi, A.H., Richon, D., 2009. Phase equilibria of clathrate hydrates of methyl cyclopentane, methyl cyclohexane, cyclopentane or cyclohexane+carbon dioxide. Chemical Engineering Science (64), 5319–5322.

Mohammadi, A.H., Richon, D., 2011. Phase equilibria of binary clathrate hydrates of nitrogen+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane and ethane+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane. Chemical Engineering Science (66), 4936–4940.

Mohr, P.J., Taylor, B.N., Newell, D.B., 2012. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010. J. Phys. Chem. Ref. Data (41).

Nakajima, M., Ohmura, R., Yasuhiko H. Mori, 2008. Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47 (22), pp 8933–8939

Natarajan, V., Bishnoi, P.R., Kalogerakis, N., 1994. Induction phenomena in gas hydrate nucleation. Chemical engineering science (49), 2075–2087.

O'Connell, J.P., Haile, J.M., 2005. Thermodynamics: Fundamentals for Applications. Cambridge University Press.

Ohgaki, K., Takano, K., Sangawa, H., Matsubara, T., Nakano, S., 1996. Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates—Phase Equilibria for CO_2-CH_4 Mixed Hydrate System— Journal of Chemical Engineering of Japan (29), 478–483.

Olsen, M.B., Majumdar, A., Bishnoi, P.R., 1999. Experimental Studies on Hydrate Equilibrium-Carbon Dioxide and its Systems. International journal of the Society of Materials Engineering for Resources (7), 17–23.

Park, J., Seo, Y.-T., Lee, J., Lee, H., 2006. Spectroscopic analysis of carbon dioxide and nitrogen mixed gas hydrates in silica gel for CO_2 separation. Catalysis Today (115), 279–282.

Perry, R.H., Green, D.W., 2007. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill.

Pic, J.-S., 2000. Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane (PhD Thesis). ENSMSE.

Pic, J.-S., Herri, J.-M., Cournil, M., 2001. Experimental influence of kinetic inhibitors on methane hydrate particle size distribution during batch crystallization in water. The Canadian Journal of Chemical Engineering (79), 374–383.

Plais, C., Billet, A.-M., Julcour-Lebigue, C., Delmas, H., 2005. Etude du transfert gaz-liquide en présence d'une troisième phase finement divisée. SFGP, Toulouse, France.

Plasari, E., 2009. Nucléation et croissance cristalline. Cours ENSIC

Pons, M.-N., Milferstedt, K., Morgenroth, E., 2006. Modeling of chord length distributions. Chemical Engineering Science (61), 3962–3973.

Poux, M., Canselier, J.P., 2004. Procédés d'émulsification-Techniques et appareillage. Techniques de l'Ingénieur.

Ribeiro, J.C.P., Lage, P.L.C., 2008. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. Chemical Engineering Science (63), 2007–2034.

Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Ratcliffe, C.I., Powell, B.M., 1987. A new clathrate hydrate structure. Nature (325), 135–136.

Robins, M.M., 2000. Emulsions-creaming phenomena. Current Opinion in Colloid & Interface Science (5), 265–272.

Ruan, J.., Litt, M.., Krieger, I.., 1988. Pore size distributions of foams from chord distributions of random lines: Mathematical inversion and computer simulation. Journal of Colloid and Interface Science (126), p93–100.

Ruf, A., Worlitschek, J., Mazzotti, M., 2000. Modeling and Experimental Analysis of PSD Measurements through FBRM. Particle & Particle Systems Characterization (17), p167–179.

Sakemoto, R., Sakamoto, H., Shiraiwa, K., Ohmura, R., Uchida, T., 2010. Clathrate Hydrate Crystal Growth at the Seawater/Hydrophobic−Guest−Liquid Interface. Crystal Growth & Design (10), p1296–1300.

Scharlin, P., 1996. Carbon dioxide in water and aqueous electrolyte solutions, Int. Union of Pure and Appl. Chem. Solubility data series. Oxford University Press.

Seo, Y.-T., Kang, S.-P., Lee, H., Lee, C.-S., Sung, W.-M., 2000. Hydrate phase equilibria for gas mixtures containing carbon dioxide: A proof-of-concept to carbon dioxide recovery from multicomponent gas stream. Korean J. Chem. Eng. (17), 659–667.

Seo, Y.-T., Lee, H., 2004. Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates As Revealed by X-ray Diffraction and 13C NMR Spectroscopy. J. Phys. Chem. B (108), 530–534.

Sigma Aldrich, 2012. Product information : Tween 80.

Sigma Aldrich, 2013. Fiche de sécurité: Cyclopentane.

Skovborg, P., Rasmussen, P., 1994. A Mass-Transport Limited Model for the Growth of Methane and Ethane Gas Hydrates. Chem. Eng. Sci. (49), 1131–1143.

Sloan, D.E., Koh, C.A., 2007. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd Revised edition. ed. CRC Press Inc.

Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science (27), 1197–1203.

Söhnel, O., Garside, J., 1992. Precipitation: basic principles and industrial applications. Butterworth-Heinemann.

Solimando, R., 2009. Thermodynamique de la cristallisation. Cours ENSIC

Spencer, D.F., 1997. Methods of selectively separating CO_2 from a multicomponent gaseous. Patent 5700311.

Subramanian, S., Sloan, E.D., 2002. Solubility Effects on Growth and Dissolution of Methane Hydrate Needles. ICGH, Yokohama, pp. 856–861.

Tajima, H., Yamasaki, A., Kiyono, F., 2004. Energy consumption estimation for greenhouse gas separation processes by clathrate hydrate formation. Energy (29), 1713–1729.

Taylor, C.J., Miller, K.T., Koh, C.A., Sloan Jr., E.D., 2007. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface. Chemical Engineering Science (62), 6524–6533.

Thiam, A., 2008a. L'étude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO2 par formation d'hydrates de gaz : Application au mélange CO_2- CH_4 (PhD Thesis). ENSMSE.

Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., Burgass, R.W., Ostergaard, K.K., 1997. Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclopentane and neopentane hydrates. Fluid Phase Equilibria (138), 241–250.

Tranchant, J., 1996. Chromatographie en phase gazeuse. Techniques de l'ingénieur.

Trueba, A.T., Rovetto, L.J., Florusse, L.J., Kroon, M.C., Peters, C.J., 2011. Phase equilibrium measurements of structure II clathrate hydrates of hydrogen with various promoters. Fluid Phase Equilibria (307), 6–10.

Turner, D.J., Miller, K.T., Sloan, E.D., 2009. Direct conversion of water droplets to methane hydrate in crude oil. Chemical Engineering Science (64), 5066–5072.

Uchida, T., 1997. Physical property measurements on CO_2 clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. Waste Managt (17), 343–352.

Udachin, K.A., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 2002. ICGH section 604

Van der Waals, J., Platteeuw, J., 1959. Clathrate Solutions. Adv. Chem. Phys. (2), 1–57.

Van Ede, C.J., Van Houten, R., Beenackers,A., 1995. Enhancement of gas to water mass transfer rates by a dispersed organic phase. Chemical Engineering Science (50), 2911–2922.

Vancleeff, A., Diepen, G., 1960. Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen. Recl. Trav. Chim. J. Roy. Neth. Chem. Soc. (79), 582–586.

Vidal, J., 2003. Thermodynamics : Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry. Editions Technip.

Volmer, M., Weber, A., 1926. Germ-formation in oversaturated figures. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre (119), 277–301.

Von Stackelberg, M., 1949. Feste Gashydrate. Naturwissenschaften (36), 327–333.

Vysniauskas, A., Bishnoi, P.A., 1983. Kinetic study of methane hydrate formation. Chemical engineering data (38 (7)), p1061–1972.

Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. AIChE Journal (1), 264–270.

Zhang, J., Lee, J.W., 2009a. Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Cyclopentane Binary Hydrates. J. Chem. Eng. Data (54(2))659–661.

Zhang, J., Lee, J.W., 2009b. Enhanced Kinetics of CO_2 Hydrate Formation under Static Conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research (48), 5934–5942.

Zhang, J., Lee, J.W., 2009c. Inhibition Effect of Surfactants on CO_2 Enclathration with Cyclopentane in an Unstirred Batch Reactor. Industrial & engineering chemistry research (48), 4703–4709.

Zhang, J., Yedlapalli, P., Lee, J.W., 2009. Thermodynamic analysis of hydrate-based pre-combustion capture of CO_2. Chemical Engineering Science (64), 4732–4736.

Zhang, Y., Debenedetti, P.G., Prud'homm, R.K., Pethica, B.A., 2004. Differential Scanning Calorimetry Studies of Clathrate Hydrate Formation. J. Phys. Chem. B (108), 16717–16722.

VI. Annexes

VI.1. Courbe d'étalonnage du CPG

Le protocole d'étalonnage est expliqué de façon détaillée dans la thèse de Bouchemoua (2012). Le chromatogramme permet d'accéder à l'aire de chaque pic de gaz. Le rapport de la surface des pics de chaque gaz *i* et *j* (S_j/S_k) est ensuite calculé. Le rapport des fractions molaires en gaz y'_j/y'_k est calculé à partir des équations suivantes :

$$\frac{y'_j}{y'_k} = a\frac{S_j}{S_k} \quad \text{et} \quad y'_j + y'_k = 1 \tag{6.1}$$

$$y'_j = \frac{a\,S_j/S_k}{1 + a\,S_j/S_k} \tag{6.2}$$

L'erreur relative sur la composition de la phase gazeuse est de $\Delta y'_j/y'_j = 0,0215$. La courbe d'étalonnage du mélange CO_2/N_2 du CPG est tracée sur la Figure VI.1.

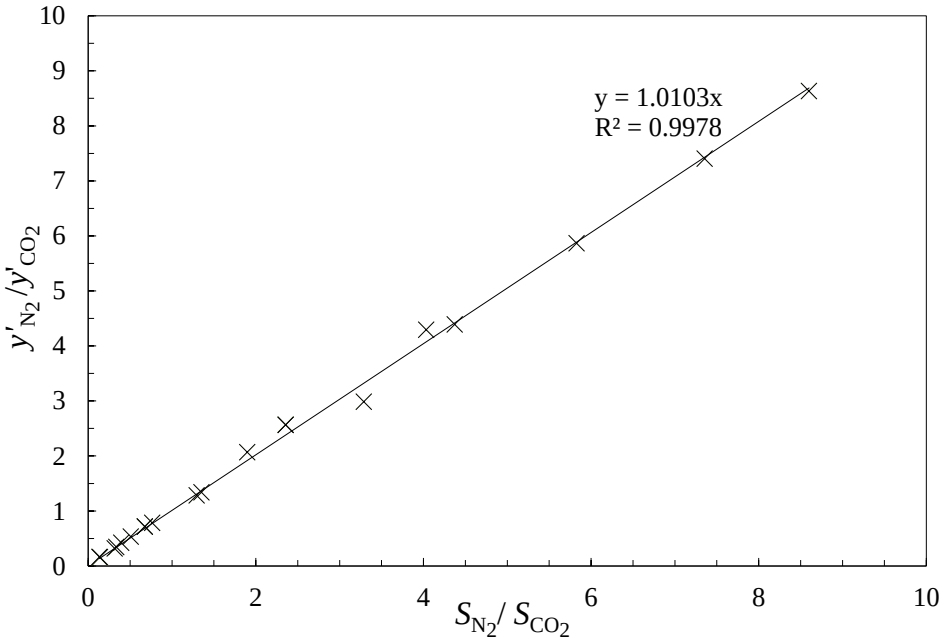


Figure VI.1 Courbe d'étalonnage du mélange CO_2/N_2.
Rapport des fractions molaires en gaz dans la phase gazeuse y'_{N_2}/y'_{CO_2} en fonction du rapport des aires des pics de chaque gaz S_{N_2}/S_{CO_2}. Données expérimentales : (×), Courbe d'étalonnage : (—)

VI.2. Analyse par chromatographie d'échange d'ions (CPI)

En premier lieu, la gamme d'étalonnage de l'appareil de mesure est choisie. Comme les volumes des échantillons des essais expérimentaux sont faibles (entre 1 et 2 cm^3), ceux-ci sont dilués. La gamme d'étalonnage de l'appareil (et donc des échantillons) est entre 1 et 10 $mg.dm^{-3}$ de lithium. Quatre solutions étalons sont préparées pour l'étalonnage. Les concentrations de 1, 3, 5 et 8 $mg.dm^{-3}$ de lithium sont choisies. Le volume prélevé de la solution mère de lithium MERCK (de référence 1702230500) est estimée par la formule suivante :

$$V_{\text{réf}} = \frac{C_{\text{fiole}} V_{\text{fiole}}}{C_{\text{réf}}} \tag{6.3}$$

où $V_{\text{réf}}$, $C_{\text{réf}}$ sont respectivement le volume prélevé et la concentration de la solution étalon tandis que C_{fiole}, V_{fiole} sont respectivement la concentration de la solution diluée et le volume de la fiole jaugée utilisée.

Le volume de la fiole jaugée V_{fiole} (de classe A) est de 100 cm^3. Le volume de solution étalon $V_{réf}$ est prélevé à l'aide d'une pipette électronique de marque RAININ (valeur maximale : 1000 µL). Les volumes prélevés sont de 100, 300, 500 et 800 μdm^3. Les quatre solutions étalons sont injectées dans le CPI (Figure VI.2) et la droite d'étalonnage est alors régressée (Figure VI.3).

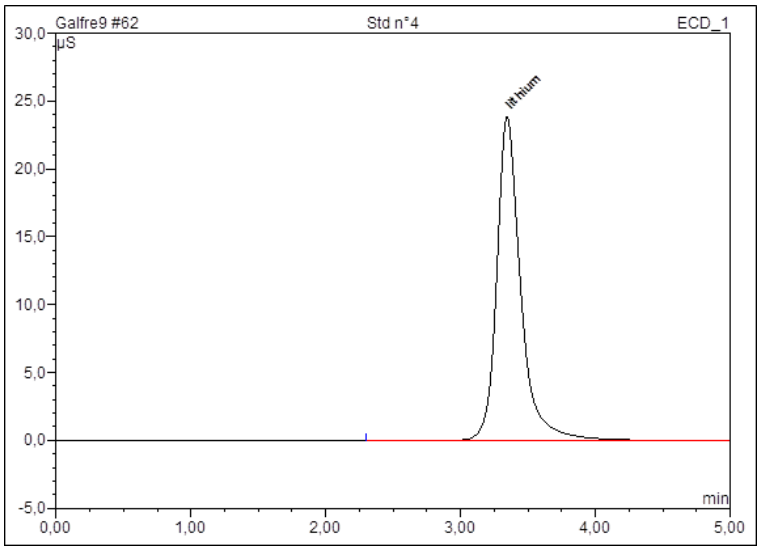


Figure VI.2. Chromatogramme d'une solution étalon (en abscisse : le temps de rétention en min et en ordonnée, la conductivité de l'échantillon en µS)

Chaque pic compris dans l'intervalle de temps égal à T_R = 3.4 min ± 5% (dans l'exemple ci-dessus) est identifié comme du lithium. Le pic est alors intégré afin d'obtenir une surface quantifiée pour tracer la droite d'étalonnage.

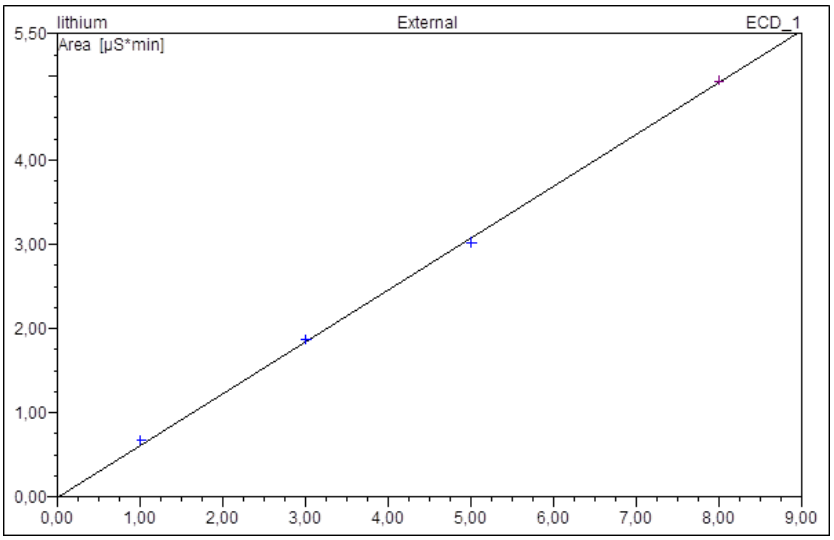


Figure VI.3 Droite d'étalonnage de la concentration en lithium obtenue à partir de la chromatographie à échange d'ions. En ordonnée : Surface du pic en lithium (µS x min), en abscisse concentration en lithium (mg.dm-3)

VI.3. Calcul du volume du réacteur

Le protocole suivant est appliqué :

- De l'azote est introduit dans le réacteur à la pression p_1. Lorsque (p_1, T_1) sont stables, le nombre de moles de gaz N_2 dans la phase gazeuse est calculé par la relation (3.8) mais le volume de gaz (et donc du réacteur) est alors inconnu. Le facteur de compressibilité Z, connaissant (p_1, T_1), est estimé par la relation (3.18) ou (3.20).
- De l'eau est ajoutée dans le réacteur (env. 400g). La pression et la température varient. La pression et la température sont notées après stabilisation de (p_2, T_2).
- De l'eau est de nouveau rajoutée. Cette opération est reconduite 1 fois de façon à ce que l'eau occupe une partie du volume du réacteur. Les masses suivantes d'eau sont ajoutées : 400 g, 800 g et 1200 g d'eau.
- Le nombre de moles d'azote dans le réacteur est égal au nombre de moles de gaz initialement introduits moins le nombre de moles de gaz solubilisé. Ce dernier est calculé par l'équation (3.46).
- Par bilan de matière, le nombre de moles d'azote dans le réacteur est calculé ainsi que le volume du réacteur. L'incertitude sur le volume du réacteur est estimée à partir des données de p, T et des masses d'eau introduites

L'erreur relative commise sur le volume du réacteur est de 1,1 %.

VI.4. Estimations des erreurs de mesure

VI.4.1. Nombre de moles de gaz initial

L'équation (6.4) permet de calculer l'erreur commise sur le nombre de moles initialement introduit dans le réacteur $n_{j,0}^{G}$ ($j = \mathrm{CO_2}$ ou $\mathrm{N_2}$).

$$\frac{\Delta n_{j,0}^{\mathrm{G}}}{n_{j,0}^{\mathrm{G}}} = \frac{\Delta p_0}{p_0} + \frac{\Delta V_{\mathrm{R}}}{V_{\mathrm{R}}} + \frac{\Delta Z^{\mathrm{G}}(T_0, p_0)}{Z^{\mathrm{G}}(T_0, p_0)} + \frac{\Delta T_0}{T_0} \tag{6.4}$$

Après avoir introduit le premier gaz dans le réacteur à la pression et la température désirée (indice « 0 »), après stabilisation de la température et de la pression du réacteur, le second gaz ($k \neq j$) est ajouté. La pression totale du réacteur atteint la valeur p_1 (indice "1"). Le nombre total de moles de gaz $n_{\mathrm{CO_2+N_2},1}^{\mathrm{G}}$ est calculé à partir de l'équation (3.8). L'erreur commise sur le nombre total de moles de gaz est donnée par l'équation :

$$\frac{\Delta n_{\mathrm{CO_2+N_2},1}^{\mathrm{G}}}{n_{\mathrm{CO_2+N_2},1}^{\mathrm{G}}} = \frac{\Delta p_1}{p_1} + \frac{\Delta V_{\mathrm{R}}}{V_{\mathrm{R}}} + \frac{\Delta Z^{\mathrm{G}}(T_1, p_1, y'_{\mathrm{CO_2},1})}{Z^{\mathrm{G}}(T_1, p_1, y'_{\mathrm{CO_2},1})} + \frac{\Delta T_1}{T_1} \tag{6.5}$$

L'erreur commise sur le nombre de moles du second gaz k est donnée par l'équation :

$$\frac{\Delta n_{k,1}^{\mathrm{G}}}{n_{k,1}^{\mathrm{G}}} = \frac{\Delta n_{\mathrm{CO_2+N_2},1}^{\mathrm{G}}}{n_{\mathrm{CO_2+N_2},1}^{\mathrm{G}}} + \frac{\Delta y'_{k,1}}{y'_{k,1}} \tag{6.6}$$

Selon la sonde de pression utilisée lors de l'expérience, l'erreur relative sur la pression varie puisqu'elle dépend de la précision du capteur et de la plage de mesures. Deux capteurs ont été utilisés. Le premier possède la plage de mesures (0-10) MPa et une précision de 0,01 MPa. Le seconde capteur peut être utilisé sur la plage de pression (0-2) MPa et a une précision de 0,001 MPa. L'erreur commise sur la pression est donnée par l'équation :

$$\frac{\Delta p}{p} < \begin{cases} 0,0017\,(\text{avec}\,\Delta p{=}0,001\,\mathrm{MPa}) \\ 0,005\,(\text{avec}\,\Delta p{=}0,01\,\mathrm{MPa}) \end{cases} \tag{6.7}$$

L'erreur relative commise sur la détermination du volume du réacteur (§ VI.3) est de $\Delta V_{\mathrm{R}}/V_{\mathrm{R}} = 0,0110$. L'erreur absolue sur la température est de $\Delta T = 0,1\,\mathrm{K}$. L'erreur relative sur la mesure de la température est donc proche de $\Delta T/T < 0,0004$. Cette valeur est considérée ici comme négligeable comparée aux erreurs commises sur la determination du volume du réacteur, de la pression et de la fraction molaire du gaz y' (voir §VI.1). L'erreur commise sur le calcul du facteur de compressibilité $\Delta Z^{\mathrm{G}}(T_0, p_0)/Z^{\mathrm{G}}(T_0, p_0)$ est considérée comme négligeable.

L'équation (6.6) se simplifie et est dérivée de l'équation (6.5) :

$$\frac{\Delta n_{k,1}^{\mathrm{G}}}{n_{k,1}^{\mathrm{G}}} = \frac{\Delta p_1}{p_1} + \frac{\Delta V_{\mathrm{R}}}{V_{\mathrm{R}}} + \frac{\Delta y'_{k,1}}{y'_{k,1}} \tag{6.8}$$

VI.4.2. Nombre de moles de gaz à l'instant t

Après avoir introduit l'émulsion dans le réacteur, à chaque point d'équilibre, le nombre total de moles de gaz dans la phase gazeuse est calculé à partir de l'équation (3.8). Le volume total de gaz correspond au volume du réacteur auquel est soustré le volume de phase(s) liquide(s). L'erreur absolue commise sur le volume de l'émulsion ou de la phase liquide introduite est de $V_0^{\mathrm{EM}} = 2\,\mathrm{cm}^3$. L'erreur commise sur le volume d'éventuels échantillons prélevés $\Delta V_{\mathrm{sp},k}^{\mathrm{EM}}$ est considérée comme négligeable. Sachant que $\Delta V_{\mathrm{R}} >> \Delta V_0^{\mathrm{EM}}$, alors ΔV_0^{EM} est pris comme négligeable (quantitativement, le rapport correspond à $\Delta V_0^{\mathrm{EM}} / \Delta V_{\mathrm{R}} < 0.073$). Ainsi, l'erreur commise sur le volume de gaz devient :

$$\Delta V^{\mathrm{G}} = \Delta V_{\mathrm{R}} + \Delta V_0^{\mathrm{EM}} \simeq \Delta V_{\mathrm{R}}; \quad \frac{\Delta V^{\mathrm{G}}}{V^{\mathrm{G}}} \simeq \frac{\Delta V_R}{V^{\mathrm{G}}} \simeq 0.017 \tag{6.9}$$

L'erreur commise sur le nombre de moles de gaz dans la phase gazeuse à chaque mesure d'équilibre à l'instant *t* est donc estimée par l'équation (6.8) mais le volume du réacteur est remplacé par le volume du gaz. Dans le cas d'un gaz pur, l'équation (6.4) est utilisée.

VI.4.3. Nombre de moles de gaz transféré depuis le ciel gazeux

L'erreur commise sur la différence $n_{j,0}^{\mathrm{G}} - n_j^{\mathrm{G}}$, qui correspond au nombre de moles de gaz transféré dans l'émulsion (et l'hydrate s'il est présent) depuis le ciel gazeux, est estimée ici.

$$\Delta(n_{j,0}^{\mathrm{G}} - n_j^{\mathrm{G}}) = \frac{\Delta n_{j,0}^{\mathrm{G}}}{n_{j,0}^{\mathrm{G}}} n_{j,0}^{\mathrm{G}} + \frac{\Delta n_j^{\mathrm{G}}}{n_j^{\mathrm{G}}} \Delta n_j^{\mathrm{G}} \tag{6.10}$$

Le premier terme $\Delta n_{j,0}^{\mathrm{G}} / n_{j,0}^{\mathrm{G}}$ est l'erreur commise sur le nombre total de moles de gaz initialement introduit. Celle-ci est estimée par l'équation (6.4) ou (6.8) pour un mélange de gaz binaire. Le second terme $\Delta n_j^{\mathrm{G}} / n_j^{\mathrm{G}}$ correspond à l'erreur commise sur le nombre total de moles de gaz dans la phase gazeuse présent à l'instant *t* (à l'équilibre). Elle est calculée par l'équation (6.4) ou (6.8) en prenant l'erreur commise sur le volume de gaz et non celle réalisée sur volume du réacteur (§VI.4.2).

VI.4.4. Constantes de Henry

L'erreur commise sur la determination des constantes de Henry $k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\circ,\sigma})$ et $k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\circ,\sigma})$ (voir § III.3) est estimée à partir de l'expression (6.11).

$$\frac{\Delta n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}}{\Delta n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta m_0^{\mathrm{EM}}}{m_0^{\mathrm{EM}}} = \frac{\Delta f(w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}, k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma}), k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma}), M_{\mathrm{w}}, M_{\mathrm{CP}})}{f(w_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}, k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma}), k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma}), M_{\mathrm{w}}, M_{\mathrm{CP}})} \tag{6.11}$$

L'erreur commise sur le nombre total de moles de CO_2 solubilisé dans la phase liquide $\Delta n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}$ est définie dans l'équation (6.10). Δm_0^{EM} est l'erreur commise sur la masse de l'émulsion

introduite dans le réacteur. L'émulsion m_0^{EM} est pesée sur une balance Mettler PG2002 dont la plage de mesure est $0 \le m \le 2000\,\mathrm{g}$ et possède une précision de 0,01 g. La masse totale de l'émulsion approche (0,8 à 1) kg. Cependant, quand l'émulsion est préparée, 2 g d'émulsion sont perdues (sur le disperseur homogénéiseur ou par evaporation). Par conséquent, l'erreur absolue Δm_0^{EM} est prise à 2 g, ce qui correspond à une erreur relative de $\Delta m_0^{\mathrm{EM}} / m_0^{\mathrm{EM}} = 0,002$.

L'erreur absolue commise sur la mesure de la pression dans les essais de solubilité (§III.3) est de Δp =0,01 MPa. L'erreur relative est donc de $\Delta p / p < 0,005$.

Finalement, l'erreur commise sur la détermination des constantes de Henry est majoritairement due à la l'erreur commise sur le nombre total de moles de CO_2 solubilisé dans la phase liquide $\Delta n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}$ et approche (dans le cas des essais de solubilité) les valeurs :

$$\Delta k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\circ,\sigma}) / k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\circ,\sigma}) = 0,10$$

$$\Delta k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\circ,\sigma}) / k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\circ,\sigma}) 0,11.$$

VI.4.5. Nombre de moles de CO_2 solubilisé dans les phases liquides à l'équilibre quaternaire

A chaque point d'équilibre, quand l'hydrate mixte de CO_2 + N_2 + CP (ou l'hydrate mixte de CP + CO_2) coexiste avec l'émulsion non convertie en hydrate et la phase gazeuse, le nombre de moles de CO_2 solubilisé dans les phases liquides non converties est estimé à partir de l'équation (3.40). Le but ici est de calculer l'erreur commise sur le nombre de moles de CO_2 solubilisé dans les phases liquides non converties calculé à partir de l'équation (3.40).

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}}{\Delta n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}} = {} & \frac{\Delta w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}}{w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}} \left| \frac{\phi_j^{\mathrm{G}}\, pm^{\mathrm{EM}}}{M_{\mathrm{w}} y'_{\mathrm{CO_2}}} \frac{w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}}{n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}} \left(\frac{M_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{CP}} k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})} - \frac{1}{k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \right) \right| \\
& + \frac{\Delta k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})}{k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \left| \frac{\phi_j^{\mathrm{G}}\, pm^{\mathrm{EM}}}{M_{\mathrm{w}} y'_{\mathrm{CO_2}}} \frac{\left(w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}} - 1\right)}{n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}} \left(\frac{1}{k_{\mathrm{H,CO_2,w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \right) \right| \\
& + \frac{\Delta k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})}{k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})} \left| \frac{\phi_j^{\mathrm{G}}\, pm^{\mathrm{EM}}}{M_{\mathrm{CP}} y'_{\mathrm{CO_2}}} \frac{w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}}{n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}} \left(\frac{-1}{k_{\mathrm{H,CO_2,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})} \right) \right| + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta m^{\mathrm{EM}}}{m^{\mathrm{EM}}} + \frac{\Delta y'_{\mathrm{CO_2}}}{y'_{\mathrm{CO_2}}}
\end{aligned} \tag{6.12}$$

L'erreur relative commise sur la pression dépend du capteur de pression utilisé dans les essais. Celle-ci est indiquée dans les tableaux récapitulatifs des essais. L'erreur relative commise sur la fraction molaire en gaz dans la phase gazeuse $y'_{\mathrm{CO_2}}$ (quand un mélange de gaz est étudié) est de 0,0215. Les erreurs relatives des constantes de Henry $k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$ et $k_{\mathrm{H,j,CP}}^{\mathrm{L_{hc}}}(T, p_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{o},\sigma})$ sont de 0,11 et 0,1, respectivement. L'erreur absolue commise sur la masse de l'émulsion non convertie Δm^{EM} ainsi que celle de la masse de CP $\Delta m_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}$ ne sont pas connues et doivent être estimées. L'émulsion m^{EM} (eau et CP non convertis) coexiste avec l'hydrate mixte de CO_2 +

N_2 + CP. Cette masse est calculée à partir des équations (3.52) à (3.55). L'erreur absolue commise sur la masse d'émulsion non convertie est de :

$$\Delta m^{\mathrm{EM}} = \Delta m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{EM}} + \Delta m_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}} \tag{6.13}$$

La masse d'eau liquide non convertie est calculée à partir des équations (3.54) et (3.55). L'expression de l'erreur relative commise sur la masse d'eau liquide non convertie est :

$$\frac{\Delta m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{EM}}}{m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{EM}}} = \frac{\Delta \rho_{\mathrm{tracer},\,0}^{\mathrm{L_w}}}{\rho_{\mathrm{tracer},\,0}^{\mathrm{L_w}}} + \frac{\Delta V_0^{\mathrm{L_w}}}{V_0^{\mathrm{L_w}}} + \frac{\Delta \rho_{\mathrm{tracer},\,N}^{\mathrm{L_w}}}{\rho_{\mathrm{tracer},\,N}^{\mathrm{L_w}}} \tag{6.14}$$

L'erreur relative commise sur la masse d'émulsion initiale $m_{\mathrm{w},\,0}^{\mathrm{EM}}$ est de 0,002. La même erreur relative est prise pour la masse d'eau initiale et donc le volume d'eau initial $V_0^{\mathrm{L_w}}$. L'erreur relative commise sur la concentration en ions lithium est considérée comme négligeable. Ainsi, l'erreur commise sur la masse d'émulsion non convertie est de :

$$\frac{\Delta m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{EM}}}{m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{EM}}} \simeq \frac{\Delta V_0^{\mathrm{L_w}}}{V_0^{\mathrm{L_w}}} = 0,002 \tag{6.15}$$

La masse de CP non convertie est donnée par l'équation (3.52). L'erreur absolue commise sur la masse de CP non convertie est :

$$\Delta m_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}} = \Delta m_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}} + \Delta m_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{H}} \nu_{\mathrm{lg}} \frac{M_{\mathrm{CP}}}{M_{\mathrm{w}}} \tag{6.16}$$

L'erreur relative commise sur la masse de CP initialement introduit $m_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}}$ dans le réacteur est de 0,002. Cette erreur est identique à celles de la masse d'eau initiale et de la masse d'emulsion initiale. En effet, on ne peut pas déterminer comment se répartissent les 2 g perdues de l'émulsion. On suppose donc que les 2 g perdus de l'émulsion se répartissent de façon équiprobable entre les deux espèces. L'erreur commise sur le nombre de moles d'eau convertie en hydrate est de :

$$\Delta m_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{H}} = \Delta m_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{EM}} + \Delta m_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{EM}} = \left(m_{\mathrm{w},0}^{\mathrm{EM}} + m_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{EM}} \right) \times 0,002 \tag{6.17}$$

Le nombre de moles d'eau convertie en hydrate est estimé et calculé à partir de l'équation (3.54). L'erreur commise sur la masse de l'émulsion non convertie est dérivée des équations (3.52) à (3.55).

$$\frac{\Delta m^{\mathrm{EM}}}{m^{\mathrm{EM}}} = \frac{1}{m^{\mathrm{EM}}} 0,002 \left[\left(m^{\mathrm{EM}} + m_{\mathrm{CP},0}^{\mathrm{EM}} \right) + \left(m_{\mathrm{w},\,0}^{\mathrm{EM}} + m_{\mathrm{w,N}}^{\mathrm{EM}} \right) \nu_{\mathrm{lg}} \frac{M_{CP}}{M_{\mathrm{w}}} \right] \tag{6.18}$$

La valeur haute de cette erreur relative est de 0,003, légèrement supérieure à celle de l'émulsion initiale.

L'erreur relative commise sur la fraction massique totale en CP $w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}$ est calculée par l'équation (6.19). Cette équation comprend l'erreur relative commise sur la masse de CP non

convertie dans l'émulsion, qui est de 0,038, et l'erreur relative commise sur la masse d'émulsion non convertie, qui est de 0,003.

$$\frac{\Delta w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}}{w_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}} = \frac{\Delta m_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}}{m_{\mathrm{CP}}^{\mathrm{EM}}} + \frac{\Delta m^{\mathrm{EM}}}{m^{\mathrm{EM}}} = 0,041 \tag{6.19}$$

Finalement, l'erreur relative commise sur le nombre de moles de gaz solubilisé dans la phase liquide lorsque l'équilibre quaternaire est établi est de 0,13. Cette erreur est en grande partie due à l'erreur relative commise sur la constante de Henry du CO_2 dans l'eau $k_{\mathrm{H},j,\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})$. Cette erreur relative peut paraître importante mais celle-ci a finalement peu d'effet : le nombre de gaz solubilisé dans les phases liquides est faible par rapport aux nombres de moles de CO_2 dans l'hydrate et dans la phase gazeuse. Cette erreur relative a donc peu d'effet sur celle du nombre de moles de CO_2 piégé dans l'hydrate.

VI.4.6. Nombre de moles d'azote solubilisé dans la phase aqueuse

Le nombre de moles d'azote solubilisé dans la phase aqueuse non convertie est donné par l'équation (3.46). En première approximation, l'erreur relative commise est estimée par l'équation :

$$\frac{\Delta n_{\mathrm{N_2}}^{\mathrm{L_w}}}{n_{\mathrm{N_2}}^{\mathrm{L_w}}} = \frac{\Delta V_{\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}}{V_{\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta y_{\mathrm{N_2}}}{y_{\mathrm{N_2}}} + \frac{\Delta k_{\mathrm{H},\mathrm{N_2},\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})}{k_{\mathrm{H},\mathrm{N_2},\mathrm{w}}^{\mathrm{L_w}}(T, p_{\mathrm{w}}^{\mathrm{o},\sigma})} \tag{6.20}$$

Comme l'erreur relative commise sur la constante de Henry de l'azote dans l'eau est inconnue (donnée de la littérature), celle ci est fixée à la valeur de 0,10. L'erreur relative commise sur le nombre de moles d'azote solubilisé dans la phase aqueuse est de : $\Delta n_{\mathrm{N_2}}^{\mathrm{L_w}} \big/ n_{\mathrm{N_2}}^{\mathrm{L_w}} < 0,14$. De la même façon que dans le paragraphe précédent, cette erreur peut paraître importante. Mais celle-ci a finalement peu d'effet sur l'erreur commise sur le nombre de moles d'azote piégé dans la phase hydrate en raison de la faible solubilité de l'azote dans l'eau.

VI.4.7. Fraction molaire de gaz dans l'hydrate mixte de CP + CO_2 + N_2

La fraction molaire en CO_2 $z'_{\mathrm{CO_2}}$ de l'hyrate mixte de CP + CO_2 + N_2 est calculée à partir de l'équation suivante :

$$z'_{\mathrm{CO_2}} = \frac{n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{H}} + n_{\mathrm{N_2}}^{\mathrm{H}}} = \frac{n_{\mathrm{CO_2},0}^{\mathrm{G}} - n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{G}} - n_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{EM}}}{n_{\mathrm{CO_2}+B,0}^{\mathrm{G}} - n_{\mathrm{CO_2}+\mathrm{N_2}}^{\mathrm{G}} - n_{\mathrm{CO_2}+\mathrm{N_2}}^{\mathrm{EM}}} \tag{6.21}$$

L'erreur relative commise sur $z'_{\mathrm{CO_2}}$ est derivée de cette équation et est définie selon :

$$\frac{\Delta z'_{CO_2}}{z'_{CO_2}} = \frac{\Delta(n^{G}_{CO_2,0} - n^{G}_{CO_2} - n^{EM}_{CO_2})}{n^{G}_{CO_2,0} - n^{G}_{CO_2} - n^{EM}_{CO_2}} + \frac{\Delta(n^{G}_{CO_2+N_2,0} - n^{G}_{CO_2+N_2} - n^{EM}_{CO_2+N_2})}{n^{G}_{CO_2+N_2,0} - n^{G}_{CO_2+N_2} - n^{EM}_{CO_2+N_2}} \quad (6.22)$$

L'erreur relative commise sur z'_{CO_2} est, en étant pessimiste, de : $\Delta z'_{CO_2} / z'_{CO_2} < 0,09$.

VI.4.8. Volume de gaz stocké dans l'hydrate

Le volume de gaz stocké dans l'hydrate est calculé à partir de l'équation (3.65). L'erreur relative commise sur le *GSC* est calculée à partir de l'équation :

$$\frac{\Delta GSC}{GSC} = \frac{\Delta(n^{H}_{CO_2} + n^{H}_{N_2})}{(n^{H}_{CO_2} + n^{H}_{N_2})} + \frac{\Delta n^{H}_{w}}{n^{H}_{w}} = \frac{\Delta(n^{G}_{CO_2+N_2,0} - n^{G}_{CO_2+N_2} - n^{EM}_{CO_2+N_2})}{n^{G}_{CO_2+N_2,0} - n^{G}_{CO_2+N_2} - n^{EM}_{CO_2+N_2}} + \frac{\Delta n^{H}_{w}}{n^{H}_{w}} = 0,06$$

Les différentes erreurs relatives de cette equation sont détaillées dans les paragraphes précédents.

VI.5. Courbes de solubilité à température *T*

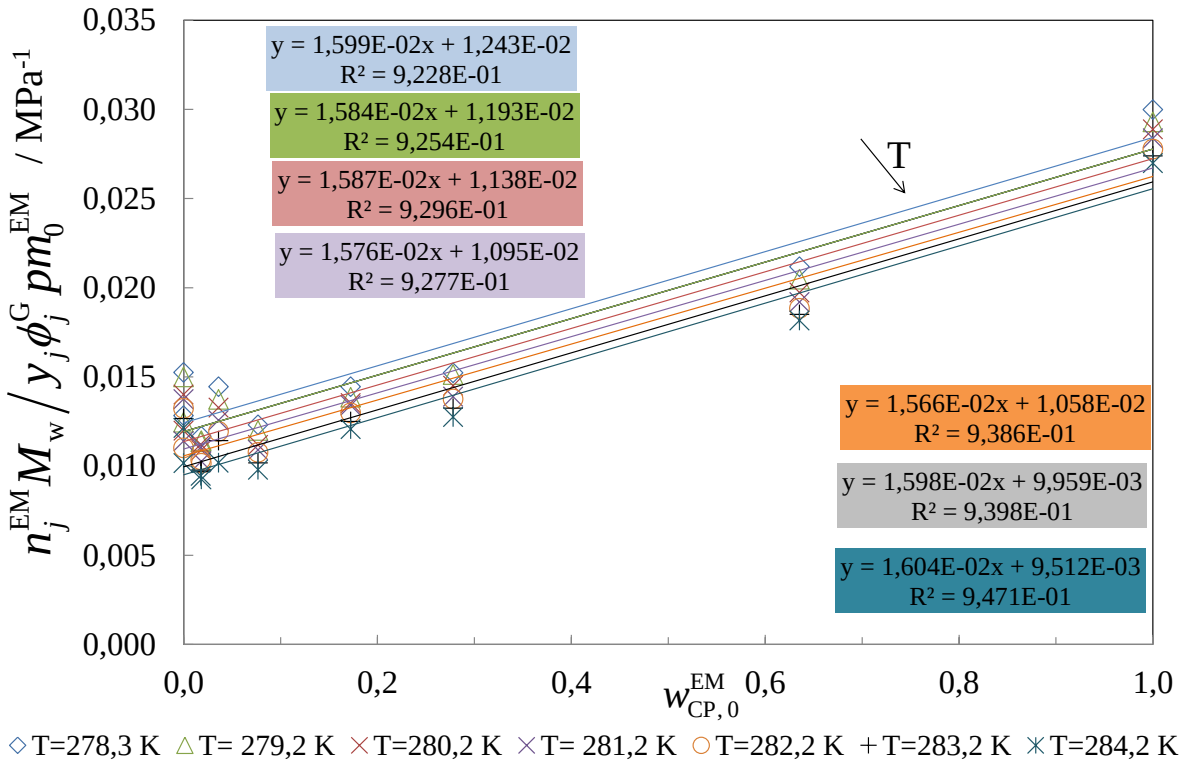


Figure VI.4 Courbes de détermination des constantes de Henry du CO_2 dans le CP et dans l'eau à diverses températures

VI.6. Hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2

VI.6.1. Essai 1

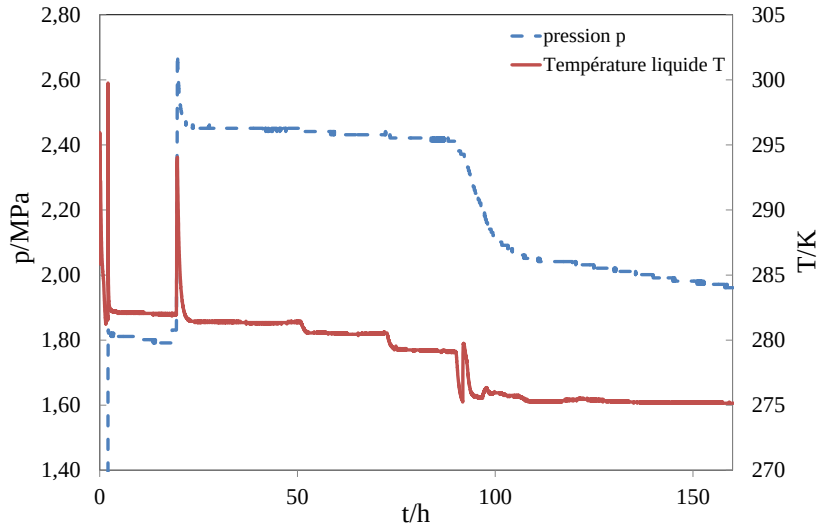


Figure VI.5 Essai 1 : courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2 Emulsion CP/eau à 13,05 % de CP et composition en gaz initiale de 19,1 % en CO_2

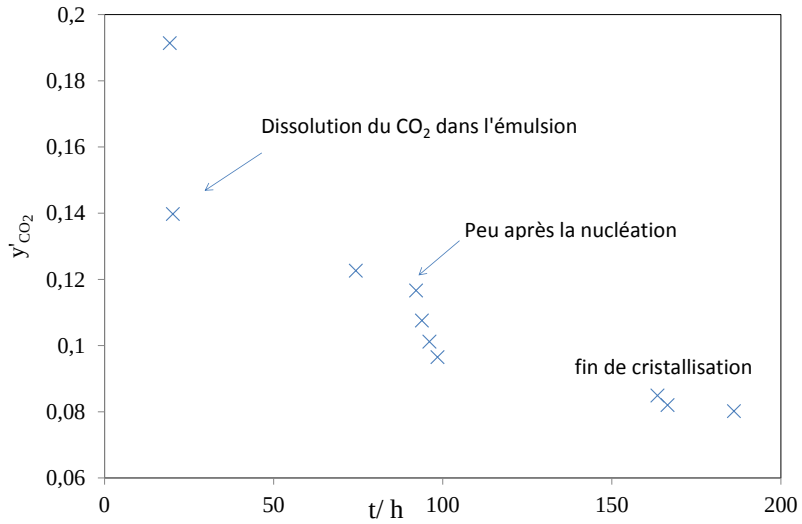


Figure VI.6 Evolution de la composition du gaz dans la phase gazeuse au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 13,05 % de CP

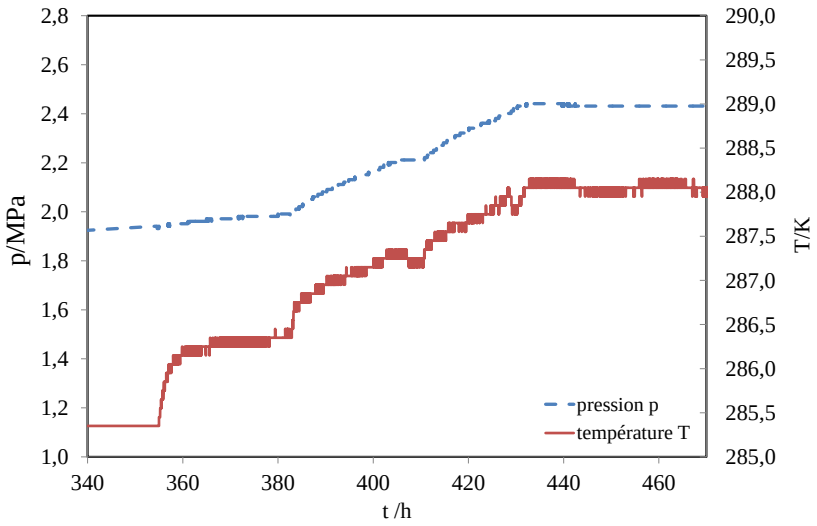


Figure VI.7 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 13,05 % de CP et 19,1% de CO_2 initial

Entre 160 h et 200 h, le système se stabilise en pression. Les paliers de température commencent à 200 h. Entre 200 h et 340 h, seuls des paliers (p,T) d'équilibre de solubilité sont visibles. Il n'y pas de dissociation d'hydrates. Les données entre 160 h et 340 h ne sont pas indiquées sur les courbes pour faciliter la lecture.

VI.6.2. Essai 2

Le logiciel labview était en panne pour cet essai. Pas de courbe enregistrée.

VI.6.3. Essai 3

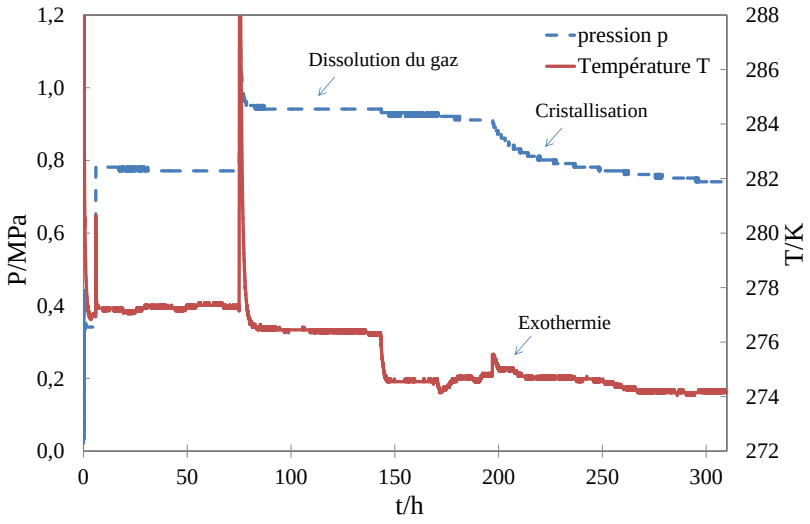


Figure VI.8 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 7,04 % de CP et composition en gaz initiale de 45,6 % en CO_2

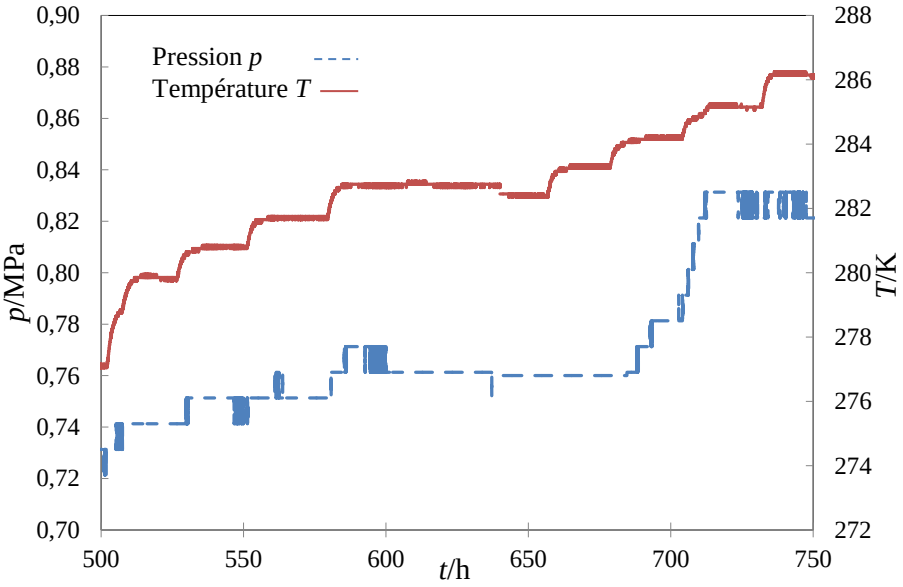


Figure VI.9 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 7,04 % de CP et 45,6 % de CO_2 initial

Les paliers entre 300 et 500 h sont des paliers (p,T) d'équilibre de solubilité. Il n'y a pas de dissociation d'hydrates. Ils ne sont pas indiqués sur cette courbe pour faciliter la lecture.

VI.6.4. Essai 4

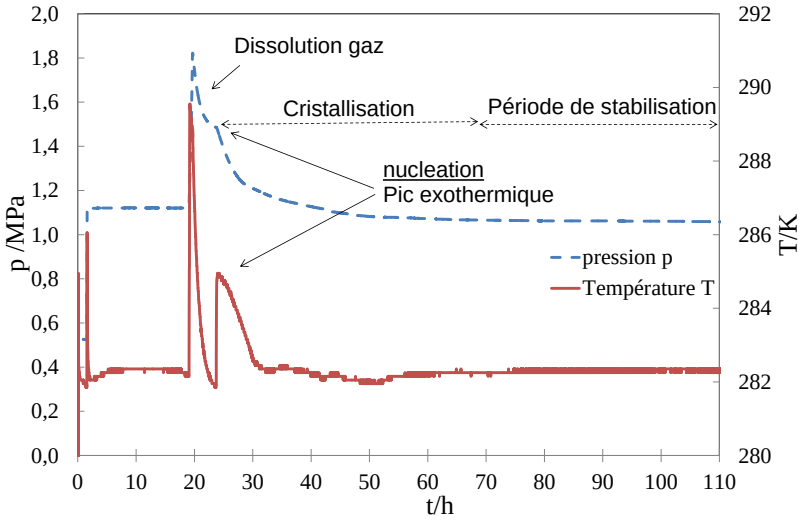


Figure VI.10 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,48 % de CP et composition en gaz initiale de 50,4 % en CO_2

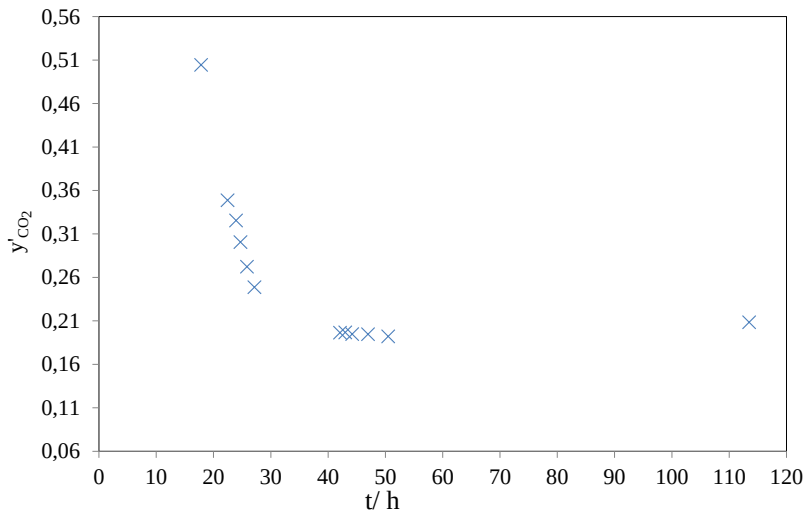


Figure VI.11 Evolution de la composition du gaz dans la phase gazeuse au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2. Emulsion CP/eau à 6,48 % de CP

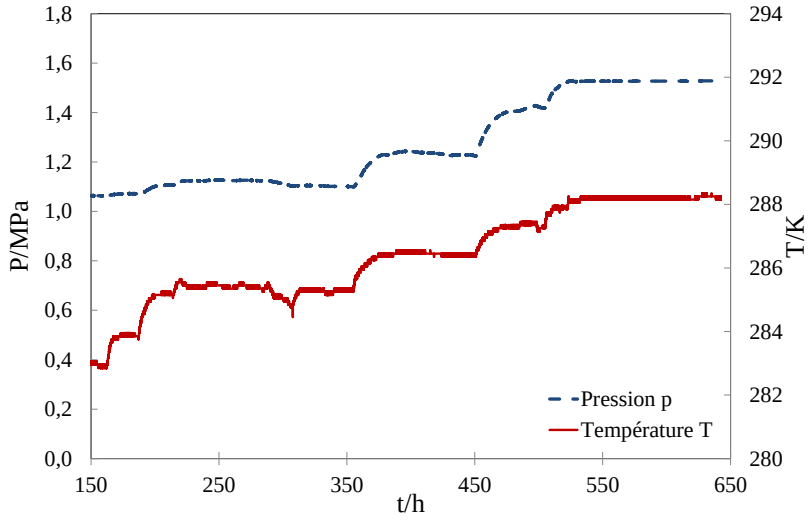


Figure VI.12 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP + CO_2 + N_2. Emulsion CP/eau à 6,48 % de CP et 50,4 % de CO_2 initiale

Les paliers entre 120 et 150 h sont des paliers (p,T) d'équilibre de solubilité. Il n'y a pas de dissociation d'hydrates. Ils ne sont pas indiqués sur cette courbe pour faciliter la lecture.

VI.6.5. Essai 5

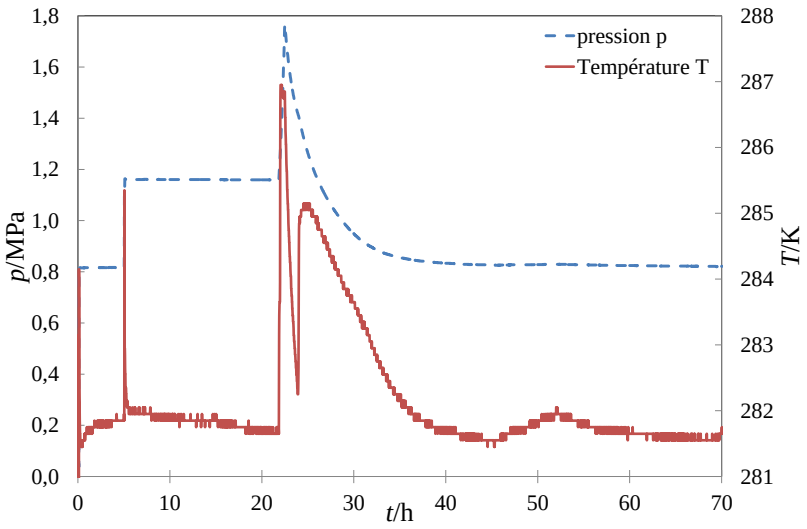


Figure VI.13 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,61 % de CP et composition en gaz initiale de 73,2 % en CO_2

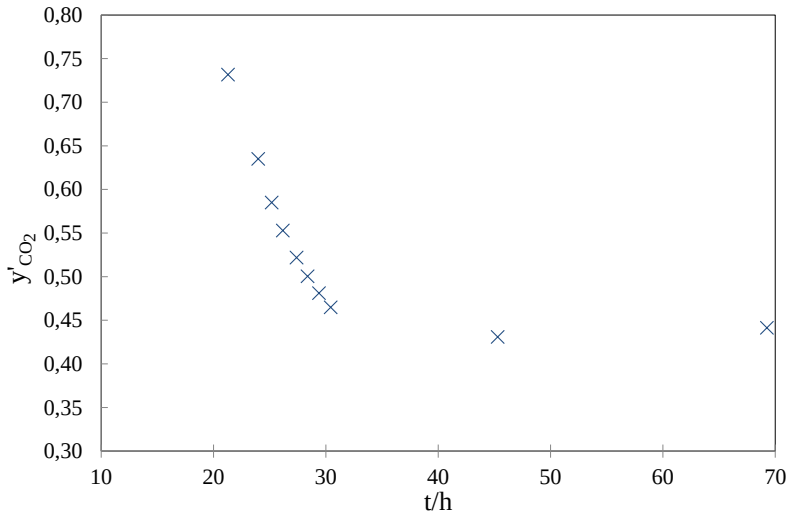


Figure VI.14 Evolution de la composition du gaz au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,61 % de CP

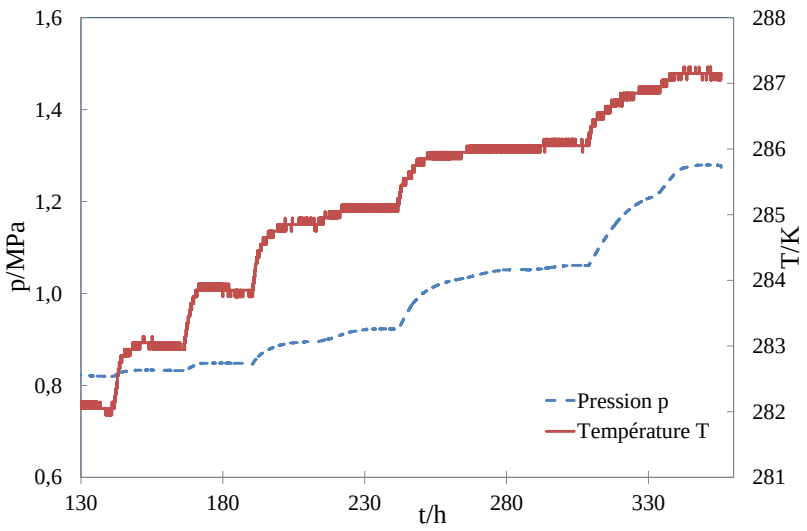


Figure VI.15 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,61 % de CP et 73,2 % de CO_2 gazeux initial

Les paliers entre 70 et 130 h sont des paliers (p,T) d'équilibre de solubilité. Il n'y a pas de dissociation d'hydrates. Ils ne sont pas indiqués sur cette courbe pour faciliter la lecture.

VI.6.6. Essai 6

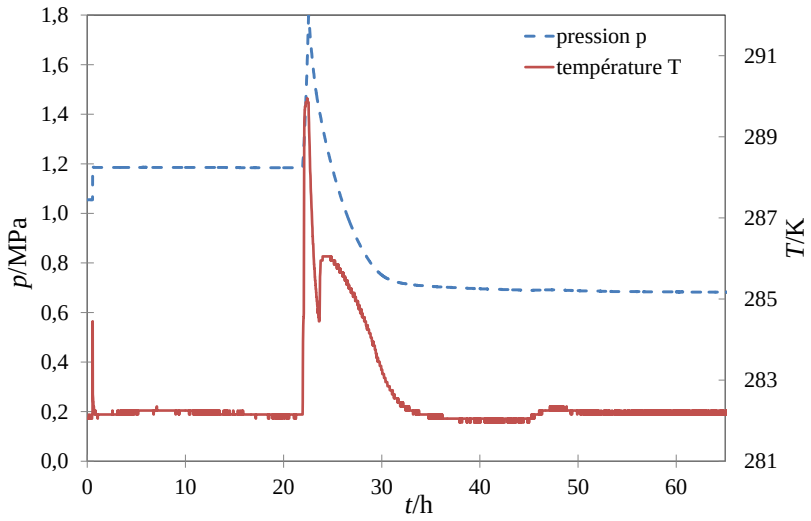


Figure VI.16 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,70 % de CP et composition en gaz initiale de 90,0 % en CO_2

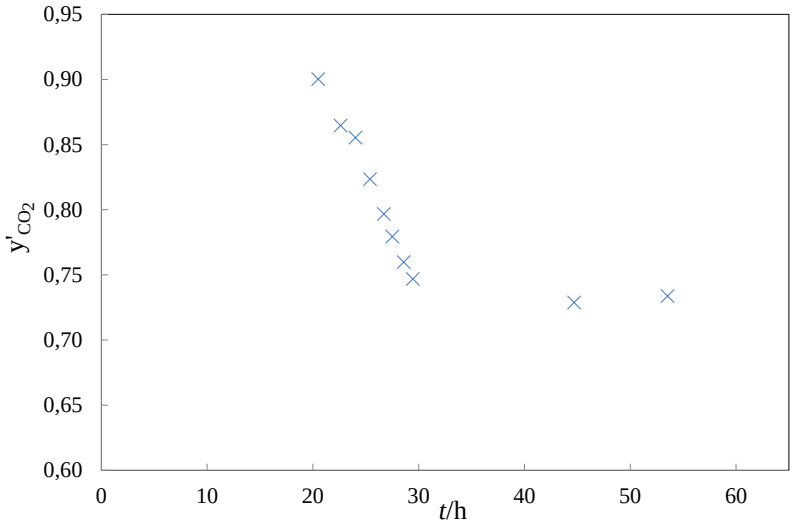


Figure VI.17 Evolution de la composition du gaz au cours de la cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,70 % de CP

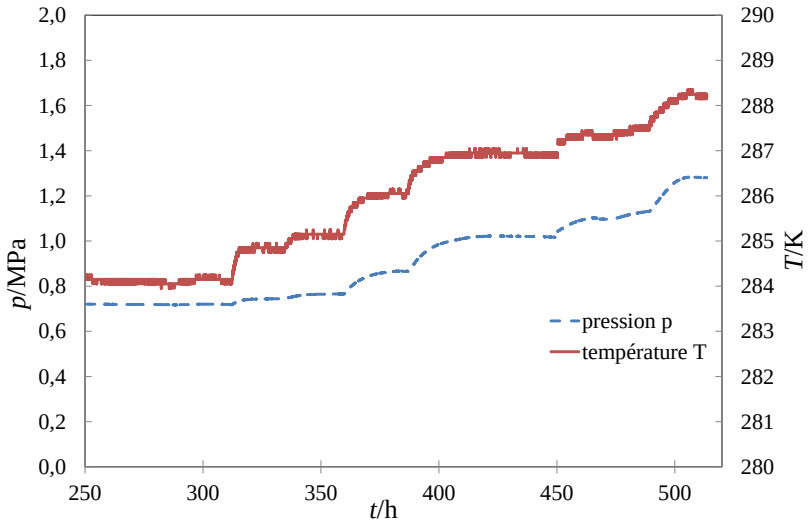


Figure VI.18 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,70 % de CP et 90,0 % de CO_2 initial

Les paliers entre 65 et 250 h sont des paliers (p,T) d'équilibre de solubilité. Il n'y a pas de dissociation d'hydrates. Ils ne sont pas indiqués sur cette courbe pour faciliter la lecture.

VI.6.7. Essai 7

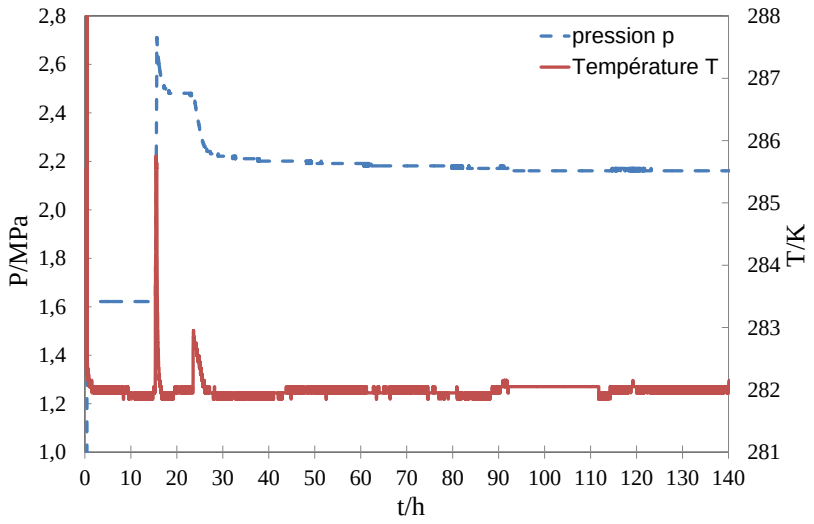


Figure VI.19 Courbe de cristallisation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,78 % de CP et composition en gaz initiale de 24,6 % en CO_2

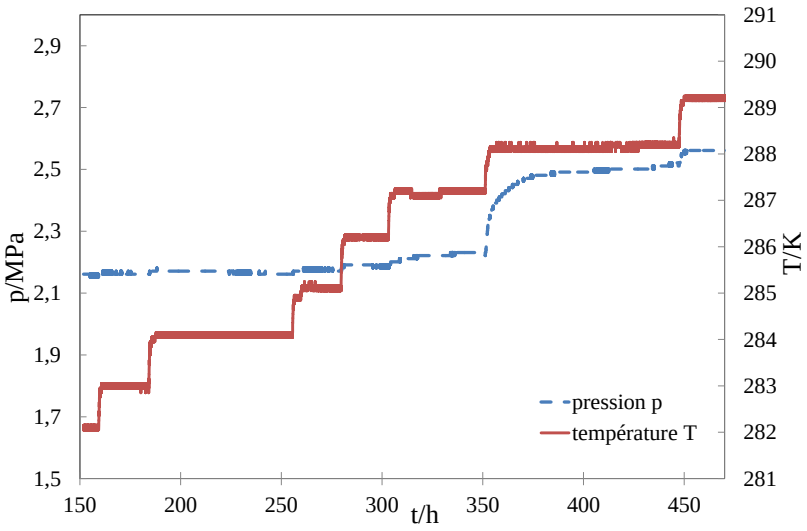
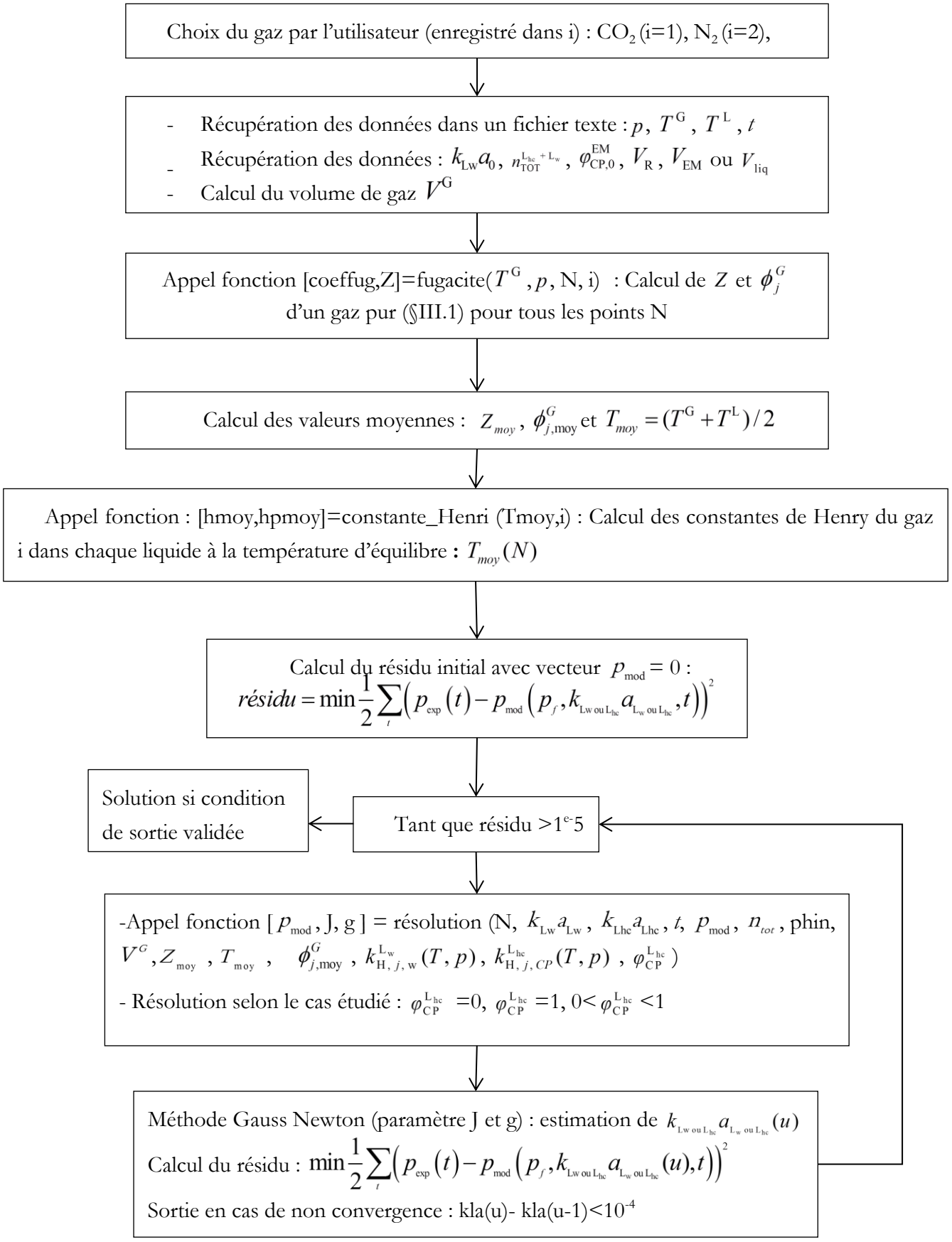


Figure VI.20 Courbe de dissociation des hydrates mixtes de CP+CO_2+N_2. Emulsion CP/eau à 6,78 % de CP et 24,60 % de CO_2 initial

VI.7. Logigramme modèle de solubilité



VI.8. Hydrates mixtes de CP + CO_2

VI.8.1. Essai 1

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure VI.21.

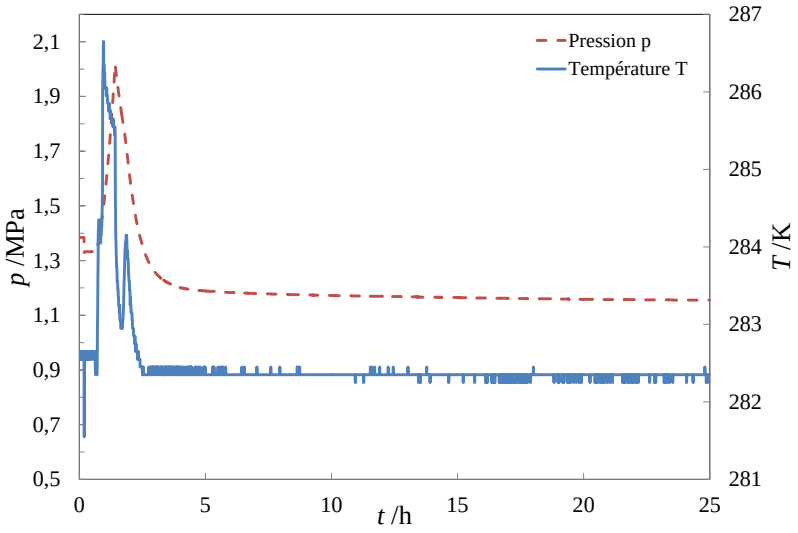


Figure VI.21 Courbe de cristallisation de l'essai 1
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =1,53 %, taux en Tween80® =0,55 %, N=400 tr.min^{-1}

Dans cette expérience, la cristallisation a été « invisible » aux yeux de la sonde FBRM : la CLD du milieu reste quasiment constante et on ne distingue pas l'apparition de pics d'hydrates marqués.

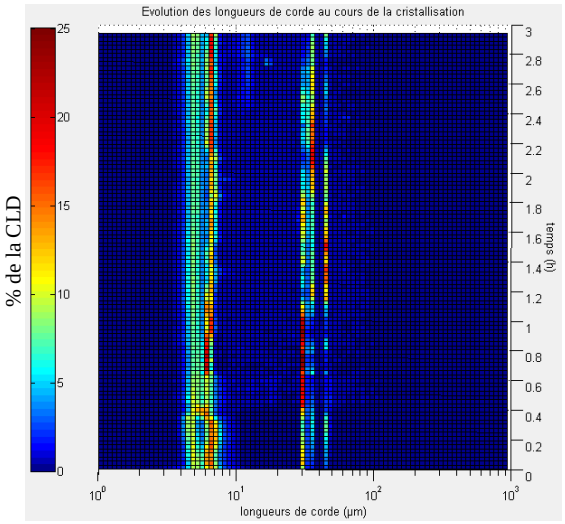


Figure VI.22 Essai 1 : Evolution de la CLD durant la cristallisation

VI.8.2. Essai 2

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure IV.10. L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface en fonction du temps est illustrée sur la Figure V.12. L'évolution de la CLD au cours du temps est donnée sur la Figure V.14 et la Figure V.22.

VI.8.3. Essai 3

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure VI.23.

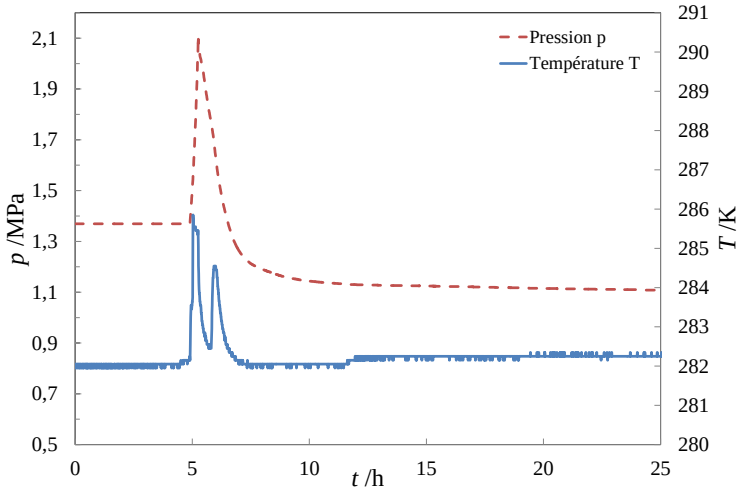


Figure VI.23 Courbe de cristallisation de l'essai 3

Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=2,46 %, taux en Tween80® =0,4 %, N=400 tr.min^{-1}

L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface en fonction du temps est illustrée sur la Figure VI.24. Les CLDs à différents temps *t* sont données sur la Figure VI.25.

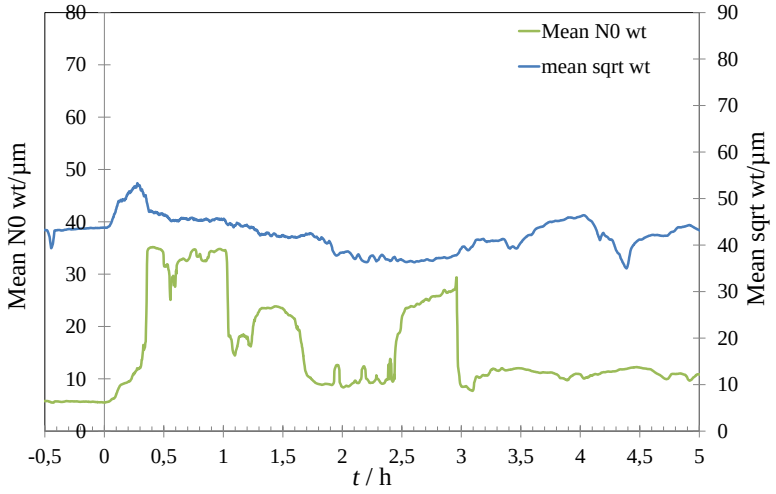


Figure VI.24 Essai 3 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre (mean No wt) et en surface (mean No sqrt) en fonction du temps *t*

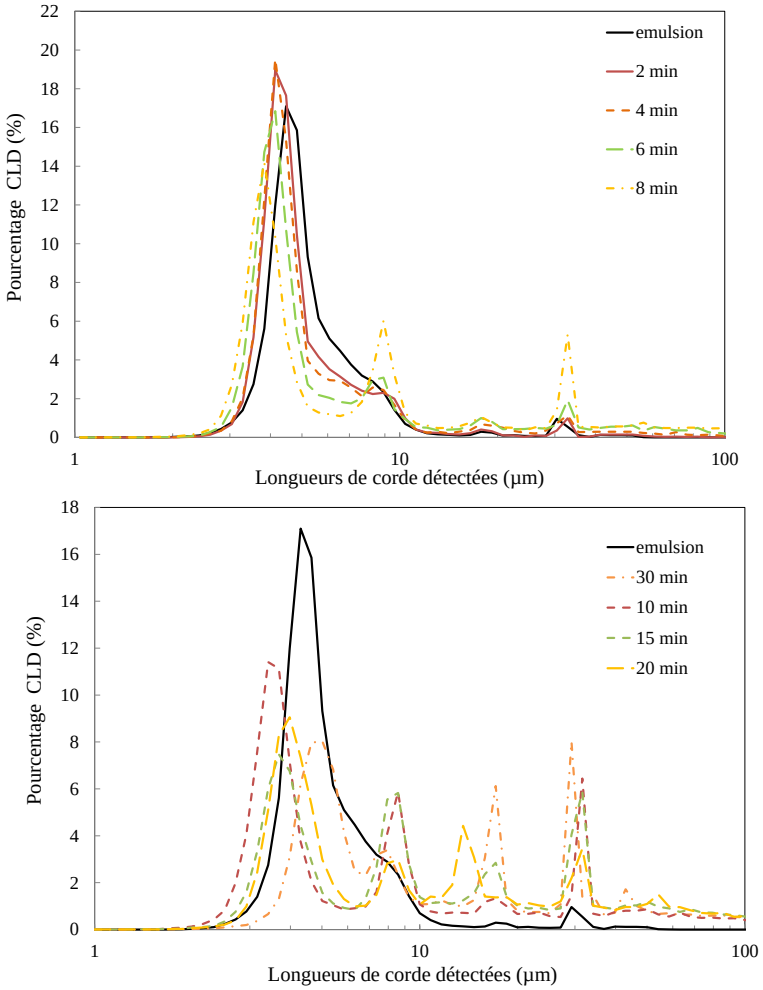


Figure VI.25 Essai 3 : CLD à différents temps *t*

La CLD et la PSD de l'émulsion sont présentées sur la Figure VI.26.

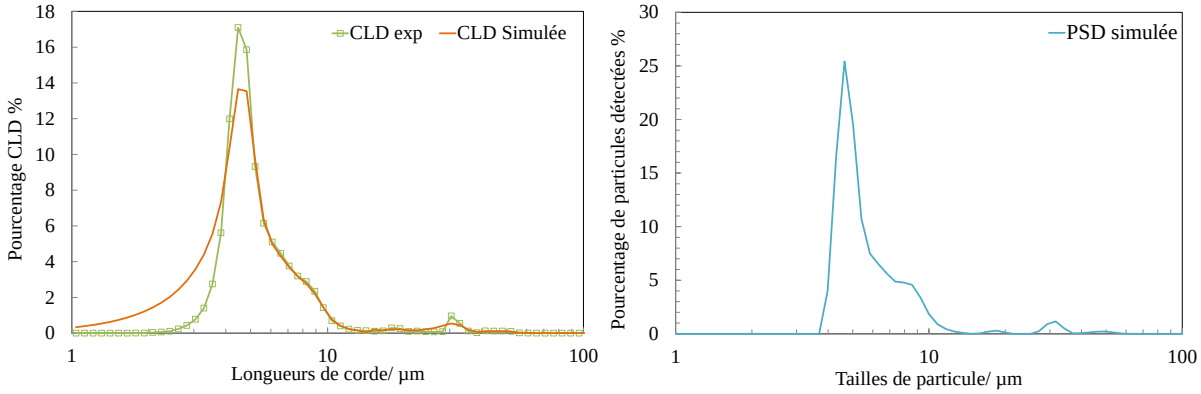


Figure VI.26 Essai 3 : CLD simulée, CLD expérimentale, PSD de l'émulsion

La CLD simulée est comparée à la CLD expérimentale de la cristallisation (Figure VI.27).

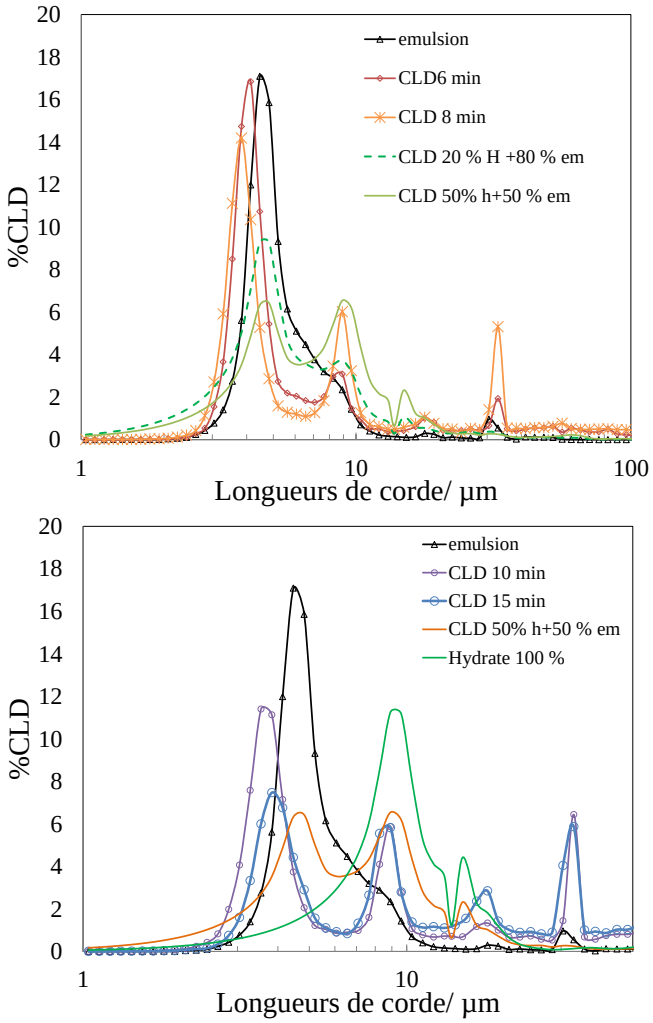


Figure VI.27 Essai 3 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales

VI.8.4. Essai 4

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure VI.28.

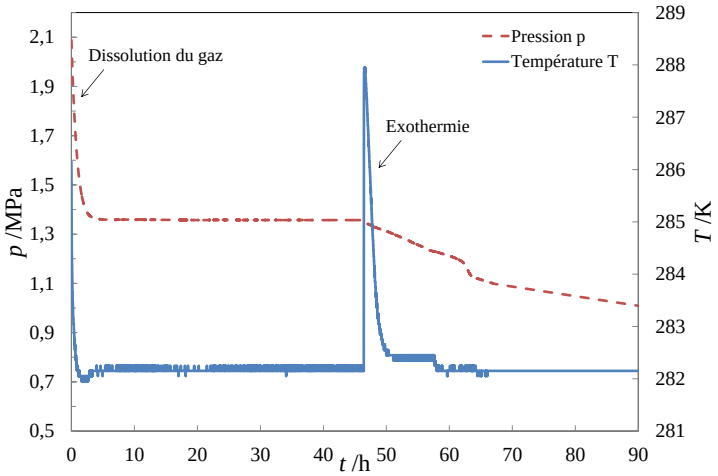


Figure VI.28 Courbe de cristallisation de l'essai 4

Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =3,59 %, taux en Tween80® =0,43 %, N=400 tr.min^{-1}

L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface en fonction du temps est illustrée sur la Figure VI.29.

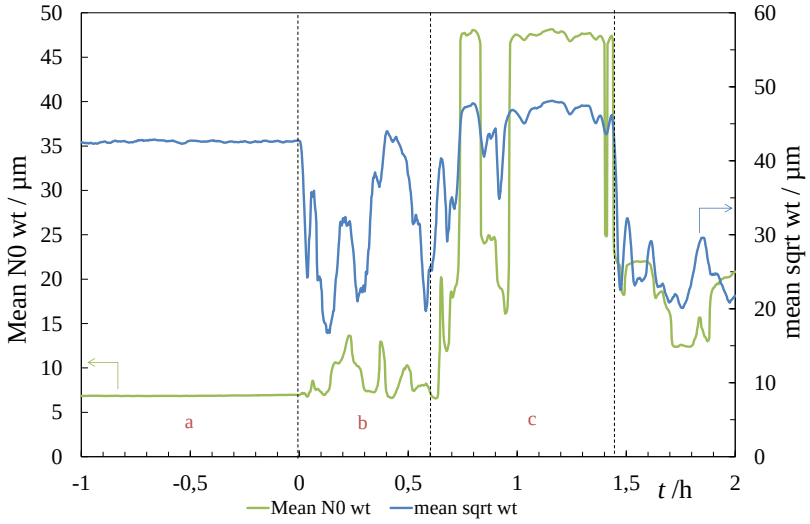
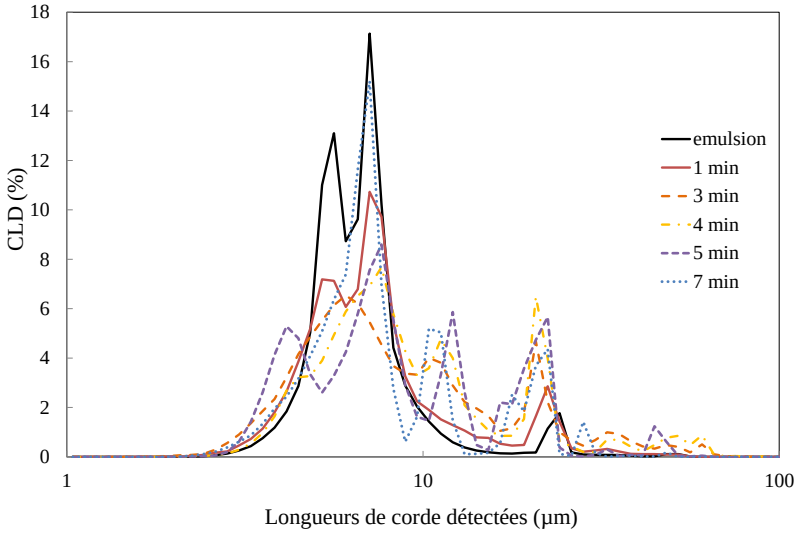


Figure VI.29 Essai 4 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface au cours du temps. Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=3,59 %, taux en Tween80® =0,43 %, N=400 tr.min^{-1}

Les CLDs à différents temps t de cristallisation sont données sur la Figure VI.30. A 7 min, l'attrition des hydrates est nettement visible puis l'agglomération devient importante.



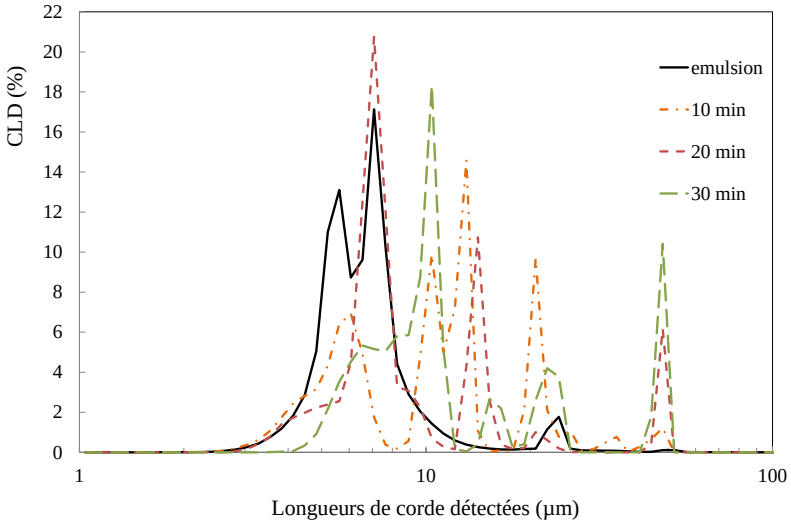


Figure VI.30 Essai 4 : Evolution des CLD avec le temps

Les CLDs expérimentales et simulées de l'émulsion sont présentées sur la Figure VI.31.

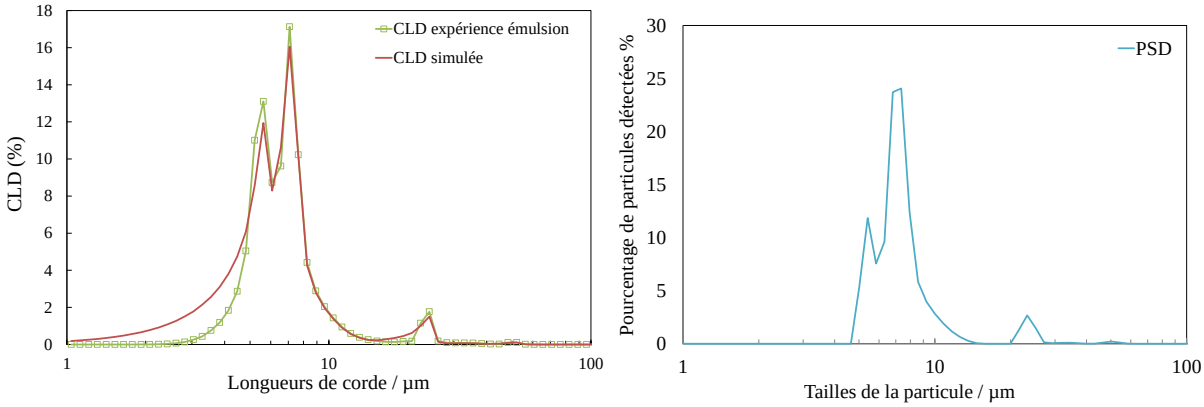


Figure VI.31 Essai 4 : CLDs expérimentales et simulées de l'émulsion

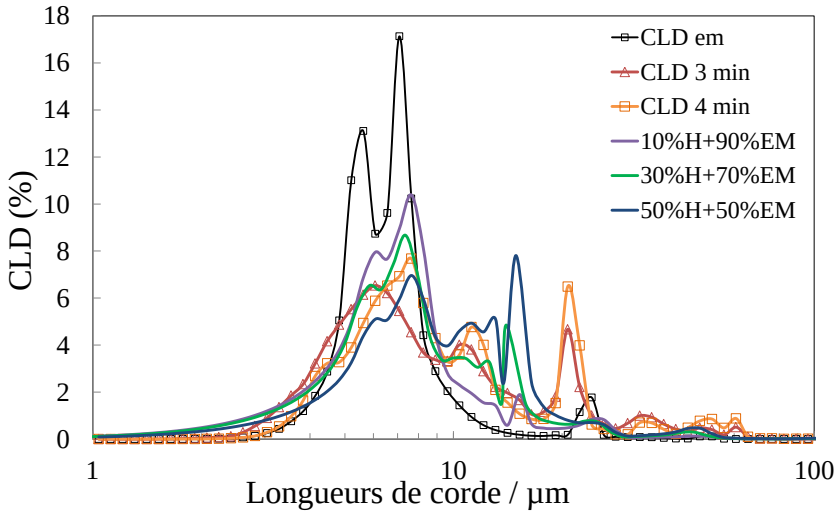


Figure VI.32 Essai 4 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales

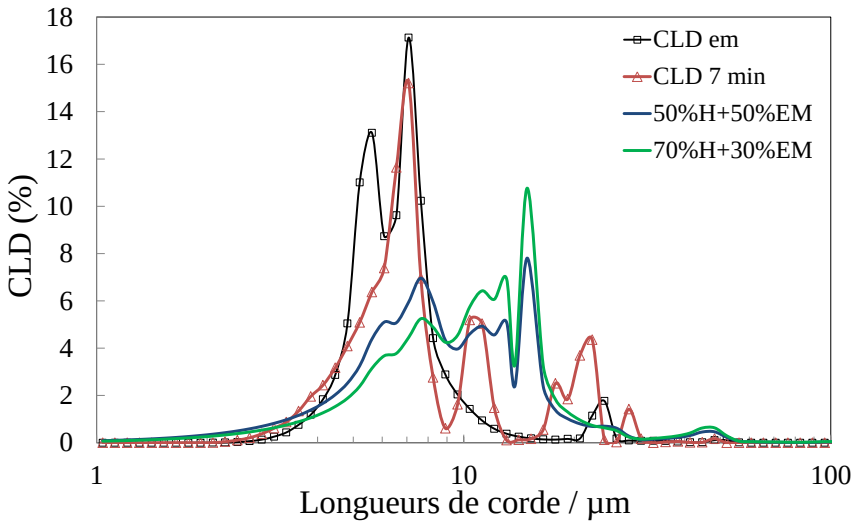


Figure VI.33 Essai 4 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales

L'attrition des cristaux est visible dès 7 min de cristallisation. Il est difficile de faire la part dans le signal entre : gouttes de CP converties en hydrate, cristaux subissant de l'attrition, de l'agglomération…

VI.8.5. Essai 5

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure IV.11. Les évolutions de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface sont illustrées sur la Figure V.26. L'évolution des CLDs au cours du temps est donnée sur la Figure V.29 et la Figure V.37.

VI.8.6. Essai 6

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure IV.18. Les évolutions de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface sont illustrées sur la Figure V.27. L'évolution des CLD au cours du temps est donnée sur la Figure V.31 et la Figure V.38.

VI.8.7. Essai 7

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure VI.34.

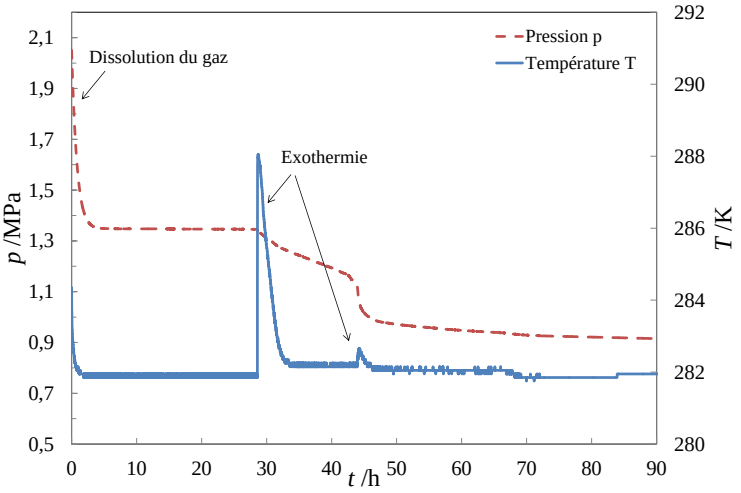


Figure VI.34 Courbe de cristallisation de l'essai 7
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =5,31 %, taux en Tween80® =0,40 %, N=400 tr.min^{-1}

- Pas de signal de la sonde FBRM

VI.8.8. Essai 8

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure VI.35.

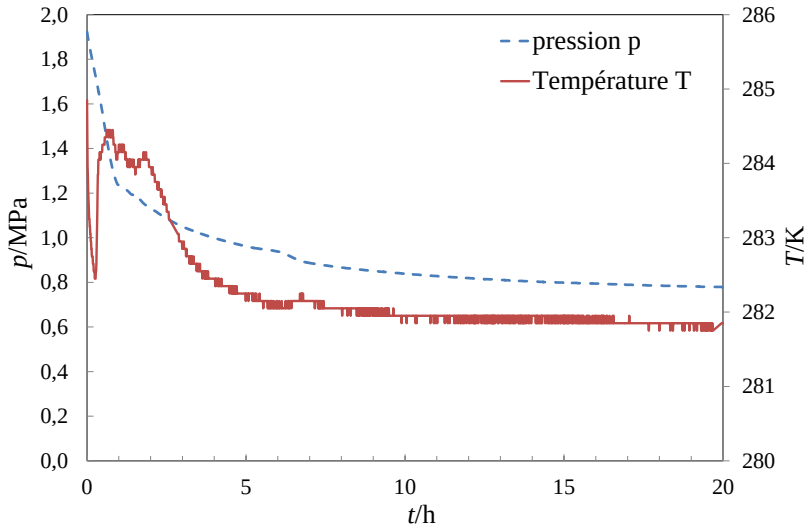


Figure VI.35 Courbe de cristallisation de l'essai 8
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =6,88 %, taux en Tween80® =0,44 %, N=400 tr.min^{-1}

Le signal de la sonde FBRM est perdu en début de cristallistion durant 5 heures : pas de signal à présenter.

VI.8.9. Essai 9

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure VI.36.

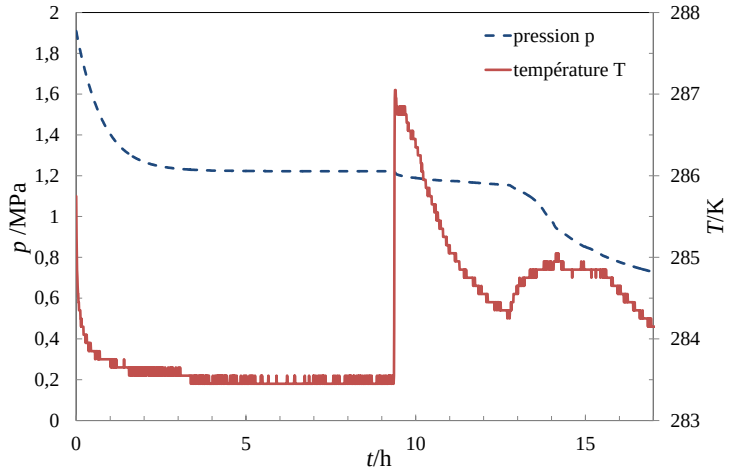


Figure VI.36 Courbe de cristallisation de l'essai 9
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =7,39 %, taux en Tween80® =0,42 %, N=400 tr.min^{-1}

Il n'y a pas de signal FBRM car la sonde a été éteinte durant la nuit et la cristallisation s'est passée durant la nuit. La courbe de cristallisation n'est pas complète : l'expérience a été arrêtée prématurement mais seule la première partie de la courbe, c'est-à-dire sur deux heures de cristallisation, est exploitée pour étudier la cinétique de cristallisation. Une seconde cristallisation s'est produite durant l'essai lorsque la température du milieu est devenue suffisamment faible pour s'éloigner de la courbe d'équilibre et relancer la cristallisation.

VI.8.10. Essai 10

La courbe de cristallisation de l'essai 10 est présentée sur la Figure VI.37.

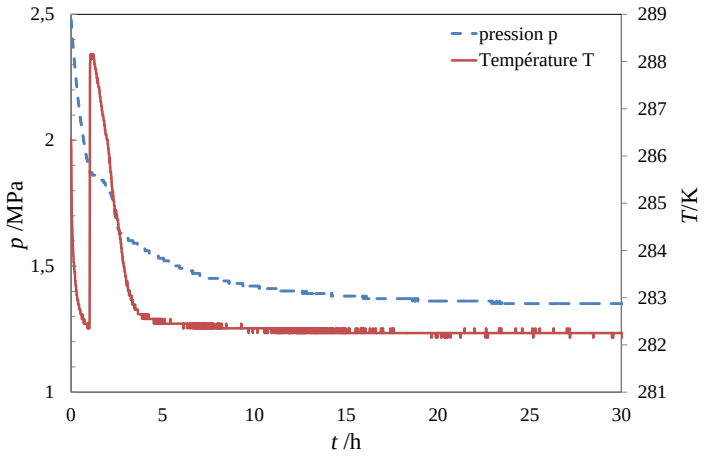


Figure VI.37 Courbe de cristallisation de l'essai 10
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$ =3,66 %, taux en Tween80® =1 %, N=400 tr.min^{-1}

L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface en fonction du temps est illustrée sur la Figure VI.38. Les CLD à différents temps *t* de cristallisation sont illustrées sur la Figure VI.39.

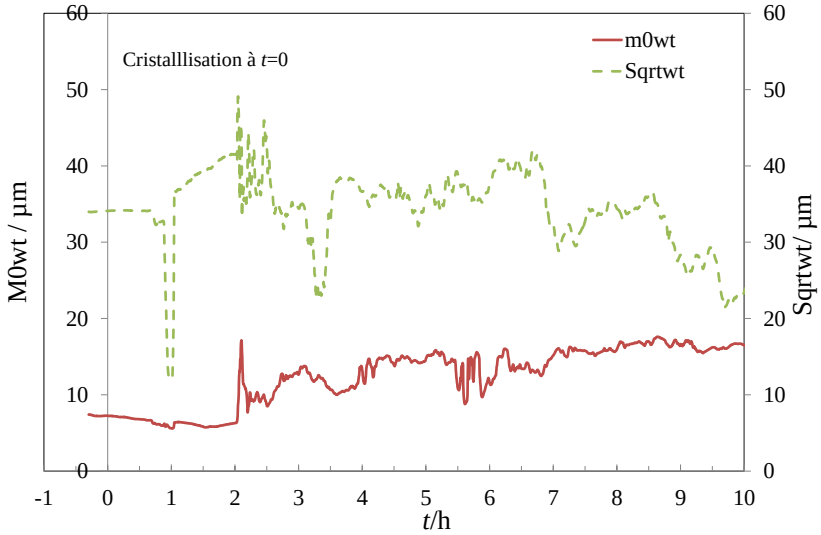
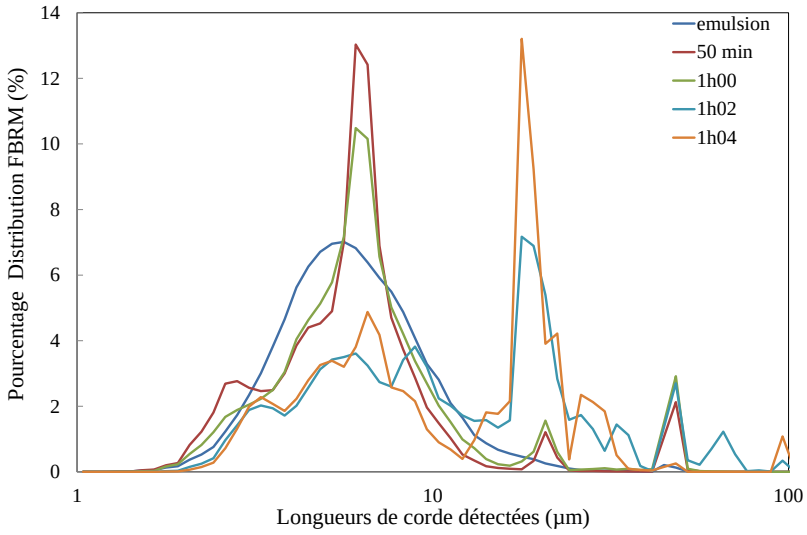


Figure VI.38 Essai 10 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre (mean No wt) et en surface (mean No sqrt) en fonction du temps *t*

Sur la Figure VI.38 et la Figure VI.39, la CLD commence à se modifier au bout d'une heure de cristallisation : en effet, la forte exothermie initiale a « ralenti » l'intensité du processus de cristallisation qui a reconsommé du gaz au bout d'une heure de cristallisation lorsque la température a diminué de nouveau (IV.2.3.3). C'est pourquoi la modification du milieu de la cristallisation n'est clairement visible qu'au bout d'une heure sur les CLD.



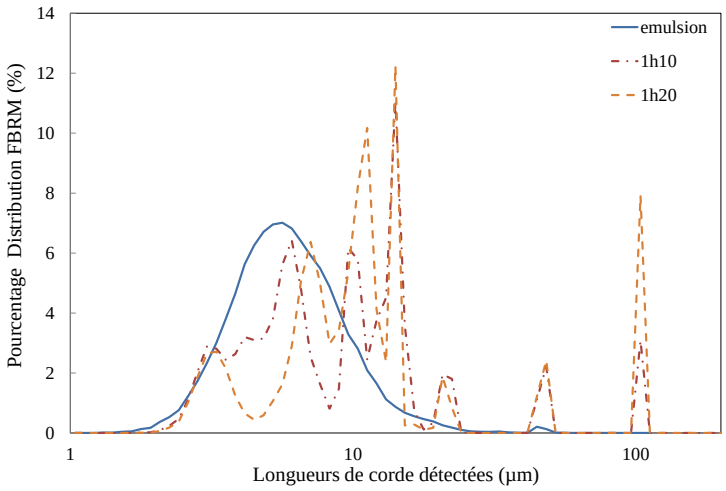


Figure VI.39 Essai 10 : CLD à différents temps *t*

La CLD et la PSD de l'émulsion sont présentées sur la Figure VI.40.

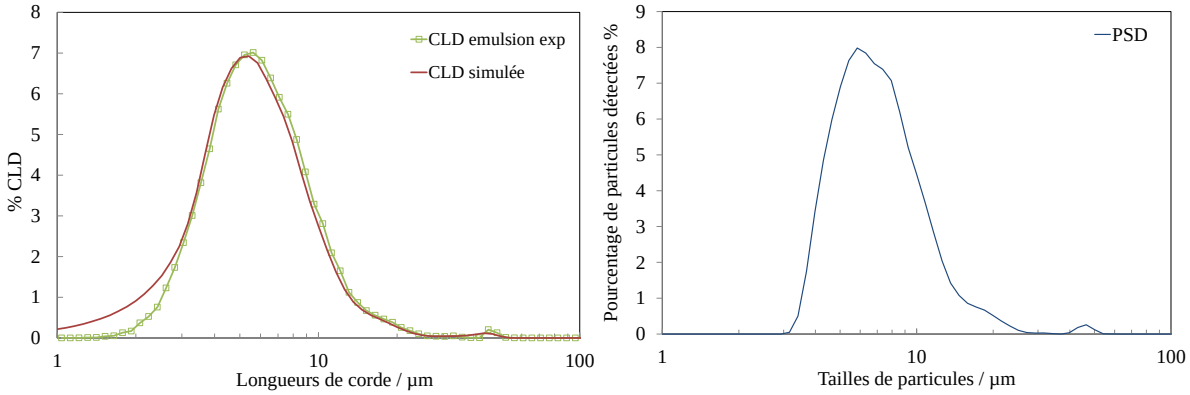


Figure VI.40 Essai 10 : CLD simulée, CLD expérimentale, PSD de l'émulsion

Les CLD simulées sont comparées aux CLD expérimentales de la cristallisation (Figure VI.41)

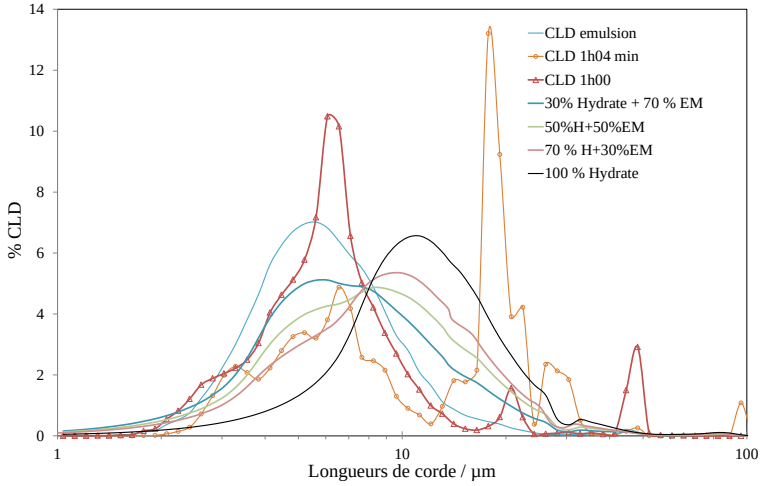


Figure VI.41 Essai 10 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales

Il n'a pas de correspondance visible entre les CLD simulées et les CLD expérimentales.

VI.8.11. Essai 11

La courbe de cristallisation de l'essai 11 est présentée sur la Figure VI.42.

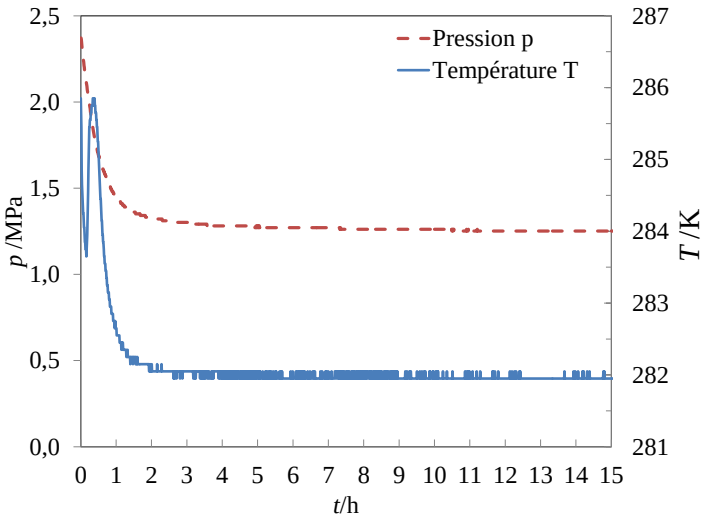


Figure VI.42 Courbe de cristallisation de l'essai 11
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=3,65 %, taux en Tween80® =0,998 %, N=500 tr.min^{-1}

- la sonde FBRM s'est arrêtée de façon inexpliquée en début d'essai. La CLD de l'émulsion est donc inconnue et ne peut être comparée à celle de la cristallisation.

VI.8.12. Essai 12

La courbe de cristallisation de l'essai 12 est présentée sur la Figure VI.43

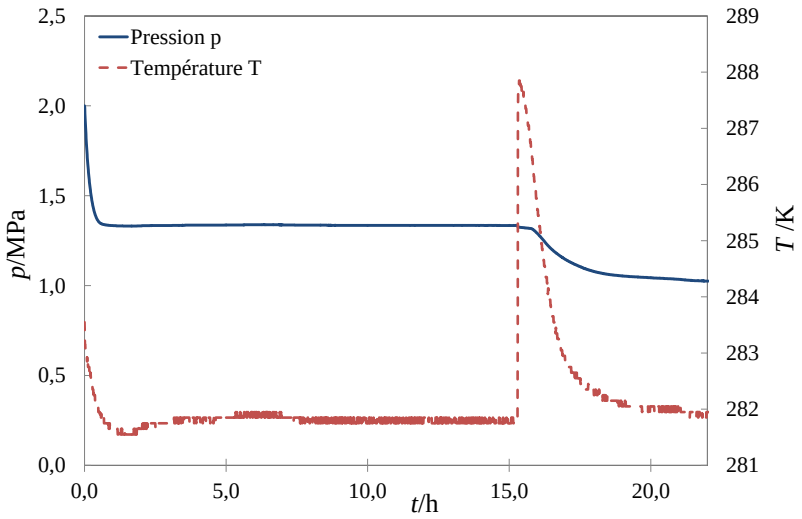


Figure VI.43 Courbe de cristallisation de l'essai 12.
Emulsion CP/eau, $w_{CP,0}^{EM}$=3,22 %, taux en Tween80® =1,03 %, N=600 tr.min^{-1}

L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface au cours du temps est illustrée sur la Figure VI.44. L'évolution de la CLD au cours du temps est donnée sur la Figure VI.45.

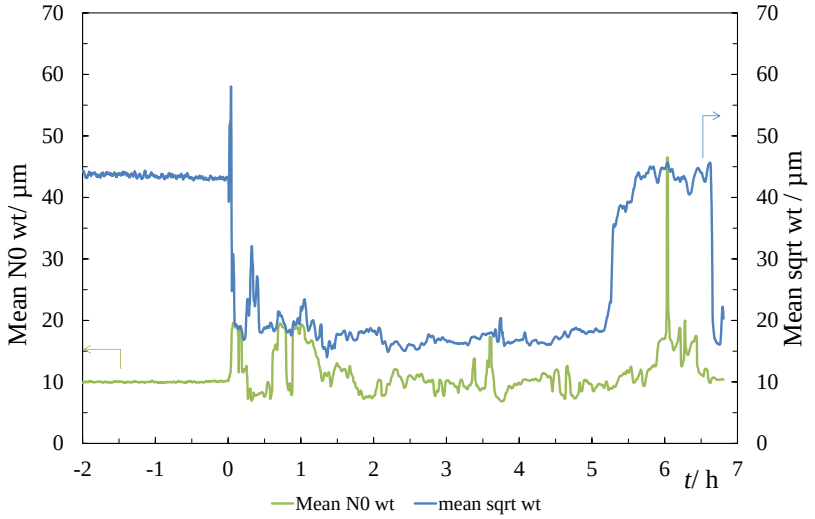


Figure VI.44 Essai 12 : Evolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface au cours du temps (à t= 0 cristallisation)

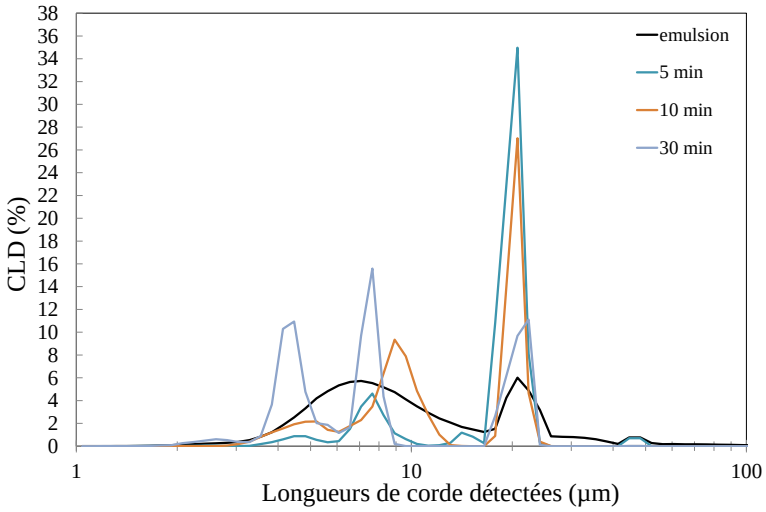


Figure VI.45 Essai 12 : CLDs au cours du temps *t*

La CLD et la PSD de l'émulsion sont présentées sur la Figure VI.46.

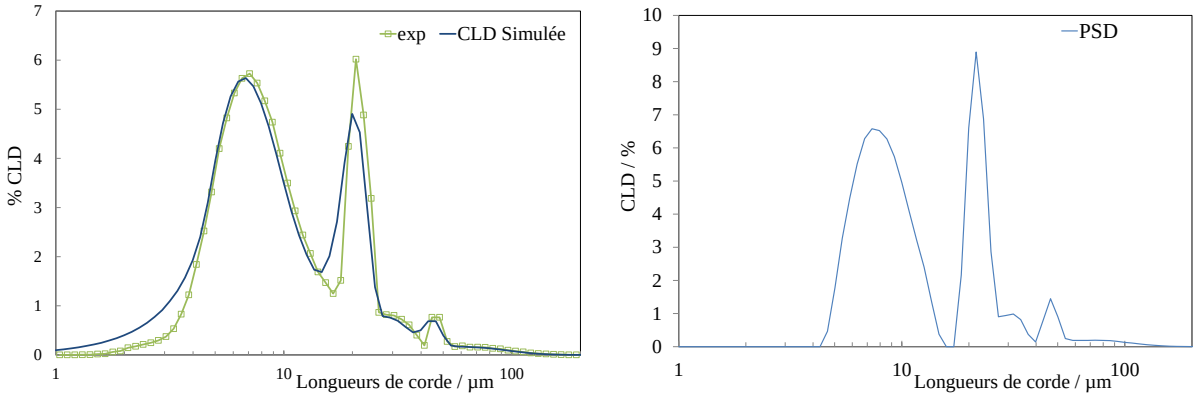


Figure VI.46 Essai 12 : CLD simulée, CLD expérimentale, PSD de l'émulsion

Les CLD simulées sont comparées aux CLD expérimentales de la cristallisation (Figure VI.47).

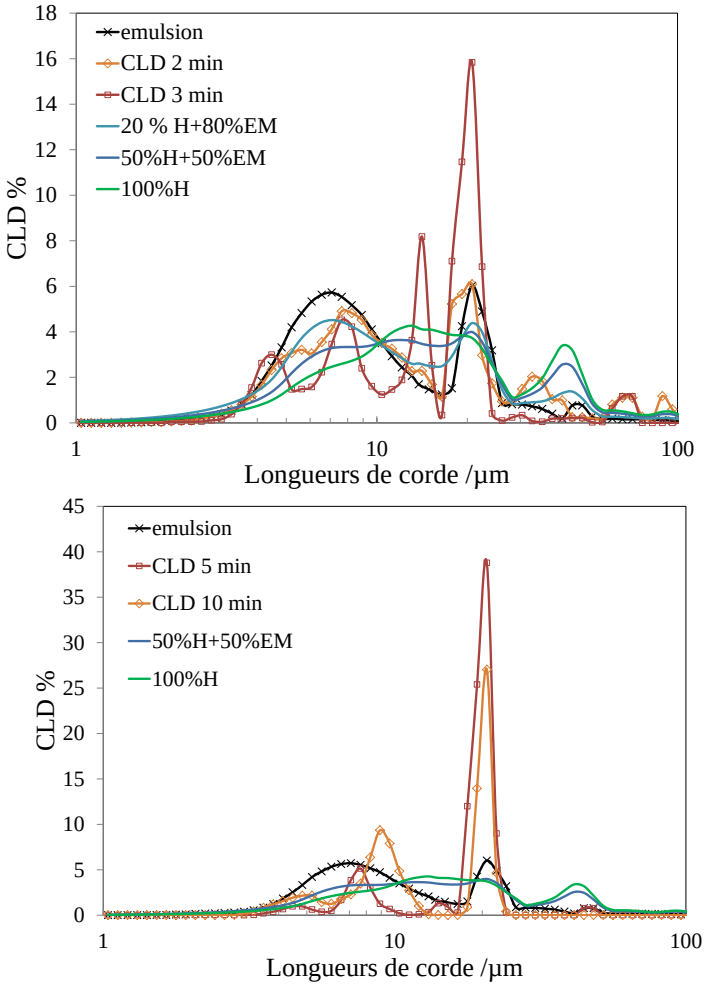


Figure VI.47 Essai 12 : Comparaison des CLDs simulées et des CLDs expérimentales

Il existe de bonnes correspondances entre les pics pour t<4 min. Puis, l'intensité des pics de la CLD expérimentale n'est pas retrouvée dans la CLD simulée : il existe des hydrates en grande quantité à 20 µm qui peuvent être des agglomérats, des particules qui ont subies une attrition, ou

des gouttes de CP converties. La CLD simulée de l'émulsion convertie à X % en hydrate ne représente plus le système.

VI.8.13. Essai 13

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure IV.21. L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface est illustrée sur la Figure V.28. L'évolution de la CLD au cours du temps est donnée sur la Figure V.31 et la Figure V.39.

VI.8.14. Essai 14

La courbe de cristallisation est présentée sur la Figure IV.22. L'évolution de la longueur de corde moyenne pondérée en nombre et en surface est illustrée sur la Figure V.13. L'évolution de la CLD au cours du temps est donnée sur la Figure V.15 et la Figure V.23.

VI.9. Cristallisation simultanée des hydrates de CO_2 et des hydrates mixtes de CP + CO_2

Les courbes de cristallisation et de dissociation des essais 1, 2, 4, 6 sont présentées sur la Figure IV.26, la Figure IV.27, la Figure IV.28 et la Figure IV.25. Les courbes de cristallisation des essais 3, 5 et 7 sont présentées ci-dessous.

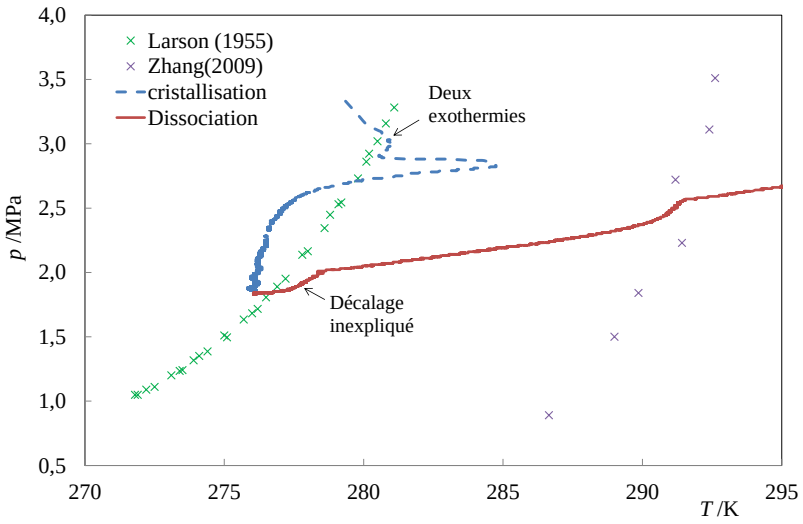


Figure VI.48 Essai 3 : Courbes de cristallisation et de dissociation

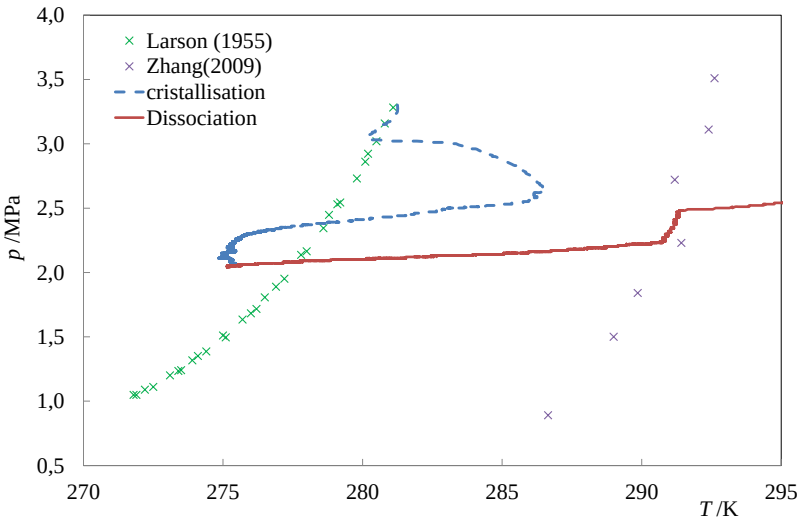


Figure VI.49 Essai 5 : Courbes de cristallisation et de dissociation

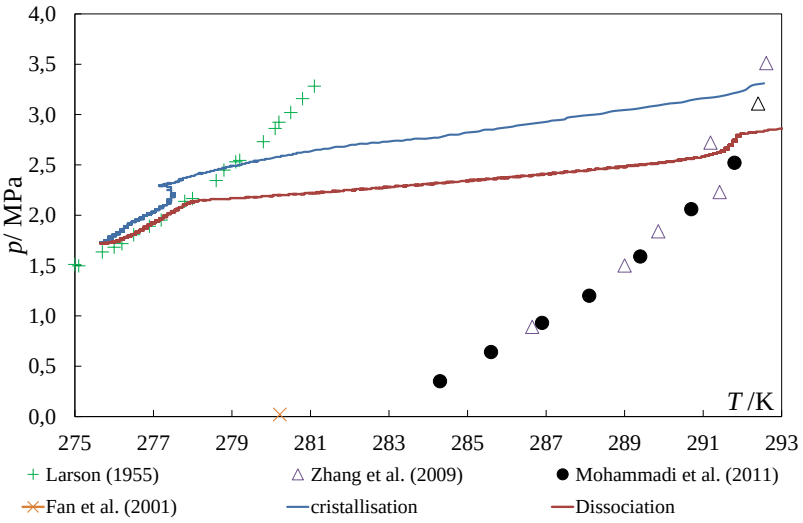


Figure VI.50 Essai 7 : Courbes de cristallisation et de dissociation

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2014 EMSE 0736

Aurélie GALFRE

CARBON DIOXIDE CAPTURE BY CLATHRATE HYDRATE CRYSTALLISATION IN PRESENCE OF CYCLOPENTANE: KINETICS AND THERMODYNAMICS STUDY

Speciality: Chemical engineering

Keywords: CO_2 capture, nitrogen, clathrate hydrate, cyclopentane, crystallization, thermodynamics, kinetics.

Abstract:

CO_2 separation and capture by clathrate hydrate crystallization is a non-conventional way of trapping and storing gas molecules from flue gases. Clathrates hydrates are non-stoichiometric ice-like crystalline solids consisting of a combination of water molecules and suitable guest molecules. Mixed hydrates of cyclopentane (CP) + gas have been studied in one national project (FUI ACACIA) and a European program (iCAP). Cyclopentane is an organic additive which forms mixed hydrates of CP + CO_2 + N_2 at low pressure and moderate temperature. The equilibrium pressure is decreasing up to 97 % (relative to the equilibrium pressure without cyclopentane). CO_2 selectivity in hydrates is enhanced and gas storage capacity approaches a roughly constant value of 40 m^3gas (STP) /m^3hydrate.

Crystallization of CP + CO_2 mixed hydrates seems limited by gas diffusion through the gas / liquid interface, which gets in the way of the determination of the intrinsic kinetic constants of crystallization. Experimental studies have also been investigated in presence of a Focused Beam Reflectance Measurements (FBRM) probe in stable emulsion of CP in water. FBRM probe can successfully identify hydrate nucleation. The sharp change in the mean chord length and the spread of Chord Length Distribution (CLD) are related to the progressive disappearance of the CP droplets in favor of the CP + CO_2 mixed hydrates formation. The change in the mean chord length distribution is not only related to the agglomeration phenomenon of the particles but also to the occurrence of the shrinking core crystallization of the CP droplets.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2014 EMSE 0736

Aurélie GALFRE

CAPTAGE DU CO_2 PAR CRISTALLISATION DE CLATHRATE HYDRATE EN PRESENCE DE CYCLOPENTANE : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : captage du CO_2, azote, clathrate hydrate, cyclopentane, thermodynamique, cinétique, cristallisation.

Résumé :

Le CO_2 est capté par formation de clathrates hydrates sous l'action d'un promoteur de cristallisation thermodynamique. Les clathrates hydrates sont des composés d'inclusion non stœchiométriques formés de molécules d'eau organisées en réseau de cavités piégeant des molécules de gaz. Ce procédé de captage consiste à piéger de façon sélective le dioxyde de carbone dans les cavités des clathrates hydrates et à le séparer ainsi des autres gaz. Les hydrates mixtes de cyclopentane (CP) + gaz ont été étudiés dans le cadre du projet FUI ACACIA et du projet européen ICAP. Les premières expériences se sont focalisées sur l'étude des équilibres quadri phasiques (gaz CO_2/N_2, eau liquide, cyclopentane liquide et hydrate). Le cyclopentane est un promoteur thermodynamique qui forme des hydrates mixtes de $CO_2 + N_2 +$ CP à basse pression et température modérée. La pression d'équilibre des hydrates mixtes est réduite jusqu'à 97% par rapport à la pression d'équilibre initiale des hydrates de gaz. La sélectivité de captage du CO_2 dans les hydrates mixtes est augmentée et le volume de gaz stocké est de 40 m^3gaz/m^3hydrate. Une seconde étude expérimentale, conduite en présence d'une sonde FBRM (Focused Beam Reflectance Measurements) et d'une émulsion stable directe de CP/eau, a montré que la cinétique de cristallisation des hydrates mixtes de CP + CO_2 est limitée par la diffusion du gaz à l'interface gaz/liquide. La sonde FBRM permet de détecter parfaitement l'apparition de la nucléation. Le changement de profil de la distribution en longueurs de corde (CLD) est non seulement lié à l'apparition des mécanismes de cristallisation (dont l'agglomération) mais aussi à la disparition des gouttes de CP au profit des hydrates qui cristallisent par un mécanisme à cœur rétrécissant.